# 2020年3月17日(火)

## A1会場(燃料)

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

### 【燃料電池の展開ー材料からシステムまで（ AFC、PEFC(アルカリ膜型、 DMFC等を含む)、 PAFC）】 セッション1（一般講演）

09:00 ～ 10:00 A1会場(燃料) (2311)

[1A01(一般講演)] Highly Active PtCo/C Catalysts for Hydrogen Evolution in Polymer Electrolyte Water Electrolysis

○史 国玉[1]、宮本 佑樹[2]、Tryk Donald A.[1]、矢野 啓[1]、内田 裕之[1,2]（1. 山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター、2. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター）

09:00 ～ 09:15

[1A02(一般講演)] Pt/Cを用いた CO−−$_2$電解還元における電極触媒表面再活性化の検討

○山中 翔太[1]、松田 翔風[1]、梅田 実[1]（1. 長岡技術科学大学大学院）

09:15 ～ 09:30

[1A03(一般講演)] Pt触媒を有する固体高分子形セルを用いた $H_2$-$CO_2$燃料電池中の $CH_4$連続生成

○吉田 祐太[1]、松田 翔風[1]、梅田 実[1]（1. 長岡技術科学大学）

09:30 ～ 09:45

[1A04(一般講演)] 水電解／炭酸ガス水素化連携システムにおける低温サバチエ反応器のマルチフィジクスモデリング

曽根 理嗣[1]、中島 裕典[3]、○オマール メンドサ[1]、島 明日香[1]、井上 光浩[2]、阿部 孝之[2]、松本 広重[3]（1. 宇宙航空研究開発機構、2. 富山大学、3. 九州大学）

09:45 ～ 10:00

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

### セッション2（一般講演）

10:15 ～ 11:00 A1会場(燃料) (2311)

[1A05(一般講演)] Crベース膜の腐食特性に及ぼす反応性スパッタリング条件の検討

○星野 太一[1]、山田 さくらこ[1]、李 鳴[1]、白仁田 沙代子[1]、相馬 憲一[1]、梅田 実[1]（1. 長岡技術科学大学）

10:15 ～ 10:30

[1A06(一般講演)] 含窒素官能基修飾カーボン担体のPEFCカソード触媒への適用

○待鳥 晃司[1]、松岡 美紀[2]、衣本 太郎[2]、中澤 太一[3]（1. 大分大院、2. 大分大理工、3. 日産化学株式会社）

10:30 ～ 10:45

[1A07(一般講演)] イオンビーム照射により欠陥導入した炭素担体上の Ptナノ粒子触媒の酸素雰囲気下XAFS測定

○岡崎 宏之[1]、出崎 亮[1]、越川 博[1]、松村 大樹[2]、山本 春也[1]、前川 康成[1]、八巻 徹也[1]（1. 量子科学技術研究開発機構、2. 日本原子力研究開発機構）

10:45 ～ 11:00

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

### セッション3（一般講演）

11:00 ～ 12:00 A1会場(燃料) (2311)

[1A08(一般講演)] 多孔金属担体を用いた固体高分子形燃料電池の研究

○池原 哲平[1]、安武 昌浩[2]、野田 志云[3]、松田 潤子[3,4]、西原 正通[4,5]、林 灯[1,2,3,4,5,6]、佐々木 一成[1,2,3,4,5,6]（1. 九州大学 工学部機械航空工学科、2. 九州大学 工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学 水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学 次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学 持続的共進化地域創成拠点、6. 九州大学 エネルギー研究教育機構）

11:00 ～ 11:15

[1A09(一般講演)] メソ孔を主体とした多孔質炭素の固体高分子形燃料電池触媒担体への適用

○飯島 孝[1]、小村 智子[1]、日吉 正孝[1]（1. 日本製鉄株式会社）

11:15 ～ 11:30

[1A10(一般講演)] 反応力場分子動力学法に基づく固体高分子形燃料電池カソード中における Pt担持多孔質炭素の劣化シミュレーション

○小野寺 建人[1]、王 楊[2]、宮崎 成正[1]、大谷 優介[1]、尾澤 伸樹[1]、久保 百司[1]（1. 東北大学　金属材料研究所、2. 東北大学大学院　工学研究科機械知能創成専攻）

11:30 ～ 11:45

[1A11(一般講演)] 同一視野 SAXS-XAS測定を用いた白金合金触媒の粒子形態・化学状態評価手法の開発

○渡辺 剛[1]、川本 鉄平[2]、Chinapong Pondchanok[2]、平岡 裕治[1]、広沢 一郎[1]、犬飼

©公益社団法人 電気化学会

潤治[2]（1. (財) 高輝度光科学研究センター、2. 山梨大学）
11:45 ～ 12:00

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

## セッション4（一般講演）

13:00 ～ 14:00 A1会場(燃料) (2311)

[1A12(一般講演)] $PtPd_xCo_y$電極の酸素還元反応に対するメラミン修飾の効果
○鳥畑 真周[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1]（1. 千葉大学）
13:00 ～ 13:15

[1A13(一般講演)] Pt– Ni合金ナノ構造体の電極触媒活性に及ぼす担体の効果
○中干場 亮太[1]、李 天馳[1]、庄 宇[1]、井口 誼美[1]、阿部 大輝[1]、加藤 優[1]、八木 一三[1]（1. 北海道大学）
13:15 ～ 13:30

[1A14(一般講演)] 2核有機金属錯体を用いた燃料電池用低白金量酸素極触媒の耐久性評価
○岡田 達弘[1]、小野 千里[1]（1. (株)つくば燃料電池研究所）
13:30 ～ 13:45

[1A15(一般講演)] メラミン誘導体を用いた白金触媒の酸素還元活性と耐久性の向上
○朝日 将史[1]、山崎 眞一[1]、田口 昇[1]、五百蔵 勉[1]（1. 産業技術総合研究所）
13:45 ～ 14:00

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

## セッション5（一般講演）

14:00 ～ 14:45 A1会場(燃料) (2311)

[1A16(一般講演)] ホットプレス一体型燃料電池試験装置の性能評価
○岡田 達弘[1]（1. (株)つくば燃料電池研究所）
14:00 ～ 14:15

[1A17(一般講演)] 還元性酸化チタンナノワイヤーの合成と酸性溶液中における酸素還元活性
○才田 隆広[1]、藤原 拓海[1]、増山 美優[1]、丸山 隆浩[1]（1. 名城大学）
14:15 ～ 14:30

[1A18(一般講演)] 四級アンモニウムカチオンによる$Pt_3Co$単結晶電極の酸素還元活性の変化とその要因の解明
○大島 立寛[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1]（1. 千葉大院工）
14:30 ～ 14:45

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

## セッション6（一般講演）

14:45 ～ 15:30 A1会場(燃料) (2311)

[1A19(一般講演)] 白金合金ナノワイヤーの酸素還元活性と構造変化
○加藤 優[1]、李 天馳[1]、井口 誼美[1]、庄 宇[1]、八木 一三[1]（1. 北海道大学）
14:45 ～ 15:00

[1A20(一般講演)] 直接置換法で合成した Pt/Pd/Cコアシェル触媒の電気化学特性と耐久性
○大門 英夫[1]、長谷川 佑哉[1]、宮崎 俊哉[1]、西尾 渉[1]、土井 貴之[1]、稲葉 稔[1]（1. 同志社大学）
15:00 ～ 15:15

[1A21(一般講演)] Clフリー白金前駆体を用いた Pt/Pd/Cコアシェル触媒の合成
○佐藤 優美[1]、大門 英夫[1]、土井 貴之[1]、稲葉 稔[1]（1. 同志社大学）
15:15 ～ 15:30

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

## セッション7（学生講演）

15:30 ～ 16:30 A1会場(燃料) (2311)

[1A22(学生講演)] 酸素還元活性に対するカーボンナノチューブへの銅–鉄共ドーピング効果
○藤林 那月[1]、松原 直啓[1]、加藤 優[1]、保田 諭[2]、八木 一三[1]（1. 北海道大学、2. 日本原子力研究開発機構）
15:30 ～ 15:45

[1A23(学生講演)] Pt-Ni Alloy Nanoparticle-Supported MWCNT Electrocatalysts Prepared by One-Pot Pyrolytic Method in Ionic Liquids with Different Ni Precursors
○姚 宇[1]、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1]（1. 大阪大学）
15:45 ～ 16:00

[1A24(学生講演)] PEFC用白金担持マリモカーボン触媒の調製における白金源と還元剤の影響
○桂 佑依[1]、江口 美佳[1]、郡司 浩之[1]、加藤 友人[2]、渡邊 秀人[2]、下村 周一[3]、安藤 寿浩[3]、蒲生西谷 美香[4]（1. 茨城大学、2. 小島化学薬品株式会社、3. 物質・材料研究機構、4. 東洋大学）
16:00 ～ 16:15

[1A25(学生講演)] ORR活性の向上のための金属酸化物担持体

©公益社団法人 電気化学会

と Ptナノ粒子の電子的な相互作用による Pt *d*-バンドセンターのコントロール

○安藤 風馬[1]、郡司 貴雄[1]、大坂 武男[1]、松本 太[1] （1. 神奈川大学）

16:15 ～ 16:30

---

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

## セッション8（学生講演）

16:30 ～ 17:30 A1会場(燃料) (2311)

---

[1A26(学生講演)] スズ酸化物モデル担体上白金の構造と酸素還元反応特性

○千田 祥大[1]、濱田 里久[2]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 東北大学工学部材料科学総合学科）

16:30 ～ 16:45

[1A27(学生講演)] タンタル酸化物ナノシートを利用したグラフェン担持 Ptカソード触媒の高耐久化

○鈴木 智博[1]、竹中 壮[1,2] （1. 同志社大学、2. 京大触媒電池）

16:45 ～ 17:00

[1A28(学生講演)] 層状複水酸化物固体電解質のイオン伝導度に対する金属カチオン種の影響

○谷口 雄介[1]、山田 裕久[1]、森下 華寿美[1]、前田 和樹[2]、酒井 智香子[1]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 共栄社化学(株)）

17:00 ～ 17:15

[1A29(学生講演)] 無機固体酸 CHS-WSiAを適用したリン酸ドープ型中温無加湿 PEFCの挙動解析と特性評価

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

17:15 ～ 17:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## A2会場(分子/分子/電子材料)

S2.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/学生講演）

10:00 ～ 11:00 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

[1B01(学生講演)] Pd電極によるキトサンゲルの電気化学的体積制御

○榎本 秀幸[1]、安井 孝志[1]、高田 主岳[1]（1. 名古屋工業大学大学院）

10:00 ～ 10:15

[1B02(学生講演)] ボロンドープダイヤモンド電極を用いためっき浴中の有機添加剤の分析に関する研究

○大貫 孝浩[1]、吉原 佐知雄[1]（1. 宇都宮大学）

10:15 ～ 10:30

[1B03(一般講演)] θ型キャピラリを用いたナノ白金/SICMデュアルプローブによる距離制御SECM測定

○山田 弘[1]、南 駿[1]、安永 健治[1]、山中 信敬[1]（1. 防衛大学校）

10:30 ～ 10:45

[1B04(一般講演)] ラット好塩基球様 RBL-2H3から遊離されたヒスタミンの電気化学モニタリング

○小森 喜久夫[1,2]、小松 唯人[2]、酒井 康行[2]（1. 近畿大学、2. 東京大学）

10:45 ～ 11:00

S2.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（学生講演）

11:00 ～ 12:00 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

[1B05(学生講演)] 金属有機構造体薄膜の電解析出を利用したコバルトドープ酸化亜鉛薄膜の作製

○中村 天彰[1]、工藤 華[1]、津田 勇希[1]、吉田 司[1]（1. 山形大学）

11:00 ～ 11:15

[1B06(学生講演)] 溶液中とヒドロゲル中におけるビオロゲンの表面増強 Raman散乱分光測定とキャラクタリゼーション

○王 博[1]、daFonseca Bruno[2]、Brolo Alexandre[2]、相樂 隆正[1]（1. 長崎大院工、2. ビクトリア大学）

11:15 ～ 11:30

[1B07(学生講演)] バーネサイト型層状二酸化マンガンの酸素欠陥操作による酸素/塩素発生選択性の制御

○村上 愛[1]、岡田 拓弥[1]、清水 智仁[1]、阿部 光[2]、若林 徹[2]、中山 雅晴[1,3]（1. 山口大院創成科学、2. ナカボーテック、3. ブルーエナジーセンター）

11:30 ～ 11:45

[1B08(学生講演)] スピネル型電極触媒の酸素生成反応活性とin situ XASによる構造評価

○小手川 福笑[1]、桑 雅子[1]、原田 雅史[1]（1. 奈良女子大学　生活環境学部）

11:45 ～ 12:00

S2.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）

13:00 ～ 14:00 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

[1B09(一般講演)] チオシアン酸銅（Ⅰ）／スチルバゾリウム色素ハイブリッド薄膜の電気化学的自己組織化機構

○鈴木 透[1]、津田 勇希[1]、中村 天彰[1]、宇田 恭太[1]、山門 陵平[1]、岡田 修司[1]、吉田 司[1]（1. 山形大学）

13:00 ～ 13:15

[1B10(一般講演)] ビオロゲンの機能性反応系の開拓

○相樂 隆正[1]、綾部 達也[1]、養父 龍介[1]、川野 有柚[1]、Bun Chan[1]（1. 長崎大院工）

13:15 ～ 13:30

[1B11(一般講演)] 吸着レドックス種の CV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）

13:30 ～ 13:45

[1B12(一般講演)] Pt/C触媒表面の分子修飾による電極触媒活性への影響

○村松 舜[1]、庄 宇[1]、加藤 優[1]、八木 一三[1]（1. 北海道大学）

13:45 ～ 14:00

S2.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）

14:00 ～ 15:00 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

[1B13(一般講演)] アントラキノン重縮合ポリマー修飾ナノカーボンの電気二重層キャパシタへの展開

○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）

14:00 ～ 14:15

[1B14(一般講演)] グラファイト電極上における銀の電析および溶解挙動

©公益社団法人 電気化学会

○北村 房男[1]、坂本 紘一[1]、岡島 武義[1] （1. 東京工業大学）

14:15 ～ 14:30

[1B15(一般講演)] パルス電解による $CO_2$還元の生成物選択性

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

14:30 ～ 14:45

[1B16(一般講演)] 電気化学的 CO2還元反応のための Pd系合金触媒の合成と添加元素種と反応の選択性の検討

○郡司 貴雄[1]、落合 弘也[1]、大平 貴裕[1]、松本 太[1] （1. 神奈川大学）

14:45 ～ 15:00

---

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

## セッション5（一般講演/学生講演）

15:00 ～ 16:00 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

---

[1B17(一般講演)] $Cu(OH)_2$/Cu電極における $CO_2$電気化学還元メカニズム

○飯島 剛[1,2]、猪股 智彦[2]、増田 秀樹[2] （1. 株式会社デンソー、2. 名古屋工業大学）

15:00 ～ 15:15

[1B18(一般講演)] 表面改質した Sn電極による低電位での $CO_2$還元

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

15:15 ～ 15:30

[1B19(学生講演)] シトシンの熱重合により合成した高分子触媒の二酸化炭素還元活性評価

○川口 楓[1]、西澤 菜々美[1]、吉田 司[2]、城石 英伸[1] （1. 東京工業高等専門学校、2. 山形大学）

15:30 ～ 15:45

[1B20(学生講演)] Synthesis of poly-neutral red and its electrocatalytic property towards $CO_2$ reduction reaction

○黄 鑫[1]、Harada Yuya[1]、Nishiumi Nobuyuki[1]、Coskun Halime[2]、Aljabour Aziz[2]、Stadler Philipp[2]、Yoshida Tsukasa[1] （1. 山形大学、2. ヨハネスケプラー大学リンツ）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## A3会場(光)

S3.光電気化学とエネルギーの変換

【光電気化学とエネルギーの変換】

### セッション1（一般講演/学生講演）

09:45 ～ 10:30 A3会場(光) (2321)

[1C01(一般講演)] プラズモン誘起電荷分離における正孔放出とキラルナノ構造作製への応用

○立間 徹[1]、西 弘泰[1]、石田 拓也[1]（1. 東京大学）

09:45 ～ 10:00

[1C02(学生講演)] 同位体存在下における可視光励起プラズモニック水素発生系の反応特異性

○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

[1C03(学生講演)] 異種金属ナノ粒子間のプラズモンカップリングを利用した光誘起電荷分離

○青木 千佳[1]、石田 拓也[1]、立間 徹[1]（1. 東京大学）

10:15 ～ 10:30

S3.光電気化学とエネルギーの変換

### セッション2（一般講演）

10:30 ～ 11:15 A3会場(光) (2321)

[1C04(一般講演)] 金属ナノ粒子／ p型半導体界面での新型プラズモン誘起電荷分離を利用した全固体光電変換セルの開発

○髙橋 幸奈[1,2]、村山 太郎[1]、中野 友里花[1]、山田 淳[1,3]（1. 九州大学、2. JSTさきがけ、3. 現所属：(公財)九州先端科学技術研究所）

10:30 ～ 10:45

[1C05(一般講演)] 透明電極および金属電極に担持した金属ナノ粒子における場所選択的光酸化還元反応

○西 弘泰[1]、立間 徹[1]（1. 東京大学）

10:45 ～ 11:00

[1C06(一般講演)] ポーラスアルミナにもとづいた極微同軸ナノケーブルの形成と光化学反応場への応用

○近藤 敏彰[1]、一ノ瀬 玲皇[2]、黒沢 みずき[2]、柳下 崇[2]、益田 秀樹[2]（1. 愛知工科大学、2. 首都大環境応用）

11:00 ～ 11:15

S3.光電気化学とエネルギーの変換

### セッション3（一般講演/学生講演）

11:15 ～ 12:00 A3会場(光) (2321)

[1C07(学生講演)] コアシェル構造をもつ Ag-In-Ga-S量子ドットの作製と水素発生反応の光触媒活性

○森 達哉[1]、亀山 達矢[1]、植松 太郎[2]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1]（1. 名古屋大学、2. 大阪大学）

11:15 ～ 11:30

[1C08(一般講演)] イオン液体／金属スパッタリング法による酸化モリブデンナノ粒子の合成と光電気化学特性

○秋吉 一孝[1,2]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[3]、鳥本 司[1,2]（1. 名大院工、2. 名大VBL、3. 阪大院工）

11:30 ～ 11:45

[1C09(学生講演)] 八面体 Auコアー Ag-Pt合金シェルからなる中空ナノ粒子電極触媒の作製と光照射による活性向上

○坂部 直人[1]、菅田 諒[1]、亀山 達矢[1,2]、鳥本 司[1]（1. 名大院工、2. さきがけ）

11:45 ～ 12:00

S3.光電気化学とエネルギーの変換

### セッション4（一般講演/学生講演）

13:30 ～ 14:30 A3会場(光) (2321)

[1C10(一般講演)] 電子トラップ密度分析解析にもとづく光触媒材料の設計と構造評価

○大谷 文章[1]、高島 舞[1]（1. 北海道大学）

13:30 ～ 13:45

[1C11(学生講演)] 多層被覆 CdSナノロッドによる水の可視光電解酸化

○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）

13:45 ～ 14:00

[1C12(一般講演)] 透明絶縁基板上に成膜した高性能 $Ta_3N_5$光電極による酸素生成

○東 智弘[1]、西山 洋[1]、佐々木 豊[1]、片山 正士[1]、嶺岸 耕[1]、山田 太郎[1]、堂免 一成[1,2]（1. 東京大学、2. 信州大学）

14:00 ～ 14:15

[1C13(一般講演)] 圧力可変高温電気化学系の構築および酸素発生触媒開発への適用

○大坪 由貴[1]、山口 晃[1]、北台 紀夫[3]、中村 龍平[2,1]、宮内 雅浩[1]（1. 東京工業大学、2. 理化学研究所、3. 海洋研究開発機構）

14:15 ～ 14:30

S3.光電気化学とエネルギーの変換

### セッション5（一般講演/学生講演）

©公益社団法人 電気化学会

14:30 ～ 15:30 A3会場(光) (2321)

[1C14(一般講演)] 酸化チタンがコートされた $CaFe_2O_4$電極の作製と光電気化学的水分解

○伊田 進太郎[1]、粟屋 恵介[1]、鯉沼 陸央[1] （1. 熊本大学）

14:30 ～ 14:45

[1C15(学生講演)] 固体窒素源 $LiNH_2$を用いる InN微粒子の合成と光電気化学的評価

○濱島 光司[1]、萬関 一広[1]、杉浦 隆[1] （1. 岐阜大学）

14:45 ～ 15:00

[1C16(一般講演)] シリコンの金属援用エッチングにより形成される多孔質構造の決定因子

○古川 恭平[1]、岩本 圭史[1]、島田 祐暉[1]、松本 歩[1]、八重 真治[1] （1. 兵庫県立大学）

15:00 ～ 15:15

[1C17(一般講演)] ピレンのミリ秒時間分解電気化学発光スペクトル：エキシマー発光の速度論的解析

○石松 亮一[1]、中野 幸二[1] （1. 九州大学）

15:15 ～ 15:30

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション6（一般講演）

15:30 ～ 16:15 A3会場(光) (2321)

[1C18(一般講演)] n-Si/Ge系増感型熱利用発電における フェルミ準位と出力の相関

○松下 祥子[1]、稲川 ゆり[1]、関谷 颯人[1]、池田 拓未[1]、木幡 晴輝[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1] （1. 東京工業大学）

15:30 ～ 15:45

[1C19(一般講演)] Ge増感型熱利用電池の発電特性における電解液濃度依存性

Electrolyte concentration dependence on discharging time of Ge sensitized thermal cell

○関谷 颯人[1]、池田 拓未[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、松下 祥子[1] （1. 東京工業大学大学院 ）

15:45 ～ 16:00

[1C20(一般講演)] Ge増感型熱利用電池の電池特性における電極間距離依存性

○木幡 春輝[1]、池田 拓未[1]、関谷 颯人[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、松下 祥子[1] （1. 東京工業大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

## 2020年3月17日(火)

## A4会場(燃料/電解/電解)

S9-2.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

### 【燃料電池の展開ー材料からシステムまで（ SOFC(SOEC含む)、 MCFC、その他）】

### セッション1（一般講演）

13:00 ～ 14:00 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

[1D01(一般講演)] Ni-Co高分散 SDC水素極のSOEC/SOFC可逆交互運転における耐久性

○西野 華子[1]、柿沼 克良[1]、内田 裕之[1] （1. 山梨大学）

13:00 ～ 13:15

[1D02(一般講演)] 固体酸化物形燃料電池の可逆作動性に関する研究

○夏越 克哉[1]、二村 聖太郎[2]、宮良 健吾[3]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[3,4]、谷口 俊輔[3,4]、佐々木 一成[1,2,3,4,5,6] （1. 九州大学工学部機械航空工学科、2. 九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学持続的共進化地域創成拠点、6. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）

13:15 ～ 13:30

[1D03(一般講演)] Ni合金アノードを用いた SOFCの電気化学特性

○松本 滉平[1]、石橋 悠佑[2]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[3,4]、谷口 俊輔[3,4]、佐々木 一成[1,2,3,4,5,6] （1. 九州大学工学部機械航空工学科、2. 九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学持続的共進化地域創成拠点、6. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）

13:30 ～ 13:45

[1D04(一般講演)] 高燃料利用率下における固体酸化物形燃料電池の劣化挙動

○藤永 智己[1]、室山 広樹[1]、松井 敏明[1]、江口 浩一[1] （1. 京都大学大学院工学研究科）

13:45 ～ 14:00

S9-2.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

### セッション2（一般講演）

14:00 ～ 15:00 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

[1D05(一般講演)] The influence of bias on the poisoning mechanism of chromium on LSCF in the intermediate-temperature range

○劉 淑生[1]、Develos-Bagarinao Katherine[1]、Budiman Riyan[1]、石山 智大[1]、岸本 治夫[1]、山地 克彦[1]、堀田 照久[1]、横川 晴美[2] （1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所、2. 東京大学）

14:00 ～ 14:15

[1D06(一般講演)] SOFC空気極の中低温作動時における電極反応機構

○波瓦 陽之[1]、川田 達也[1]、八代 圭司[1] （1. 東北大学環境科学研究科先進社会環境学専攻）

14:15 ～ 14:30

[1D07(一般講演)] Multilayer Inverse Tape Casting of 50 mm × 50 mm Cathode-supported thin-film Protonic Electrolysis cells

○クワティ レオナルド[1]、まりや いわのわ[2]、ウェンデリン デイバート[2]、ウィルヘルム ミューレンバーグ[2]、達己 石原[1]、広重 松本[1] （1. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所(I²CNER：アイスナー)、2. エネルギー気候研究所（IEK-1）Forschungszentrum Jülich GmbH）

14:30 ～ 14:45

[1D08(一般講演)] パターン緻密膜モデル電極による PCFC空気極 $BaGd_{1-x}La_xCo_2O_{6-\delta}$ における反応サイト評価

○西舘 克弥[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1]、Strandbakke Ragnar[2]、Szpunar Iga[3]、見神 祐一[4]、後藤 丈人[4]、寺山 健[4]、黒羽 智宏[4]、辻 庸一郎[4]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学、2. オスロ大学、3. グダニスク工科大学、4. パナソニック株式会社）

14:45 ～ 15:00

S9-2.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

### セッション3（一般講演）

15:00 ～ 15:45 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

[1D09(一般講演)] 固体酸化物燃料電池の高効率化に向けた電解質積層効果の検証

○松尾 拓紀[1]、松崎 良雄[2,3]、大友 順一郎[1] （1. 東京大学、2. 東京ガス、3. 九州大学）

15:00 ～ 15:15

[1D10(一般講演)] タングステン酸ランタンを電解質に用いた

©公益社団法人 電気化学会

積層型固体酸化物形燃料電池のセル設計と発電特性

○阪田 一真[1]、松尾 拓紀[1]、松崎 良雄[2,3]、大友 順一郎[1] （1. 東京大学、2. 東京ガス、3. 九州大学）

15:15 ～　15:30

[1D11(一般講演)] PLD法を用いた金属支持型ＳＯＦＣモデルセルの作製と評価

○宮元 克哉[1]、川畑 勉[2]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[2,4]、谷口 俊輔[2,4]、松崎 良雄[4,6]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] （1. 九州大学工学部機械航空工学科、2. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、3. 九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻、4. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学持続的共進化地域創成拠点、6. 東京ガス株式会社）

15:30 ～　15:45

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## A5会場(有機/有機/溶液)

S4.有機電子移動化学における新潮流

### 【有機電子移動化学における新潮流】 セッション1（一般講演/学生講演）

13:00 ～ 14:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

[1E01(学生講演)] ベンゾトリチオフェン骨格を有する共役系化合物の合成と有機電子材料への応用

○山下 和大[1]、福田 三四郎[1]、佐古田 祐綺[1]、大久保 貴志[1]、田中 仙君[1]、柏村 成史[1]、松本 浩一[1] （1. 近畿大学）

13:00 ～ 13:15

[1E02(学生講演)] Template-free Growth of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Fiber Array by Alternating Current-Bipolar Electrolysis

○周 亜倩[1]、尚毅 信田[1]、小泉 裕貴[1]、渡邊 天平[1]、西山 寛樹[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2] （1. 東京工業大学、2. 科学技術振興機構）

13:15 ～ 13:30

[1E03(学生講演)] 低電解質濃度で駆動するバイポーラ電極を利用した含芳香族化合物の電解フッ素化反応

○佐貫 黙雷[1]、宮本 和洋[1]、信田 尚毅[1]、後藤 章広[2]、磯貝 智弘[2]、山内 昭佳[2]、西山 寛樹[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,3] （1. 東京工業大学　物質理工学院、2. ダイキン工業株式会社、3. JST さきがけ）

13:30 ～ 13:45

[1E04(一般講演)] ホスホン酸部位を有する自己ドープ型導電性 PEDOTの開発

大條 正人[3]、桐山 佳保里[3]、平尾 俊一[2]、○雨夜 徹[1] （1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学産業科学研究所、3. 大八化学工業株式会社）

13:45 ～ 14:00

S4.有機電子移動化学における新潮流

### セッション2（招待講演/学生講演）

14:00 ～ 15:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

[1E05(学生講演)] フッ化物イオン触媒を用いた含フッ素ヘテロアセン類の合成と電気化学的特性評価

○関野 克俊[1]、志岐 亮輔[1]、瀧川 菜月[1]、信田 尚毅[1]、西山 寛樹[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2] （1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

14:00 ～ 14:15

[1E06(招待講演)] 医薬への利用を指向した多置換フッ素化 $\beta$-ラクタムの合成とその利用

○樽井 敦[1] （1. 摂南大学）

14:15 ～ 14:45

S4.有機電子移動化学における新潮流

### セッション3（一般講演/学生講演）

15:00 ～ 16:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

[1E07(一般講演)] トリクロロアセトニトリルからシアノ置換各種アミド化合物へのワンポット電解合成反応の開発

○嶌越 恒[1]、モハメッド モニルザマン[1]、矢野 良雄[1]、小野 利和[1]、久枝 良雄[1] （1. 九州大学）

15:00 ～ 15:15

[1E08(学生講演)] クロロトリメチルシランを添加剤に用いたMg電極還元によるアントラセンとエステルからの付加・環化反応

○松本 将宏[1]、林 輝昌[1]、前川 雅彦[1]、西脇 敬二[1]、柏村 成史[1]、松本 浩一[1] （1. 近畿大学）

15:15 ～ 15:30

[1E09(学生講演)] Prins環化反応におけるアシルシランの反応性評価とケイ素部位を有するピラン環骨格の合成

松本 浩一[1]、○原 梨佐子[1]、栗山 夏帆[1]、柳 里奈[1]、柏村 成史[1] （1. 近畿大学）

15:30 ～ 15:45

[1E10(一般講演)] $HNO_3$-TFA系による N-保護環状アミン類の高選択的酸化開裂反応

○戸口 裕之[1]、山本 耕介[2]、原田 稔大[1]、栗山 正巳[2]、尾野村 治[2] （1. 長崎大学、2. 長崎大院医歯薬）

15:45 ～ 16:00

S4.有機電子移動化学における新潮流

### セッション4（特別講演/一般講演）

16:00 ～ 17:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

[1E11(一般講演)] 酸素酸化あるいは電解酸化を利用した複素環化合物のカップリング反応

○黒野 暢仁[1] （1. 浜松医科大学）

16:00 ～ 16:15

[1E12(特別講演)] ペリレンを光レドックス触媒とする還元的カップリング反応系の開発

○須藤 篤[1] （1. 近畿大学）

16:15 ～ 17:00

S4.有機電子移動化学における新潮流

### セッション5（受賞講演/一般講演/学生講演）

17:00 ～ 18:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

©公益社団法人 電気化学会

[1E13(一般講演)] BDD電極を用いる芳香族置換アルケンの電解ヒドロカルボキシル化反応

○仙北 久典[1]、八木橋 みづき[1]、山本 崇史[2]、栄長 泰明[2]（1. 北海道大学、2. 慶応義塾大学）

17:00 ～　17:15

[1E14(学生講演)] 二酸化炭素を炭素源に用いるα-アミノ酸の電解フロー合成

○内藤 有貴[1]、田中 健太[1]、仙北 久典[2]、跡部 真人[1]（1. 横浜国立大学、2. 北海道大学）

17:15 ～　17:30

[1E15(受賞講演)] 電子移動制御による炭素－炭素結合形成反応に関する研究

○岡田 洋平[1]（1. 東京農工大学）

17:30 ～　18:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## A6会場(生命)

S5.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）

09:00 ～ 10:00 A6会場(生命) (2341)

[1F01(一般講演)] 新規酸化還元プローブ修飾アプタマーを用いたバイオマーカーの電気化学的センシング技術の開発

○永田 まどか[1]、李 鎭熙[2]、Henley Stwphen[2]、浅野 竜太郎[1]、津川 若子[1]、池袋 一典[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大院工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:00 ～ 09:15

[1F02(一般講演)] 心筋細胞への分化過程におけるアドレナリン刺激時の2次元 SPR応答機構の検討と分化評価への応用

○清水 憩[1]、篠原 寛明[1]、須加 実[1] （1. 富山大学大学院）

09:15 ～ 09:30

[1F03(一般講演)] グルタミン結合タンパク質を用いる電気化学的*in situ,* リアルタイム・連続グルタミン計測システムの開発

○高松 祥平[1]、李 鎭熙[2]、浅野 竜太郎[1]、津川 若子[1]、池袋 一典[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大院工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:30 ～ 09:45

[1F04(一般講演)] シャペロニンタンパク質の形状と性質を利用した金属ナノ粒子の配置制御への取り組み

○依田 ひろみ[1]、小池 あゆみ[1,2] （1. 神奈川工科大学 バイオメディカル研究センター、2. 神奈川工科大学 応用バイオ科学部）

09:45 ～ 10:00

S5.生命科学と電気化学

### セッション2（一般講演）

10:00 ～ 11:00 A6会場(生命) (2341)

[1F05(一般講演)] ガラスキャピラリの電気動力学現象を利用した抗体分泌細胞の選択的回収

○鈴木 雅登[1]、末澤 直之[1]、八木 恵[1]、波多 美咲[1]、安川 智之[1] （1. 兵庫県立大学）

10:00 ～ 10:15

[1F06(一般講演)] マイクロ流体デバイスを用いた環境細菌の高精度かつ一細胞選択的な全ゲノム解析

○西川 洋平[1,2]、細川 正人[2,3]、井手 圭吾[1,4]、小川 雅人[1,4]、竹山 春子[1,2,3,4] （1. 産総研-早大CBBD-OIL、2. 早大ナノライフ創新研、3. 早大先進生命動態研、4. 早大院先進理工）

10:15 ～ 10:30

[1F07(一般講演)] 電気化学応答を利用した微生物活性評価

○孫 術益[1]、石木 健吾[1]、椎木 弘[1] （1. 大阪府立大学）

10:30 ～ 10:45

[1F08(一般講演)] 細菌培養液中におけるいくつかの金属電極の電気化学挙動とバイオフィルム形成との関連について

○兼松 秀行[1]、小垣 翔[1]、伊藤 玲旺[1]、平井 信充[1]、幸後 健[1]、三浦 英和[2]、小川 亜希子[1]、バリーダナ[3] （1. 鈴鹿工業高等専門学校、2. 鈴鹿医療科学大学、3. Clarkson University/SUNY Canton）

10:45 ～ 11:00

S5.生命科学と電気化学

### セッション3（一般講演）

11:00 ～ 12:00 A6会場(生命) (2341)

[1F09(一般講演)] 電極表面配向制御による真菌由来FAD依存型グルコース脱水素酵素の直接電子移動能の検証

○波多野 悠馬[1]、奥田 順子[2]、李 鎭熙[2]、津川 若子[1]、池袋 一典[1]、浅野 竜太郎[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大院工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

11:00 ～ 11:15

[1F10(一般講演)] 塩化カリウムの共存下で作製した多孔質金電極上におけるマルチ銅オキシダーゼの直接電子移動型酵素電極反応

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

11:15 ～ 11:30

[1F11(一般講演)] 酸化還元プローブ標識競合法に基づく新規電気化学イムノセンサーの開発

平野 眸[1]、○畑田 実香[1]、津川 若子[1]、小嶋 勝博

©公益社団法人 電気化学会

[1]、早出 広司[2]（1. 東京農工大学院工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

11:30 ～ 11:45

[1F12(一般講演)] ナノ秒高電界パルス印加によるグリオーマ細胞からの神経突起誘導因子の分泌促進条件の検討(2)

○森 千彩音[1]、篠原 寛明[1]、須加 実[1]（1. 富山大学）

11:45 ～ 12:00

---

S5.生命科学と電気化学

## セッション4（特別講演/一般講演）

13:00 ～ 15:30 A6会場(生命) (2341)

---

[1F13(一般講演)] 特別企画「電気化学計測を用いた in vivo計測の最先端」企画趣旨説明

○高橋 康史[1]、舟橋 久景[2]（1. 金沢大学、2. 広島大学）

13:00 ～ 13:15

[1F14(特別講演)] ソフトウェットな生体イオントロニックデバイスの開発

○西澤 松彦[1]（1. 東北大学）

13:15 ～ 13:45

[1F15(特別講演)] 糖尿病治療における持続血糖測定器(CGM) の開発

○鈴木 秀幸[1]（1. テルモ株式会社）

13:45 ～ 14:15

[1F16(特別講演)] 報酬関連行動を司るドーパミン神経系回路メカニズム

○山下 貴之[1]（1. 名古屋大学　）

14:15 ～ 14:45

[1F17(特別講演)] ダイヤモンドマイクロ電極による生体計測

○栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学）

14:45 ～ 15:15

[1F18(一般講演)] 特別企画「電気化学計測を用いた in vivo計測の最先端」総合討論

○舟橋 久景[1]（1. 広島大学）

15:15 ～ 15:30

---

S5.生命科学と電気化学

## セッション5（一般講演/学生講演）

15:30 ～ 16:30 A6会場(生命) (2341)

---

[1F19(一般講演)] 尿酸降下薬投与によるラット腸管内における尿酸排泄変化と関連トランスポーターの解析

○藤田 恭子[1]、山田 博貴[1]、森 優貴[1]、市田 公美[1]（1. 東京薬科大学）

15:30 ～ 15:45

[1F20(学生講演)] Electrochemical reduction of electroactive polymer decorated sulfo-groups functionalized graphene oxide (PEI-Fc@erSGO) composite for the detection of dopamine

○李 寧[1]、坂元 博昭[1]、髙村 映一郎[1]、里村 武範[2,3]、末 信一朗[1,2,3]（1. 福井大学院・工・繊維、2. 福井大学・ 生命セ、3. 福井大学院・工・生物応用化）

15:45 ～ 16:00

[1F21(一般講演)] 生体内グルコースの連続測定を指向した低侵襲性マイクロニードルデバイスの開発

○三浦 大明[1,2]、Natasha Rajendran[2]、藤田 倫子[1]、平賀 健太郎[1]、辻村 清也[3]、浅野 竜太郎[1]、津川 若子[1]、池袋 一典[1]、Anthony E. S. Cass[4]、Owen Guy[2]、Francesco del Giudice[2]、早出 広司[5]、Sanjiv Sharma[2]（1. 東京農工大院工、2. Swansea Univ.、3. 筑波大学、4. Imperial College London、5. Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

16:00 ～ 16:15

[1F22(学生講演)] IgAの日常的な on-site計測を可能とする電気化学イムノアッセイ法の評価

○大崎 脩仁[1,2]、脇田 慎一[1,2,3]、民谷 栄一[1,2]（1. 大阪大学、2. 産業技術総合研究所、3. 神戸大学）

16:15 ～ 16:30

---

S5.生命科学と電気化学

## セッション6（一般講演/学生講演）

16:30 ～ 17:30 A6会場(生命) (2341)

---

[1F23(一般講演)] 走査型電気化学顕微鏡による細胞塊の内部状態の推断

○梨本 裕司[1,2]、向本 励[3]、寺井 崇人[4]、平本 薫[4]、伊野 浩介[2]、珠玖 仁[2]（1. 東北大学学際科学フロンティア研究所、2. 東北大学大学院工学研究科、3. 東北大学工学部、4. 東北大学大学院環境科学研究科）

16:30 ～ 16:45

[1F24(学生講演)] 標的 HeLa細胞へのエクソソーム導入条件の検討

©公益社団法人 電気化学会

○深谷 美優[1]、畠中 智寛[1]、野口 恵一[2]、斉藤美佳子[1] （1. 東農工大・生命工学、2. 東農工大・機器分析施設）

16:45 ～　17:00

[1F25(一般講演)] 細胞培養での電気刺激による血管網形成の誘導

○伊野 浩介[1]、日野 翔太[1]、梨本 裕司[1]、珠玖仁[1] （1. 東北大学）

17:00 ～　17:15

[1F26(一般講演)] モデル細胞集合体を用いた細胞間コミュニケーションの解析

笠井 一生[1]、北隅 優希[1]、加納 健司[1]、○白井理[1] （1. 京都大学）

17:15 ～　17:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## B1会場(電池)

S8.電池の新しい展開

### 【電池の新しい展開】
### セッション1（一般講演）
09:00 ～ 10:00 B1会場(電池) (5111)

[1G01(一般講演)] 疑似固体電解質シートを用いたリチウムイオン電池製造プロセスの開発
○加賀 祐介[1]、尼崎 新平[1]、直江 和明[1]、關 栄二[1]、西村 悦子[1]、廣岡 誠之[1]（1. 株式会社日立製作所）
09:00 ～ 09:15

[1G02(一般講演)] 疑似固体電解質シートを用いたリチウムイオン電池の円筒化プロセスの開発
○尼崎 新平[1]、加賀 祐介[1]、直江 和明[1]、高岡 謙次[2]、西村 拓也[2]、児島 克典[2]（1. 株式会社日立製作所、2. 日立化成 株式会社）
09:15 ～ 09:30

[1G03(一般講演)] 高性能 Li-S電池実現に向けた高分子/溶媒和イオン液体から成る固体電解質特性
○高橋 圭太朗[1]、石野 優貴[1]、高羽 洋充[1]、海林 泰宏[2]、都築 誠二[3]、渡邉 正義[4]、関 志朗[1]（1. 工学院大学、2. 新潟大学、3. 産業技術総合研究所、4. 横浜国立大学）
09:30 ～ 09:45

[1G04(一般講演)] 多硫化リチウム難溶性ゲル電解質の創製及び特性評価
○宮内 響[1]、稲葉 航平[1]、高橋 圭太朗[1]、石野 優貴[1]、関 志朗[1]（1. 工学院大学）
09:45 ～ 10:00

S8.電池の新しい展開

### セッション2（一般講演/学生講演）
10:00 ～ 11:00 B1会場(電池) (5111)

[1G05(一般講演)] 第一原理計算によるクラスター展開法とモンテカルロ法を用いた $La_{1/3}NbO_3$ のLa/空孔配列の最適化
○ 子健[1]、Ward Robyn[2]、谷端 直人[1,3]、武田 はやみ[1,3]、中山 将伸[1,2,3,4]（1. 名古屋工業大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、3. 京都大学ESICB、4. 名古屋工業大学フロンティア研究院）
10:00 ～ 10:15

[1G06(一般講演)] 材料シミュレーションとベイズ最適化を用いた高 Liイオン伝導体の高効率組成最適化
○中野 高毅[1]、谷端 直人[1,3]、武田 はやみ[1,3]、中山 将伸[1,2,3]、野田 祐輔[2]、小林 亮[1,2]、竹内 一郎[1,2,4]（1. 名古屋工業大学、2. NIMS、3. 京都大学ESICB、4. 理研）
10:15 ～ 10:30

[1G07(学生講演)] 前駆体酸化物を用いたガーネット型固体電解質 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ の低温焼結
秋本 順二[1,2]、○宇佐見 舜[2,1]、石垣 範和[1]、片岡 邦光[1]（1. 産業技術総合研究所、2. 東京電機大学）
10:30 ～ 10:45

[1G08(一般講演)] ガーネット型リチウムイオン導電体 LLZ-Gaの焼結性、電気化学特性におよぼすSr置換の影響
○大森 健太[1]、田港 聡[1]、松田 泰明[2]、森 大輔[1]、武田 保雄[1]、今西 誠之[1]（1. 三重大学大学院、2. 大阪工業大学）
10:45 ～ 11:00

S8.電池の新しい展開

### セッション3（一般講演/学生講演）
11:00 ～ 12:00 B1会場(電池) (5111)

[1G09(一般講演)] Room Temperature Synthesis of Anti-Perovskite Structured $Li^+$-conductive Solid Electrolyte
○スグ゛ マール マノジ゛ ユ クリシナ[1]、浦部 晃太[1]、山本 貴之[1]、本山 宗主[1]、入山 恭寿[1]（1. 名古屋大学）
11:00 ～ 11:15

[1G10(一般講演)] リチウムイオン伝導体 $LiTa_2PO_8$ の合成と結晶構造・物性
○石垣 範和[1]、片岡 邦光[1]、森川 大輔[2]、寺内 正巳[2]、早水 紀久子[3]、秋本 順二[1]（1. 産業技術総合研究所、2. 東北大学多元物質科学研究所、3. 筑波大学）
11:15 ～ 11:30

[1G11(学生講演)] ガーネット型リチウムイオン伝導性酸化物の単結晶育成と評価
○穐山 直也[1,2]、石田 直哉[2]、井手本 康[2]、片岡 邦光[1]、秋本 順二[1]（1. 産業技術総合研究所(AIST)、2. 東京理科大学）
11:30 ～ 11:45

[1G12(一般講演)] LiPONガラス電解質上における Liの析出溶解反応に及ぼす温度の影響
○本山 宗主[1]、廣田 正陽[1]、山本 貴之[1]、入山

©公益社団法人 電気化学会

恭寿[1]（1. 名古屋大学）
11:45 ～ 12:00

S8.電池の新しい展開

## セッション4（一般講演/学生講演）

13:00 ～ 14:00 B1会場(電池) (5111)

[1G13(一般講演)] 金属リチウム/ガーネット型固体電解質界面挙動の電気化学インピーダンス解析
○松田 翔一[1]（1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構）
13:00 ～ 13:15

[1G14(学生講演)] $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$複合電解質を用いた全固体電池の作製
○福田 航平[1]、程 建鋒[1]、金村 聖志[1]（1. 首都大学東京）
13:15 ～ 13:30

[1G15(一般講演)] 放射光による $Li_2CoP_2O_7$を用いた焼結型全固体電池の電極動作解析
○山本 智妃呂[1]、土井 修一[2]、中西 正典[1]、小林 正一[1]、稲垣 正幸[1]、後藤 裕二[1]、加藤 充次[1]、山本 慶太[1]、加藤 彰彦[1]、片岡 祐治[2]（1. FDK株式会社、2. 株式会社富士通研究所）
13:30 ～ 13:45

[1G16(学生講演)] $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$エピタキシャル薄膜モデル電極を利用した全固体 Li電池における固体電解質/電極界面研究
○枝村 紅依[1]、今関 大輔[1]、西尾 和記[1]、清水 亮太[1,2]、一杉 太郎[1]（1. 東工大物質理工、2. JSTさきがけ）
13:45 ～ 14:00

S8.電池の新しい展開

## セッション5（一般講演/学生講演）

14:00 ～ 15:00 B1会場(電池) (5111)

[1G17(一般講演)] シリサイド負極活物質を用いた積層焼結型全固体電池の開発
○河野 羊一郎[1]、小林 正一[1]、三谷 明洋[1]、稲垣 正幸[1]、後藤 裕二[1]、加藤 充次[1]、山本 慶太[1]、加藤 彰彦[1]、道見 康弘[2,3]、薄井 洋行[2,3]、坂口 裕樹[2,3]（1. FDK株式会社、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター）
14:00 ～ 14:15

[1G18(一般講演)] Anatase型 $TiO_2$電極/固体電解質界面における光照射時のリチウム脱挿入反応
○吉本 将隆[1]、平山 雅章[1]、堀澤 侑平[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[2]（1. 東京工業大学　物質理工学院、2. 東京工業大学　科学技術創成研究院）
14:15 ～ 14:30

[1G19(一般講演)] 全固体リチウムイオン電池負極の X線CTを用いた3次元構造観察と充放電特性評価
○兒玉 学[1]、小宮山 翔平[1]、堀 智[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1]、平井 秀一郎[1]（1. 東京工業大学）
14:30 ～ 14:45

[1G20(学生講演)] Elucidation of the origin of the inhomogenous reaction distribution in composite electrodes for bulk-type all-solid-state lithium-Ion batteries by using *operando* CT-XAFS
○黄 溯[1]、戸村 愛菜[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、関澤 央輝[2]、新田 清文[2]、石黒 志[1]、宇留賀 朋哉[2]、奥村 豊旗[4]、唯 美津木[3,5]、内本 喜晴[6]、雨澤 浩史[1]（1. 東北大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 理化学研究所放射光科学研究センター、4. 産業技術総合研究所、5. 名古屋大学、6. 京都大学）
14:45 ～ 15:00

S8.電池の新しい展開

## セッション6（一般講演/学生講演）

15:00 ～ 15:45 B1会場(電池) (5111)

[1G21(一般講演)] エチレンジアミンを用いた $Li_3PS_4$固体電解質の液相合成
○伊藤 茜[1]、木村 拓哉[1]、保手浜 千絵[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1]（1. 大阪府立大学）
15:00 ～ 15:15

[1G22(学生講演)] $Li_3CuS_2$正極活物質の作製と全固体電池への応用
○川﨑 友輔[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1]（1. 大阪府立大学）
15:15 ～ 15:30

[1G23(学生講演)] $CaX_2$ (X = F, Cl, I)を置換した $Li_2S$ベース正極材料の合成と全固体 Li-S電池への適用
○蒲生 浩忠[1]、Nguyen Huu Huy Phuc[1]、引間 和浩[1]、松田 麗子[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1]（1. 豊橋技術科学大学）
15:30 ～ 15:45

S8.電池の新しい展開

©公益社団法人 電気化学会

## セッション7（一般講演/学生講演）

15:45 ～ 16:30 B1会場(電池) (5111)

[1G24(学生講演)] 全固体電池電極合材の構成材料のヤング率がイオン伝導特性に及ぼす影響

○堀川 尚輝[1]、大橋 諒斉[1]、兒玉 学[1]，保田 知輝[1]、堀 智[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1]、平井 秀一郎[1] （1. 東京工業大学）

15:45 ～ 16:00

[1G25(一般講演)] ピラー化炭素の全固体型リチウムイオン電池負極としての応用

○松尾 吉晃[1]、小川 雄太[1]、甲斐 丈嗣[1]、稲本 純一[1]、後藤 和馬[2] （1. 兵庫県立大学、2. 岡山大学）

16:00 ～ 16:15

[1G26(一般講演)] $LiBH_4$系錯体水素化物固体電解質を用いたリチウム-硫黄全固体電池の電極/電解質界面安定性

○木須 一彰[1]、金 相侖[2]、大口 裕之[1]、折茂 慎一[1,2] （1. 東北大学 材料科学高等研究所、2. 東北大学 金属材料研究所）

16:15 ～ 16:30

S8.電池の新しい展開

## セッション8（一般講演）

16:30 ～ 17:30 B1会場(電池) (5111)

[1G27(一般講演)] 錯体水素化物固体電解質と NCA酸化物正極を用いた全固体電池の作製と電気化学特性

○吉田 流雅[1]、金 相侖[1]、木須 一彰[2]、伊賀 悠太[3]、彦坂 英昭[3]、山本 洋[3]、折茂 慎一[1,2] （1. 東北大金研IMR、2. 東北大WPI-AIMR、3. 日本特殊陶業株式会社）

16:30 ～ 16:45

[1G28(一般講演)] 錯体水素化物超リチウムイオン伝導体の水分安定性と水溶媒を用いた液相合成

○金 相侖[1]、木須 一彰[2]、松浦 豊[3]、野口 敬太[3]、野上 玄器[3]、折茂 慎一[1,2] （1. 東北大金研、2. 東北大WPI-AIMR、3. 三菱カ゛ス化学株式会社）

16:45 ～ 17:00

[1G29(一般講演)] 薄膜固体二次電池の充放電特性改善

○津国 和之[1]、殿川 孝司[1] （1. 株式会社　日本マイクロニクス）

17:00 ～ 17:15

[1G30(一般講演)] ナトリウム伝導性新規固体電解質の物性及び電池評価

○横幕 裕司[1]、平岡 紘次[1]、加藤 優輝[1]、稲葉 航平[1]、宮内 響[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）

17:15 ～ 17:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## B2会場(電池)

S8.電池の新しい展開

### 【電池の新しい展開】

### セッション1（一般講演/学生講演）

09:00 ～ 10:00 B2会場(電池) (5211)

[1H01(一般講演)] Laplace変換インピーダンス法を用いたリチウム金属電極における非対称な充放電抵抗の解析

○谷端 直人[1,2]、森本 陸[1]、西川 慶[3]、武田 はやみ[1,2]、中山 将伸[1,2,3]（1. 名古屋工業大学、2. 京都大学ESICB、3. 物質・材料研究機構）

09:00 ～ 09:15

[1H02(学生講演)] EQCMを用いたリチウム金属負極反応の追跡

○内野 幸奈[1]、新井田 麻子[1]、西原 果穂[1]、近藤 敏啓[1]（1. お茶の水女子大学大学院）

09:15 ～ 09:30

[1H03(学生講演)] Li[N($CF_3SO_2$)$_2$]-スルホラン系電解液中における Li負極上に生成する被膜の解析

○内谷 僚宏[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1]（1. 慶應義塾大学）

09:30 ～ 09:45

[1H04(学生講演)] 添加剤含有電解液中でのリチウム金属負極の電気化学特性

○須藤 良太[1]、金村 聖志[1]（1. 首都大学東京）

09:45 ～ 10:00

S8.電池の新しい展開

### セッション2（一般講演/学生講演）

10:00 ～ 11:00 B2会場(電池) (5211)

[1H05(学生講演)] イオン液体含浸3DOMポリイミドセパレータを用いたリチウム金属二次電池の電気化学特性評価

○新堀 雄麻[1]、金村 聖志[1]（1. 首都大学東京大学院）

10:00 ～ 10:15

[1H06(一般講演)] 黒鉛へのリチウムイオン挿入脱離挙動に及ぼす電極構造の影響

○丸山 翔平[1]、丸山 純[1]、福原 知子[1]（1. 大阪産業技術研究所）

10:15 ～ 10:30

[1H07(学生講演)] 表面改質した低温焼成易黒鉛化炭素のNa吸蔵・放出特性　ー EIS測定によるNaと Liの比較ー

○藤井 勇生[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）

10:30 ～ 10:45

[1H08(学生講演)] 廃タオル炭化炭素材の SIB負極としての可能性調査（Ⅱ）ー加熱条件による反応抵抗の変化ー

○加納 達也[1]、高根 愁平[1]、菅田 桂輔[1]、藤井 勇生[1]、中原 生惠[1]、鈴木 純二[1]（1. 松江工業高等専門学校）

10:45 ～ 11:00

S8.電池の新しい展開

### セッション3（一般講演）

11:00 ～ 12:00 B2会場(電池) (5211)

[1H09(一般講演)] グライム系電解液中における黒鉛電極への溶媒和リチウムイオン共挿入挙動

○稲生 朱音[1]、近藤 靖幸[1]、横山 悠子[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、福塚 友和[2]、安部 武志[1]（1. 京都大学大学院、2. 名古屋大学大学院）

11:00 ～ 11:15

[1H10(一般講演)] リチウム二次電池用ケイ化物電極のLi吸蔵ー放出機構の解明

○道見 康弘[1,3]、薄井 洋行[1,3]、杉本 海[2,3]、後藤 和馬[4]、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、4. 岡山大院自然）

11:15 ～ 11:30

[1H11(一般講演)] SEI被膜形成の抑制による Li-Sn系金属間化合物負極のサイクル性向上

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

11:30 ～ 11:45

[1H12(一般講演)] 次世代電池構成へ向けた Si負極への Li-ナフタレン溶液による Liプレドープ技術

○齋藤 守弘[1]、石井 駿也[2]、近藤 篤[1]、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）

11:45 ～ 12:00

S8.電池の新しい展開

### セッション4（一般講演/学生講演）

13:00 ～ 13:45 B2会場(電池) (5211)

[1H13(一般講演)] Si系負極ナノ複合体の合成と構造, 電気化学特性

○淺野 翔[1]、平山 雅章[1]、畠 純一[1]、鈴木 耕太

©公益社団法人 電気化学会

[1]、菅野 了次[2]（1. 東京工業大学　物質理工学院、2. 東京工業大学　科学技術創成研究院）

13:00 ～ 13:15

[1H14(学生講演)] プレドープによる SiO-黒鉛複合負極の安定な作動条件の探索

○池田 壮志[1]、薬師寺 広基[2]、安東 信雄[2]、石川 正司[1]（1. 関西大学、2. JSR株式会社）

13:15 ～ 13:30

[1H15(学生講演)] リチウム二次電池用ケイ素系負極の体積膨張メカニズムの解明

○安藤 明寛[1,3]、道見 康弘[2,3]、薄井 洋行[2,3]、西川 慶[4]、坂口 裕樹[2,3]（1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター、4. 物質・材料研究機構）

13:30 ～ 13:45

S8.電池の新しい展開

## セッション5（一般講演）

13:45 ～ 14:30 B2会場(電池) (5211)

[1H16(一般講演)] Liドープ型 $Li_4Ti_5O_{12}$負極を用いた無劣化Li-S電池の創製

○町田 和輝[1]、潮田 祐丞[1]、川村 達哉[1]、宮内 響[1]、稲葉 航平[1]、石野 優貴[1]、高橋 圭太朗[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1]（1. 工学院大学、2. 横浜国立大学）

13:45 ～ 14:00

[1H17(一般講演)] スピネル構造を持つ $Li_2ZnTi_3O_8$の反応機構

○向 和彦[1]、宇山 健[1]、野中 敬正[1]、西村 友作[1]（1. (株)豊田中央研究所）

14:00 ～ 14:15

[1H18(一般講演)] リチウムイオン電池におけるアラミドセパレータの機能的な役割に関する研究

○有瀬 一郎[1,3]、乾 直樹[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2]（1. 京大院工、2. 京大院地環堂、3. 住友化学㈱）

14:15 ～ 14:30

S8.電池の新しい展開

## セッション6（一般講演）

14:30 ～ 15:15 B2会場(電池) (5211)

[1H19(一般講演)] 固相反応モデルに基づく $MgMn_2O_4$へのLiインサーション反応の速度論的解析

○有吉 欽吾[1]、増田 俊平[1]（1. 大阪市立大学）

14:30 ～ 14:45

[1H20(一般講演)] $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ (SDC)添加によるリチウムイオン電池用負極材料 $Fe_3O_4$のサイクル特性向上

○金 学鎬[1]、池田 卓[2]、藤田 弘輝[2]、三好 誠治[2]（1. 九州大学、2. マツダ株式会社）

14:45 ～ 15:00

[1H21(一般講演)] 3 D炭素電極による電極構造の３次元制御

○成田 海[1]、Michael Citrin[1]、Heng Yang[1]、Xiaoxing Xia[1]、Julia Greer[1]（1. カリフォルニア工科大学）

15:00 ～ 15:15

S8.電池の新しい展開

## セッション7（一般講演）

15:15 ～ 16:00 B2会場(電池) (5211)

[1H22(一般講演)] 有機イオン液体系電解液を用いたフッ化物シャトル型二次電池における $CuF_2$/Cu正極の電極反応

○岡崎 健一[1]、木内 久雄[1]、中西 康次[2]、山中 俊朗[1]、福永 俊晴[1]、小久見 善八[1]、安部 武志[1]（1. 京都大学、2. 兵庫県立大）

15:15 ～ 15:30

[1H23(一般講演)] 活物質単粒子のフッ化物シャトル電池反応のその場ラマン分光

○山中 俊朗[1]、岡崎 健一[1]、小久見 善八[1]、安部 武志[1]（1. 京都大学）

15:30 ～ 15:45

[1H24(一般講演)] オペランド HAXPESによる全固体フッ化物シャトル電池内部のポテンシャル変化の可視化

○木内 久雄[1]、櫻井 勝俊[1]、岡崎 健一[1]、中西 康次[2]、森田 善幸[3]、松原 英一郎[1]、安部 武志[1]（1. 京都大学、2. 兵庫県立大学、3. 本田技術研究所）

15:45 ～ 16:00

S8.電池の新しい展開

## セッション8（一般講演/学生講演）

16:00 ～ 17:00 B2会場(電池) (5211)

[1H25(一般講演)] 新規フッ化物イオン含有有機電解液中における金属フッ化物の電気化学的挙動

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

16:00 ～ 16:15

[1H26(一般講演)] フルオロハイドロジェネートイオン液体電

©公益社団法人 電気化学会

解質を用いたフッ化物シャトル電池用正極材料の開発

○山本 貴之[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

16:15 ～ 16:30

[1H27(一般講演)] 新規フッ化物イオン伝導体 $K_{2-x}Rb_xBiF_5$の結晶構造とイオン伝導性

丹羽 栄貴[1]、○森 大輔[1]、田港 聡[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

16:30 ～ 16:45

[1H28(学生講演)] 希土類硫化フッ化物を用いたフッ化物イオン伝導体の設計

○橘 慎太朗[1]、井手 一人[2]、山崎 久嗣[2]、當寺ヶ盛 健志[2]、小谷 幸成[2]、折笠 有基[1] （1. 立命大院生命、2. トヨタ自動車（株））

16:45 ～ 17:00

---

S8.電池の新しい展開

## セッション9（一般講演/学生講演）

17:00 ～ 18:00 B2会場(電池) (5211)

---

[1H29(一般講演)] 高温作動およびレドックスメディエーター含有空気極の利用による$LiNO_3$/G4電解液を用いたリチウム空気電池の充電過電圧の抑制およびサイクル特性の向上

○宗宮 穣[1]、林 義哉[2]、本田 怜央[1]、大塚 裕美[3]、伊藤 仁彦[3]、久保 佳実[3]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学理工、2. 東京農工大院工、3. 物質・材料研究機構）

17:00 ～ 17:15

[1H30(学生講演)] 非水系リチウム空気電池の充電過程における過酸化リチウムとレドックスメディエーターの反応性

○西岡 季穂[1]、楠元 崇孔[1]、森本 航太[1]、原田 隆史[2]、神谷 和秀[1,2]、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）

17:15 ～ 17:30

[1H31(学生講演)] Li空気電池用 $LiNO_3$塩グライム電解液における Li析出溶解挙動の解析

○小山 和輝[1]、藤浪 太智[2]、林 義也[2]、宗宮 穣[1]、大塚 裕美[3]、伊藤 仁彦[3]、久保 佳実[3]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学理工学部物質生命理工学科、2. 東京農工大学大学院工学府、3. (国研)物質・材料研究機構）

17:30 ～ 17:45

[1H32(一般講演)] スルホニウム系イオン液体電解液を用いたリチウム-空気二次電池の電池特性

○小野 優二[1,2]、宇井 幸一[1]、竹口 竜也[1,2] （1. 岩手大学大学院、2. ALCA-SPRING）

17:45 ～ 18:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## B3会場(電池)

S8.電池の新しい展開

### 【電池の新しい展開】

### セッション1（一般講演）

09:00 ～ 10:00 B3会場(電池) (5212)

[1I01(一般講演)] コンバージョン正極の電池特性改善に向けたフッ化鉄正極の充放電反応機構の解明

○喜多條 鮎子[1]、鹿野 昌弘[2]、栄部 比夏里[2]、岡田 重人[3]（1. 山口大学、2. 産業技術総合研究所、3. 九州大学）

09:00 ～ 09:15

[1I02(一般講演)] 充放電に伴う $FeF_3$ 正極の構造変化

○鹿野 昌弘[1]、宮崎 武志[1]、田口 昇[1]、栄部 比夏里[1]（1. 産業技術総合研究所）

09:15 ～ 09:30

[1I03(一般講演)] 精密充放電装置によるコンバージョン型$FeF_3$正極の充放電挙動解析

○山木 孝博[1]、岡崎 健一[1]、宮崎 武志[2]、鹿野 昌弘[2]、栄部 比夏里[2]、安部 武志[1]（1. 京都大学、2. 産総研）

09:30 ～ 09:45

[1I04(一般講演)] $FeF_3$ 正極の充放電ヒステリシス挙動に及ぼすバナジン酸ガラス複合化効果

○宮崎 武志[1]、鹿野 昌弘[1]、栄部 比夏里[1]、平野 辰巳[2]、山木 孝博[2]、木内 久雄[2]、片山 真祥[3]、喜多條 鮎子[4]、岡田 重人[5]（1. 産業技術総合研究所、2. 京都大学、3. 立命館大学、4. 山口大学、5. 九州大学）

09:45 ～ 10:00

S8.電池の新しい展開

### セッション2（一般講演）

10:00 ～ 11:00 B3会場(電池) (5212)

[1I05(一般講演)] 無秩序岩塩型構造を有するリチウムマンガン酸フッ化物正極の合成と電気化学特性

○馬原 優治[1]、岡 秀亮[1]、中野 広幸[1]、田島 伸[1]、佐々木 厳[1]（1. 豊田中央研究所）

10:00 ～ 10:15

[1I06(一般講演)] オリビン型正極材料の混合が NCM正極特性に与える影響

○忍足 暁[1]、野添 勉[1]、村田 進[1]、中野 豊将[1]、田中 伸一[1]、山野 晃裕[2]、森下 正典[2]、境 哲男[2]（1. 住友大阪セメント(株)、2. 山形大学）

10:15 ～ 10:30

[1I07(一般講演)] 結晶・非晶質混在リチウム過剰系$Li_2MnO_3$の二体相関解析

○大石 昌嗣[1]、尾原 幸治[2]、下田 景士[3]、株丹 大輝[1]、河口 智也[4]、内本 喜晴[3]（1. 徳島大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 京都大学、4. 東北大学）

10:30 ～ 10:45

[1I08(一般講演)] リチウムイオン電池用正極材料$0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$の電気化学特性および結晶構造におけるセパレータの影響について

○笠井 誉子[1,2]、藤島 亮太[2]、石田 直哉[2]、北村 尚斗[2]、井手本 康[2]（1. 三菱製紙株式会社、2. 東京理科大学）

10:45 ～ 11:00

S8.電池の新しい展開

### セッション3（一般講演/学生講演）

11:00 ～ 12:00 B3会場(電池) (5212)

[1I09(一般講演)] 常温および高温における$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$薄膜電極の表面状態の解析

○安江 拓朗[1]、稲本 純一[1]、松尾 吉晃[1]（1. 兵庫県立大学）

11:00 ～ 11:15

[1I10(一般講演)] $LiNiO_2$における $Li^+/H^+$カチオン交換による電気化学特性への影響

○東間 崇洋[1]、漁師 一臣[1]（1. 住友金属鉱山(株)）

11:15 ～ 11:30

[1I11(学生講演)] Nbを含有させた $LiNiO_2$の結晶構造と電気化学特性

○下杉 瞭介[1]、藪内 直明[2]（1. 東京電機大学、2. 横浜国立大学）

11:30 ～ 11:45

[1I12(学生講演)] $Li_3PO_4$ をナノ複合化させた $LiNiO_2$の充放電特性

○池田 直広[1]、藪内 直明[1]、相田 平[2]（1. 横浜国立大学、2. 住友金属鉱山株式会社）

11:45 ～ 12:00

S8.電池の新しい展開

### セッション4（一般講演/学生講演）

13:00 ～ 14:00 B3会場(電池) (5212)

[1I13(一般講演)] 層状構造 $LiCo_xMn_{1-x}O_2$の高圧合成と充放電特性

○宇山 健[1]、山田 幾也[2]、向 和彦[1]（1. (株)豊田

©公益社団法人 電気化学会

中央研究所、2. 大阪府立大学 大学院工学研究科）

13:00 ～ 13:15

[1I14(学生講演)] ホスホニウムイオン液体電解質中における高電位リチウム・ニッケル・マンガン酸化物正極の室温および高温での充放電挙動

○阪口 祐紀[1]、山田 裕久[1]、東 敏和[1]、野水 大輝[2]、綱島 克彦[2]、井上 陽太郎[3]、酒井 智香子[1]、片倉 勝己[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪産業技術研究所）

13:15 ～ 13:30

[1I15(一般講演)] アニオンレセプター含有有機系電解液中における $LiCoPO_4$電極の表面反応解析

○戸嶋 梨乃[1]、近藤 靖幸[1]、横山 悠子[1]、宮原 雄人[1]、福塚 友和[1,2]、安部 武志[1]（1. 京都大学、2. 名古屋大学）

13:30 ～ 13:45

[1I16(一般講演)] Electrochemical Stability of Electrolytes on High-voltage $Na_{-3}V_2(PO_4)_2F_3$ Positive Electrode

○黄 珍光[1]、松本 一彦[1,2]、萩原 理加[1,2]（1. 京都大学、2. ESICB）

13:45 ～ 14:00

---

S8.電池の新しい展開

## セッション5（一般講演/学生講演）

14:00 ～ 15:00 B3会場(電池) (5212)

---

[1I17(一般講演)] 層状／不規則岩塩型 $Li_{2.4}Cr_{0.8}M_{0.8}O_4$(M = Mn, Ti)の電気化学特性

○喜多條 鮎子[1]、水上 友[1]、濱口 基之[2]、籾田 浩義[2]、吉本 信子[1]、小口 多美夫[2]、岡田 重人[3]（1. 山口大学、2. 大阪大学、3. 九州大学）

14:00 ～ 14:15

[1I18(学生講演)] 第一原理計算による Li過剰不規則岩塩型正極 $Li_{2.4}M_{0.8}M'_{0.8}O_4$ (*M, M'* = Cr, Mn, Ti)の電子状態解析

○濱口 基之[1]、籾田 浩義[1,2]、喜多條 鮎子[3,2]、岡田 重人[4,2]、小口 多美夫[1,2]（1. 大阪大学　産業科学研究所、2. 京都大学　触媒・電池元素戦略拠点 (ESICB)、3. 山口大学　大学研究推進機構、4. 九州大学　先導物質化学研究所 ）

14:15 ～ 14:30

[1I19(学生講演)] Mgで置換した高電圧 Ni/Mn系スピネル酸化物の合成と電気化学特性

○壬生 衣澄[1]、藪内 直明[2]（1. 東京電機大学、2. 横浜国立大学）

14:30 ～ 14:45

[1I20(学生講演)] リチウム過剰バナジウム系酸化物正極材料の研究

○小沼 樹[1]、藪内 直明[1]（1. 横浜国立大学）

14:45 ～ 15:00

---

S8.電池の新しい展開

## セッション6（一般講演/学生講演）

15:00 ～ 15:45 B3会場(電池) (5212)

---

[1I21(一般講演)] リチウム二次電池正極材料 Li2Mn1-xRuxO3の相境界領域での電気化学的特性

○大沼 瞭[1]、森 大輔[1]、田港 聡[1]、丹羽 栄貴[1]、今西 誠之[1]（1. 三重大学）

15:00 ～ 15:15

[1I22(学生講演)] $Li_2RuO_3$の電気化学特性に影響する各種因子の検討

○松崎 魁斗[1]、藪内 直明[1]、政広 泰[2]（1. 横浜国立大学、2. 田中貴金属工業株式会社）

15:15 ～ 15:30

[1I23(学生講演)] 希薄電極法による $Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O_4$の粒子および電極のレート特性

○須川 純[1]、増田 俊平[1]、有吉 欽吾[1]（1. 大阪市立大学）

15:30 ～ 15:45

---

S8.電池の新しい展開

## セッション7（一般講演/学生講演）

15:45 ～ 16:30 B3会場(電池) (5212)

---

[1I24(学生講演)] x=0.09までリチウム脱離した $Li_xNi_{0.35}Mn_{0.30}Co_{0.35}O_2$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）

15:45 ～ 16:00

[1I25(一般講演)] $LiFePO_4$・ $Li_4Ti_5O_{12}$二相反応系電極を用いたフルセルにおける不可逆反応の解析

○表 勇毅[1]、片山 真祥[2]、稲田 康宏[1]、折笠 有基[1]（1. 立命大院生命、2. 立命大SRセンター）

16:00 ～ 16:15

[1I26(一般講演)] *in situ*赤外分光法によるプルシャンブルー類似体の酸化反応観察

○丹羽 秀治[1]、守屋 利昭[1]、守友 浩[1]（1. 筑波大学）

16:15 ～ 16:30

---

S8.電池の新しい展開

©公益社団法人 電気化学会

## セッション8（一般講演）

16:30 ～ 17:30 B3会場(電池) (5212)

[1I27(一般講演)] 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（５）

○山木 孝博[1]、岡崎 健一[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）

16:30 ～ 16:45

[1I28(一般講演)] 高温保管した Ni系リチウムイオン二次電池の微分容量解析

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

16:45 ～ 17:00

[1I29(一般講演)] リチウム二次電池の正極電位決定反応

○神崎 愷[1]、國仙 久雄[1]、鈴木 憲子[2]、佐藤 生男[3] （1. 東京学芸大学、2. 昭和薬科大学、3. 神奈川工科大学）

17:00 ～ 17:15

[1I30(一般講演)] スピンコート法により作製した $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$薄膜電極の界面反応解析

○王 文聡[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京大・院工、2. 京大・地環堂、3. 京大・産官学）

17:15 ～ 17:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## C1会場(センサ)

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）

10:45 ～ 11:45 C1会場(センサ) (5221)

[1J01(一般講演)] Au系電極を用いた YSZセンサの VOC検知特性：スピンコーティング法による薄膜検知極の作製と特性評価

○上田 太郎[1]、大井手 延光[1]、鎌田 海[1]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学）

10:45 ～ 11:00

[1J02(一般講演)] h-BN補助電極を用いた起電力式水素センサの応答特性に及ぼす湿式ミリングの効果

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

11:00 ～ 11:15

[1J03(一般講演)] 混合伝導体を拡散層に用いた限界電流型酸素センサの酸素検知特性

○石原 達己[1]、松本 真都[1] （1. 九州大学）

11:15 ～ 11:30

[1J04(一般講演)] c軸配向アパタイト型ランタンシリケート固体電解質を用いた起電力式 $CO_2$センサ

馬 楠[1]、井手 慎吾[1,2]、末松 昂一[1]、○渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学、2. 三井金属鉱業（株））

11:30 ～ 11:45

S13.化学センサの新展開

### セッション2（学生講演）

13:00 ～ 13:45 C1会場(センサ) (5221)

[1J05(学生講演)] 単斜晶酸化タングステンによる $NO_2$の低温・低濃度検知

○坂尾 実希[1]、橋新 剛[1]、久保田 弘[1] （1. 熊本大学）

13:00 ～ 13:15

[1J06(学生講演)] $(La, Y)_2O_3/SnO_2$積層型センサの CO2応答に対する$(La, Y)_2O_3$層の表面被覆性改善の効果

○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）

13:15 ～ 13:30

[1J07(学生講演)] 薄膜ガスセンサの pn接合形成による粒界障壁効果

○奈良 康賢[1]、佐藤 宏[1]、坂口 知聡[1]、橋新 剛[1]、連川 貞弘[1]、久保田 弘[1] （1. 熊本大学）

13:30 ～ 13:45

S13.化学センサの新展開

### セッション3（一般講演）

13:45 ～ 14:45 C1会場(センサ) (5221)

[1J08(一般講演)] $MgFe_2O_4$系 COセンサにおける水蒸気の影響

○小畑 賢次[1]、松嶋 茂憲[1] （1. 北九州工業高等専門学校）

13:45 ～ 14:00

[1J09(一般講演)] p-MgO/n-$MgFe_2O_4$接合界面での電位障壁高さ

○橋新 剛[1,3]、坂口 知聡[2]、奈良 康賢[2]、連川 貞弘[1]、松田 元秀[1]、久保田 弘[3] （1. 熊本大学大学院先端科学研究部、2. 熊本大学大学院自然科学教育部、3. 熊本大学大学院パルスパワー科学研究所）

14:00 ～ 14:15

[1J10(一般講演)] 吸着燃焼式マイクロガスセンサ：触媒担体の組成が VOC検知特性に及ぼす効果

○兵頭 健生[1]、松浦 侑馬[1]、笹原 隆彦[2]、鎌田 海[1]、上田 太郎[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学、2. 矢崎エナジーシステム株式会社）

14:15 ～ 14:30

[1J11(一般講演)] 二種類の NOx分析チップによる呼気中NO測定法の検討

○浅沼 光吾[1]、沼田 佳大[1]、丸尾 容子[1] （1. 東北工業大学）

14:30 ～ 14:45

S13.化学センサの新展開

### セッション4（特別講演）

14:45 ～ 15:30 C1会場(センサ) (5221)

[1J12(特別講演)] Intelligent Gas Sensing System and Its Applications

○饒 達仁[1] （1. 國立清華大學）

14:45 ～ 15:30

S13.化学センサの新展開

### セッション5（特別講演）

15:30 ～ 16:00 C1会場(センサ) (5221)

[1J13(特別講演)] Room-temperature Operated Graphene-based Gas Sensing Membrane

○楊 家銘[1] （1. Chang Gung University）

15:30 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

S13.化学センサの新展開

セッション6（受賞講演）

16:00 ～ 16:30 C1会場(センサ) (5221)

[1J14(受賞講演)] ビーズ型半導体式ガスセンサの駆動温度による検知機構の開発

○栗林 晴美[1]（1. NISSHAエフアイエス株式会社）

16:00 ～ 16:30

S13.化学センサの新展開

セッション7（受賞講演）

16:30 ～ 17:00 C1会場(センサ) (5221)

[1J15(受賞講演)] 表面プラズモン共鳴センサを用いた匂い分子の超高感度検出に関する研究開発

○小野寺 武[1]（1. 九州大学）

16:30 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## C2会場(電力貯蔵/固体/固体)

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

【電力貯蔵技術の新しい展開】

セッション1（特別講演）

13:00 ～ 13:45 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

[1K01(特別講演)] 蓄電技術(LiB,Pb-PbO2、Ni-mH、EDLC)での火災事故とその対策と最新動向

○西野 敦[1]（1. 西野技術士事務所）

13:00 ～ 13:45

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション2（特別講演）

13:45 ～ 14:30 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

[1K02(特別講演)] BESSの安全性評価と国際標準化・認証基盤整備の取組

○中田 忍[1]（1. 独立行政法人　製品評価技術基盤機構）

13:45 ～ 14:30

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション3（特別講演）

14:30 ～ 15:15 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

[1K03(特別講演)] 大型蓄電池の安全性評価法の開発と国際標準化

○本多 啓三[1]（1. 一般財団法人　電気安全環境研究所）

14:30 ～ 15:15

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション4（一般講演）

15:30 ～ 16:15 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

[1K04(一般講演)] 中性子回折によるバックアップ用電池の経時変化観察

○荒井 創[1]、池澤 篤憲[1]、正代 尊久[2]、斉藤 景一[2]、米村 雅雄[3]、齊藤 高志[3]、神山 崇[3]（1. 東京工業大学、2. NTTファシリティーズ、3. 高エネルギー加速器研究機構）

15:30 ～ 15:45

[1K05(一般講演)] 高活性なシームレスカーボン材料を電極とするレドックスフロー電池

○石飛 宏和[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2]、冨田 夏美[2]、土岐 帆乃佳[1]、中川 紳好[1]（1. 群馬大学、2. アイオン）

15:45 ～ 16:00

[1K06(一般講演)] 分子集積型ビオローゲンを活物質に用いた有機レドックスフロー電池

大平 昭博[1]、舩木 敬[1]、石田 絵利香[1]、○佐藤 縁[1]（1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ)

S10.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）

10:15 ～ 11:15 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

[1L01(一般講演)] 電位窓の広い水系電解液を用いたキャパシタ (III)

朴 潤烈[1]、○杉林 祐至[1]、冨安 博[1]、新子 比呂志[1]、斉藤 誠[2] （1. 株式会社クオルテック、2. 大阪産業技術研究所）

10:15 ～ 10:30

[1L02(一般講演)] Bis(fluorosulfonyl)amide塩濃厚水系電解液中における活性炭電極のキャパシタ特性

○近藤 靖幸[1]、宮崎 晃平[1,2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[2]、福塚 友和[4]、安部 武志[1,2] （1. 京大・地環堂、2. 京大・院工、3. 京大・産官学、4. 名大・院工）

10:30 ～ 10:45

[1L03(一般講演)] 官能基を制御した酸化グラフェン膜の電気化学キャパシタ特性

○鯉沼 陸央[1]、本田 実佐希[1]、大堀 慶[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）

11:00 ～ 11:15

S10.キャパシタ技術の新しい展開

### セッション2（特別講演）

11:15 ～ 12:00 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

[1L04(特別講演)] 濃厚電解液の精密構造解析と分子レベル機能設計

○藤井 健太[1] （1. 山口大学大学院）

11:15 ～ 12:00

S10.キャパシタ技術の新しい展開

### セッション3（学生講演）

13:30 ～ 14:30 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

[1L05(学生講演)] バナジウムイオンレドックス型ハイブリッドキャパシタの開発

○半澤 侑弥[1]、吉原 佐知雄[1] （1. 宇都宮大学）

13:30 ～ 13:45

[1L06(学生講演)] $RuO_2$ナノシートと $MnO_2$微粒子の相乗効果によるキャパシタンス向上

○齋藤 亮太[1]、佐藤 祐輔[2]、滝本 大裕[2,3]、秀島 翔[1,2,3]、杉本 渉[1,2,3] （1. 信州大院総合工、2. 信州大繊維、3. 信州大先鋭材料研究所）

13:45 ～ 14:00

[1L07(学生講演)] 高濃度リチウム塩を含む Liイオンキャパシタ用 TetraPEGゲル電解質の電気化学特性

○韓 智海[1]、藤井 健太[1] （1. 山口大学　大学院）

14:00 ～ 14:15

[1L08(学生講演)] $TiO_2$(B)ナノシートの小型化に伴う表面レドックス挙動の解析

(Analysis of surface redox properties of $TiO_2$(B) nanosheets associated with their miniaturization )

○長谷 樹[1]、滝本 大裕[2,3]、秀島 翔[1,2,3]、杉本 渉[1,2,3] （1. 信州大院総合工、2. 信州大繊維、3. 信州大先鋭材料研究所）

14:15 ～ 14:30

S10.キャパシタ技術の新しい展開

### セッション4（学生講演）

14:30 ～ 15:30 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

[1L09(学生講演)] 人造と天然黒鉛を出発材料としたデブリフリー還元型酸化グラフェンの電気化学特性

○伊藤 佳那[1]、齋藤 亮太[1]、滝本 大裕[2,3]、秀島 翔[1,2,3]、杉本 渉[1,2,3] （1. 信州大学総合工、2. 信州大繊維、3. 信州大先鋭材料研究所）

14:30 ～ 14:45

[1L10(学生講演)] ハイフ゛リット゛キャハ゜シタ用テ゛ュアルカチオン電解液による $H_2$ガス発生抑制メカニズムの解析

○近岡 優[1]、奥野 雄太[1]、櫻井 雅人[1]、上田 司[1]、岩間 悦郎[1]、直井 和子[2]、直井 勝彦[1,3] （1. 東京農工大学、2. 有限会社ケー・アント゛・タ゛フ゛ル、3. 次世代キャハ゜シタ研究センター）

14:45 ～ 15:00

[1L11(学生講演)] Effect of Nitrogen-Doping in Graphene on the Performance as a Supercapacitor Electrode

○ヤダヴ ロヒト[1]、ジョシ プレルナ[1]、原 正則[1]、吉村 雅満[1] （1. 豊田工業大学）

15:00 ～ 15:15

[1L12(学生講演)] Mn-Ni酸化物固溶体電極のキャパシタ特性と充放電機構

○丹羽 優希[1]、犬飼 潤治[2]、野原 愼士[2] （1. 山梨

©公益社団法人 電気化学会

大学　大学院医工農学総合教育部、2. 山梨大学クリーンエネルギー研究センター）

15:15 ～　15:30

---

S10.キャパシタ技術の新しい展開

## セッション5（一般講演）

15:30 ～ 16:30 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ)
(5223)

---

[1L13(一般講演)] EDLCキャパシタの4V駆動に向けた結晶/非晶カーボン電極の開発

〇澤田 裕樹[1]、和田 拓也[1]、福井 弘司[1]、中壽賀 章[1] （1. 積水化学工業（株））

15:30 ～　15:45

[1L14(一般講演)] $RuO_2$ナノシートと $TiO_2$ナノシートのシナジー効果による $RuO_2$のキャパシタンス向上

〇佐藤 祐輔[1]、齋藤 亮太[2]、滝本 大裕[1,3]、秀島 翔[1,2,3]、杉本 渉[1,2,3] （1. 信州大繊維、2. 信州大院総合工、3. 信州大RISM研）

15:45 ～　16:00

[1L15(一般講演)] キャパシタへの応用を指向した2成分系有機イオン性柔粘性結晶の作製とイオン伝導性評価

〇藤田 正博[1]、山口 将平[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、久保田 智志[2]、石本 修一[2] （1. 上智大学、2. 日本ケミコン）

16:00 ～　16:15

[1L16(一般講演)] 2成分系有機イオン性柔粘性結晶を用いた電気二重層キャパシタ

〇石本 修一[1]、久保田 智志[1]、白石 晏義[1]、藤田 正博[2] （1. 日本ケミコン(株)、2. 上智大学）

16:15 ～　16:30

---

S10.キャパシタ技術の新しい展開

## セッション6（特別講演）

16:30 ～ 17:15 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ)
(5223)

---

[1L17(特別講演)] 電極カーボン材料における高耐食性と高比表面積の両立

〇西原 洋知[1] （1. 東北大学）

16:30 ～　17:15

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## C4会場(ナノ界面)

S16.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/学生講演）

09:00 ～ 10:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

[1M01(一般講演)] 減衰全反射遠紫外分光法を用いたイオン液体電解液中での金属イオン溶媒和による電子構造解析

○今井 雅也[1]、田邉 一郎[1]、池羽田 晶文[2]、尾崎 幸洋[3]、福井 賢一[1,4]（1. 大阪大学、2. 農研機構、3. 関西学院大学、4. 分子科学研究所）

09:00 ～ 09:15

[1M02(学生講演)] イオン液体/電極界面におけるイオン吸着脱離ヒステリシスのアルキル鎖構造依存性

○岸田 響[1]、斉 成紫[1]、周 尉[2]、岩橋 崇[1]、大内 幸雄[1]（1. 東京工業大学、2. 上海大学）

09:15 ～ 09:30

[1M03(一般講演)] 金属ナノ構造界面におけるプロトン伝導性柔粘性結晶の相転移挙動評価

○福島 知宏[1]、鈴木 慎哉[2]、村越 敬[1]（1. 北海道大学大学院理学研究院、2. 北海道大学大学院総合化学院）

09:30 ～ 09:45

[1M04(一般講演)] 表面増強電子ラマン散乱による電気化学界面のその場計測

磯貝 太一[1]、本林 健太[1]、○池田 勝佳[1]（1. 名古屋工業大学）

09:45 ～ 10:00

S16.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）

10:00 ～ 11:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

[1M05(一般講演)] サブナノを拓くシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法

○葛目 陽義[1]、山元 公寿[1]（1. 東京工業大学）

10:00 ～ 10:15

[1M06(一般講演)] Tip-enhanced Raman spectroscopy of displacement process in mixed self-assembled monolayers of aromatic thiolates on Au(111)

○ＨＯＮＧ ＭＩＳＵＮ[1]、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）

10:15 ～ 10:30

[1M07(一般講演)] SEIRASによる有機電解液/電極界面の研究

○田澤 航平[1]、梅田 実[1]、曽根 理嗣[2]、細野 英司[3]、朝倉 大輔[3]、松田 弘文[3]、大澤 雅俊[1,4]（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、4. 北海道大学）

10:30 ～ 10:45

[1M08(一般講演)] Anion-Modulated Electrolyte/Monolayer/Electrolyte Interface in Redox-Active Self-Assembled Monolayers Probed with Photoelectron Spectroscopy

○ウォン レイモンド[1]、横田 泰之[1]、脇坂 暢[2]、犬飼 潤治[3]、金 有洙[1]（1. 理化学研究所、2. 富山県立大学、3. 山梨大学）

10:45 ～ 11:00

S16.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/学生講演）

11:00 ～ 12:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

[1M09(学生講演)] 電気化学電位制御下における界面分子挙動の光制御

○小山田 伸明[1]、南本 大穂[2]、村越 敬[2]（1. 北大院総化、2. 北大院理）

11:00 ～ 11:15

[1M10(一般講演)] コア／シェル量子ドットの電子構造が光励起電子移動に及ぼす影響

○上松 太郎[1]、笹倉 卓也[1]、鳥本 司[2]、桑畑 進[1]（1. 大阪大学、2. 名古屋大学）

11:15 ～ 11:30

[1M11(一般講演)] Synthesis of color-tunable Ag($In_xGa_{1-x}$)$S_2$/$GaS_y$ core/shell quantum dots

○Hoisang Watcharaporn[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）

11:30 ～ 11:45

[1M12(一般講演)] ゾル・ゲル法による量子ドット蛍光体を分散させた固体マトリクスの調製

○西村 大輝[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）

11:45 ～ 12:00

S16.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（受賞講演/一般講演）

13:00 ～ 14:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

[1M13(受賞講演)] 配位構造が精密制御された単一原子電子

©公益社団法人 電気化学会

移動触媒の開発

○神谷 和秀[1] （1. 大阪大学）

13:00 ～ 13:30

[1M14(一般講演)] ナノ構造電極界面における同位体水素発生反応の速度論的検証

○南本 大穂[1]、逢坂 凌[1]、向山 義治[2]、村越 敬[1]（1. 北海道大学、2. 東京電機大学）

13:30 ～ 13:45

[1M15(一般講演)] 水素発生反応を用いた合金サブナノ粒子の特性評価

○清水 佳那[1]、葛目 陽義[2]、今岡 享稔[1,2]、山元 公寿[1,2] （1. 東京工業大学　化学生命科学研究所、2. JST-ERATO）

13:45 ～ 14:00

S16.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/学生講演）

14:00 ～ 15:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

[1M16(一般講演)] アルカリ溶液中における有機物修飾したPt単結晶表面上の水素酸化反応/水素発生反応

○鷹屋 祥平[1]、久米田 友明[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1]、宮武 健治[2] （1. 千葉大学、2. 山梨大学）

14:00 ～ 14:15

[1M17(一般講演)] 金属窒素共ドープ炭素材料の熱処理条件が二酸化炭素還元能へ与える影響

○岩瀬 和至[1]、神谷 和秀[2]、Herranz Juan[3]、Ebner Kathrin[3]、Diercks Justus[3]、本間 格[1]、中西 周次[2] （1. 東北大学多元物質科学研究所、2. 大阪大学太陽エネルギー化学研究センター、3. ポールシェラー研究所）

14:15 ～ 14:30

[1M18(学生講演)] ニッケル電極上に構築した白金薄膜の酸素還元特性

○松野 里早子[1]、デリシャティ デリニカ[1]、近藤 敏啓[1] （1. お茶の水女子大学）

14:30 ～ 14:45

[1M19(一般講演)] Effect of Salt Concentration in the Electrolyte on Solvation Structure at Electrode/Electrolyte Interface

○王 磊[1]、野口 秀典[1,2]、魚崎 浩平[2] （1. 北海道大学、2. 物材機構）

14:45 ～ 15:00

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

## セッション6（一般講演/学生講演）

15:00 ～ 16:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

[1M20(学生講演)] 走査型電気化学セル顕微鏡を用いた電気二重層キャパシタ材料の局所電気化学計測

○河邉 佑典[1]、唐 睿[2]、西原 洋知[2]、福間 剛士[1]、高橋 康史[1,3] （1. 金沢大学、2. 東北大学、3. JSTさきがけ）

15:00 ～ 15:15

[1M21(一般講演)] Solvent-dependent Adsorption Structure of Nafion on Pt(111) Surface

Devivaraprasad Ruttala[1]、○増田 卓也[1] （1. 物質・材料研究機構）

15:15 ～ 15:30

[1M22(一般講演)] Nafion極薄膜/Pt(111)界面構造の解析

○金内 理矩[1]、齋藤 僚[1]、加藤 優[1]、田村 和久[2]、八木 一三[1] （1. 北海道大学、2. 原子力機構）

15:30 ～ 15:45

[1M23(一般講演)] 水溶性ポリマーが形成する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）

15:45 ～ 16:00

S16.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/学生講演）

16:00 ～ 16:45 C4会場(ナノ界面) (5224)

[1M24(一般講演)] Pd高指数面の水素吸蔵・酸化物生成のカチオン依存性

○木口 史也[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大学）

16:00 ～ 16:15

[1M25(学生講演)] 金基板上へのペロブスカイト構造のLayer-by-Layer構築

○高張 真美[1]、近藤 敏啓[1] （1. お茶の水女子大学）

16:15 ～ 16:30

[1M26(一般講演)] ベンゼン水溶液中 $TiO_2$(110)単結晶電極表面ステップテラス構造のフェノール光生成電極反応への影響

○永岡 駿[1]、門野 慎[1]、福井 賢一[1]、今西 哲士[1]（1. 大阪大学）

16:30 ～ 16:45

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## D1会場(基礎/基礎/クロモ)

一般学術講演分類

### ３．材料・デバイス：3.1表示材料・素子、3.2蛍光体材料、3.3その他の材料

セッション1（一般講演）

10:45 ～ 11:30 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

[1N01(一般講演)] 無電解めっきによるガスセンシングデバイス用電極の作製

○安田 美菜子[1]、橋新 剛[1]、久保田 弘[1]（1. 熊本大学）

10:45 ～ 11:00

[1N02(一般講演)] 銀スズ合金めっき圧延材のナノインデンテーション硬さ測定

○横堀 高志[1]、都丸 幸一[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）

11:00 ～ 11:15

[1N03(一般講演)] W-Mo-O複合酸化物の合成と評価

○福士 大輔[1]、佐々木 亮人[1]、末永 誠一[1]（1. 東芝マテリアル株式会社）

11:15 ～ 11:30

一般学術講演分類

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

セッション2（一般講演/学生講演）

13:00 ～ 13:45 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

[1N04(一般講演)] 有毒植物等の利用と使用済み活性炭の再利用による低コスト型リサイクル電池のための電極の試作と評価

○小松 真治[1]（1. 東海大学）

13:00 ～ 13:15

[1N05(学生講演)] 気泡撹拌によるアルミニウム陽極酸化の電極表面温度に関する三次元数値解析

○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）

13:15 ～ 13:30

[1N06(一般講演)] ウシ乳房炎診断チップ開発を目的としたSECMによる免疫機能評価

○熊谷 龍馬[1]、齋藤 咲椰[1]、高梨 遥[1]、熊谷 正志[2]、葛西 重信[1]（1. 東北工業大学、2. 杜の熊動物病院）

13:30 ～ 13:45

一般学術講演分類

### １．電気化学基礎：1.1溶液化学、1.2反応・基礎一般、1.3測定法、1.4溶融塩

セッション3（一般講演/学生講演）

13:45 ～ 14:45 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

[1N07(一般講演)] 輸率も考慮したワールブルグインピーダンス等価回路理論の多孔質電極への拡張

○城間 純[1]、藤原 直子[1]、山崎 眞一[1]、朝日 将史[1]、永井 つかさ[1]、五百蔵 勉[1]（1. 産業技術総合研究所）

13:45 ～ 14:00

[1N08(一般講演)] 実環境下における全固体型残留塩素センサの応答挙動

○吉田 和之[1]、岡村 昂汰[1]、氏家 俊太郎[1]、岡崎 慎司[1]（1. 横浜国立大学）

14:00 ～ 14:15

[1N09(学生講演)] 電子分極可能 MDによる電極電解液界面電子移動の理論的研究

○高橋 健[1]、中農 浩史[1,2]、佐藤 啓文[1,2,3]（1. 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻、2. 京都大学ESICB、3. 京都大学福井謙一記念研究センター）

14:15 ～ 14:30

[1N10(一般講演)] GUIによる初期値推定補助機能を実装した新しい電気化学インピーダンス解析ソフト

○小林 清[1]、鈴木 達[1]（1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

14:30 ～ 14:45

一般学術講演分類

### １．電気化学基礎：1.1溶液化学、1.2反応・基礎一般、1.3測定法、1.4溶融塩

セッション4（一般講演）

15:00 ～ 15:45 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

[1N11(一般講演)] ジュール熱容量法による MHD電極における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[11,2]（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

©公益社団法人 電気化学会

ステム理工学研究科、11. クィーンズランド大学）

15:00 ～　15:15

[1N12(一般講演)] 多重 MHD電極による銅の酸化還元反応における正負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. クィーンズランド大学、11. 職業能力開発総合大学校）

15:15 ～　15:30

[1N13(一般講演)] 多重 MHD電極によるフェリシアン・フェロシアン酸化還元反応における正負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. クィーンズランド大学、10. 職業能力開発総合大学校）

15:30 ～　15:45

---

一般学術講演分類

## １．電気化学基礎：1.1溶液化学、1.2反応・基礎一般、1.3測定法、1.4溶融塩

### セッション5（一般講演）

15:45 ～ 16:30　D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

---

[1N14(一般講演)] 回転磁気電析におけるキラル対称性の破れ

○茂木 巖[1]、森本 良一[2]、青柿 良一[3]、高橋 弘紀[1]（1. 東北大学金研、2. SAITEC、3. 職業大）

15:45 ～　16:00

[1N15(一般講演)] イオン空孔由来のナノバブルによる銅酸化皮膜形成阻止効果

押切 剛伸[1]、高木 智士[9]、浅田 隆志[9]、○三浦 誠[2]、杉山 敦史[3,4,5]、三浦 美紀[6]、森本 良一[7]、茂木 巖[8]、山内 悠輔[10,5]、青柿 良一[11,5]（1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 北海道職業能力開発大学校、3. 吉野電化工業（株）、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. 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. 福島大学大学院、10. Univ. of Queensland、11. 職業能力開発総合大学校）

16:00 ～　16:15

[1N16(一般講演)] 高磁場中におけるイオン空孔由来のマイクロバブルによる垂直 MHD流れの測定

○高木 智士[1]、浅田 隆志[1]、押切 剛伸[2]、茂木 巖[3]、青柿 良一[4,5]（1. 福島大学大学院　共生システム理工学研究科、2. 山形産業技術短期大学校、3. 東北大学金属材料研究所、4. 職業能力開発総合大学校、5. 物質・材料研究機構）

16:15 ～　16:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## D2会場(溶融塩)

S6.溶融塩化学・技術の新展開

### 【溶融塩化学・技術の新展開】
### セッション1（一般講演/学生講演）
10:00 ～ 11:00 D2会場(溶融塩) (5234)

[1O01(学生講演)] 構造の異なる4級イオン液体中での酸素還元挙動の解析
○東 敏和[1]、山田 裕久[1]、阪口 祐紀[1]、野水 大輝[2]、綱島 克彦[2]、酒井 智香子[1]、片倉 勝己[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）
10:00 ～ 10:15

[1O02(学生講演)] 室温におけるフッ素ガス製造: 純度と電流効率
○島 圭太[1]、杉本 拓哉、松本 一彦[1]、萩原 理加[1]（1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科）
10:15 ～ 10:30

[1O03(一般講演)] Electrodeposition of Co in an Amide-type Ionic Liquid under a Magnetic Field
○Manjum Marjanul[1]、Serizawa Nobuyuki[1]、Katayama Yasushi[1]（1. Keio Univ.）
10:30 ～ 10:45

[1O04(学生講演)] $TiCl_4$を含有する AlCl-EMICイオン液体からの Al-Ti合金の電析
○木澤 尭大[1]、熊谷 剛彦[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、野沢 泰佑[2]、伊達 博充[2]（1. 北海道大学大学院工学院、2. 日本製鉄株式会社）
10:45 ～ 11:00

S6.溶融塩化学・技術の新展開

### セッション2（一般講演/学生講演）
11:00 ～ 12:00 D2会場(溶融塩) (5234)

[1O05(学生講演)] 溶融 NaCl– $CaCl_2$– CaO中における $SiO_2$溶解挙動と Si電析
○馬 元嘉[1]、山本 貴之[1]、安田 幸司[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）
11:00 ～ 11:15

[1O06(学生講演)] 溶融 KF– KCl– $K_2SiF_6$中における Si電析に与える $F^-/Cl^-$比率の影響
○髙橋 俊太[1]、近藤 愛理[1]、法川 勇太郎[1]、安田 幸司[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）
11:15 ～ 11:30

[1O07(一般講演)] 「溶融 NaCl-$CaCl_2$中におけるステンレス鋼の腐食挙動」“ Corrosion Behavior of Stainless Steels in molten NaCl-$CaCl_2$”
○中出 邦亮[1]、鈴木 祐太[1]、後藤 琢也[1]（1. 同志社大学）
11:30 ～ 11:45

[1O08(一般講演)] 単分散 $CeO_2$:$Sm^{3+}$ナノ粒子と共存する $(Li,Na,K)_2CO_3$のイオン伝導
○水畑 穣[1]、市川 裕大[1]、牧 秀志[1]、松井 雅樹[1]（1. 神戸大学）
11:45 ～ 12:00

S6.溶融塩化学・技術の新展開

### セッション3（受賞講演）
13:00 ～ 13:30 D2会場(溶融塩) (5234)

[1O09(受賞講演)] 溶融塩およびイオン液体中における新規な電気化学反応とその応用
○野平 俊之[1]（1. 京都大学）
13:00 ～ 13:30

S6.溶融塩化学・技術の新展開

### セッション4（一般講演/学生講演）
13:45 ～ 15:00 D2会場(溶融塩) (5234)

[1O10(一般講演)] 分岐鎖を有するイオン液体の Liイオン伝導体としての特性と評価
○柿部 剛史[1]、大畑 俊貴[1]、本多 礼於那[1]、岸 肇[1]（1. 兵庫県立大学　院工）
13:45 ～ 14:00

[1O11(一般講演)] Na二次電池用イオン液体電解質の合成と評価 (I)
-諸特性に及ぼす双性イオンの添加効果-
○高橋 玲衣[1]、上村 麻由[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1]（1. 上智大学理工）
14:00 ～ 14:15

[1O12(学生講演)] アルカリ金属イオン二次電池用 FTA系イオン液体電解質の開発
○西島 士湧[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）
14:15 ～ 14:30

[1O13(一般講演)] 種々のカチオンを含むスルホラン系電解液の特性評価及びその電池特性
○稲葉 航平[1]、高橋 圭太朗[1]、石野 優貴[1]、平岡 紘次[1]、潮田 祐丞[1]、横幕 裕司[1]、宮内 響[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1]（1. 工学院大学、2. 横浜国立大学）
14:30 ～ 14:45

[1O14(学生講演)] 溶媒和イオン液体及び高濃度電解液にお

©公益社団法人 電気化学会

ける Liイオン輸送特性支配因子

○重信 圭佑[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

14:45 ～　15:00

---

S6.溶融塩化学・技術の新展開

## セッション5（一般講演/学生講演）

15:15 ～ 16:15　D2会場(溶融塩) (5234)

---

[1O15(学生講演)] イオン液体を用いたフロー熱電発電の創出：対流冷却と熱電気化学発電の統合

○池田 寛[1]、福井 一輝[1]、村上 陽一[1] （1. 東京工業大学）

15:15 ～　15:30

[1O16(一般講演)] イオン液体を電解液に用いた中低温作動リチウム金属電池の $FeS_2$正極の挙動

○原口 隆太郎[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科）

15:30 ～　15:45

[1O18(学生講演)] 単カチオンイオン液体中におけるカリウムイオンのグラファイトへの挿入・脱離挙動

○山本 大樹[2]、窪田 啓吾[1]、陳 致堯[1]、松本 一彦[2]、萩原 理加[2] （1. ChEM-OIL, 産業技術総合研究所、2. 京都大学大学院エネルギー科学研究科）

16:00 ～　16:15

---

S6.溶融塩化学・技術の新展開

## セッション6（一般講演/学生講演）

16:15 ～ 17:00　D2会場(溶融塩) (5234)

---

[1O19(一般講演)] 水和物溶融体の$^1$H qNMRの信号強度に対するイオン間相互作用と水和構造の影響

○牧 秀志[1]、水畑 穣[1] （1. 神戸大学）

16:15 ～　16:30

[1O20(一般講演)] CVと ESRを用いたイオン液体中のニトロキシラジカルの並進・回転拡散挙動

○田原 弘宣[1]、井村 航[1]、北川 覚[1]、相樂 隆正[1] （1. 長崎大学）

16:30 ～　16:45

[1O21(学生講演)] レーザー干渉顕微鏡を用いたリチウム電析時における濃度分布のその場測定

○三木 昭典[1]、西川 慶[2]、Rosso Michel[3]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] （1. 北海道大学大学院工学院、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、3. エコール・ポリテクニーク）

16:45 ～　17:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月17日(火)

## D3会場(腐食/技術教育)

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】

セッション1（一般講演）

09:45 ～ 10:30 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[1P01(一般講演)] 防錆剤含有の融雪剤の水溶液における SM400鋼の腐食挙動

○熊谷 剛彦[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、中村 広美[2]（1. 北海道大学、2. NEXCO東日本）

09:45 ～ 10:00

[1P02(一般講演)] 発錆炭素鋼に生成するさび層の構造と電気化学特性に及ぼす金属塩の影響

○土谷 博昭[1]、焦 京鈺[1]、金 暻泰[1]、花木 宏修[1,2]、山下 正人[1,2]、藤本 慎司[1]（1. 大阪大学、2. 京都マテリアルズ）

10:00 ～ 10:15

[1P03(一般講演)] 液中イオン銃による鉄表面の局部硫化反応の定量評価

○伏見 公志[1]、中辻 慧[1]、北川 裕一[1]、長谷川 靖哉[1]（1. 北海道大学）

10:15 ～ 10:30

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション2（一般講演）

10:30 ～ 10:45 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[1P04(一般講演)] Al 合金表面に形成した２層構造を持つ自己修復性表面処理層の開発とその防食能

○千葉 誠[1]、柳本 はるの[1]、冨岡 弓乃[1]、辻 湧貴[1]、河村 弥季[1]、平澤 晃大[1]、奥山 遥[1]、兵野 篤[1]、高橋 英明[1]（1. 旭川高専）

10:30 ～ 10:45

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション3（学生講演）

10:45 ～ 11:00 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[1P05(学生講演)] 層状複水酸化物含有アクリルゲルシートを用いた鉄の腐食抑制の最適化

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

10:45 ～ 11:00

S12.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（学生講演）

11:00 ～ 11:15 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[1P06(学生講演)] Simultaneous fabrication of Ni micro-strips and micro-rods using multicapillary Sf-MDC

○Muhammad Bilal[1]、坂入 正敏[1]（1. Hokkaido University）

11:00 ～ 11:15

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション5（一般講演）

11:15 ～ 11:45 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[1P07(一般講演)] 二層陽極酸化による半導体ナノスルーホールメンブレンの形成

○柳下 崇[1]、中村 貴紀[1]、益田 秀樹[1]（1. 首都大学東京）

11:15 ～ 11:30

[1P08(一般講演)] Mg合金のジンケート処理中に見られる振動現象の解析

○安住 和久[1]、池田 和樹[1]、渡邉 純平[1]、山本 裕之[1]（1. 北海道大学）

11:30 ～ 11:45

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション6（招待講演）

13:00 ～ 14:00 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[1P09(招待講演)] ハイブリッドめっきを活用した次世代高安全性大容量 Liイオン電池電極材料の創製

○呉 松竹[1]（1. 名古屋工業大学）

13:00 ～ 14:00

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション7（学生講演）

14:00 ～ 14:15 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[1P10(学生講演)] ハイブリッド電解法による TiO-TiN/$MoO_x$複合膜の創製および LIB負極としての特性評価

○河合 光[1]、呉 松竹[1]、陳 雪文[1]、井上 貴斗[1]、日原 岳彦[1]、八代 仁[2]（1. 名古屋工業大学、2. 岩手大学）

14:00 ～ 14:15

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション8（一般講演）

14:15 ～ 14:45 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[1P11(一般講演)] アルカリ水電解に用いる酸素発生用 Co-Zn合金電極の活性に及ぼす熱処理の影響

○高橋 脩[1]、佐藤 寛之[1]、千葉 賢太郎[1]、橋本

©公益社団法人 電気化学会

功二[1]、加藤 善大[1] （1. 東北工業大学）

14:15 ～　14:30

[1P12(一般講演)] 海水電解用酸素発生陽極を用いた新規なイオン交換膜法の検討

○金井 琴乃[1]、柴田 玄太[1]、橋本 功二[1]、加藤 善大[1] （1. 東北工業大学）

14:30 ～　14:45

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## 授賞式・記念講演会場

記念講演

【記念講演】 第39回加藤記念講演

16:20 ～ 17:00 授賞式・記念講演会場 (NITech Hall)

[2AW01(記念講演)] 電気化学と錯体化学の交差点で育んだ配位プログラミングの科学

○西原 寛[1] （1. 東京大学）

16:20 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

## 2020年3月18日(水)

## A1会場(燃料)

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

### 【燃料電池の展開ー材料からシステムまで（ AFC、PEFC(アルカリ膜型、 DMFC等を含む)、 PAFC）】

### セッション9（一般講演）

09:00 ～ 10:15 A1会場(燃料) (2311)

[2A01(一般講演)] 過酸化水素生成を抑制し水素酸化反応を阻害しない有機物修飾 Pt単結晶電極

○星 永宏[1]、鷹屋 祥平[1]、中村 将志[1] （1. 千葉大学）

09:00 ～ 09:15

[2A02(一般講演)] ヘテロポリ酸を燃料極反応媒体に用いたPEFCの発電特性評価

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

09:15 ～ 09:30

[2A03(一般講演)] PEFCアノードにおける金属酸化物と複合化した Pt触媒の不純物被毒耐性の第一原理計算

○尾澤 伸樹[1]、久保 百司[1] （1. 東北大学）

09:30 ～ 09:45

[2A04(一般講演)] 急速昇温により焼成した固体高分子形燃料電池のアノード用 Pt-Ru/C触媒の性能の評価

○熊谷 寿暉[1]、宇井 幸一[1]、金田 康雄[2]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学大学院、2. 株式会社ジュークス）

09:45 ～ 10:00

[2A05(一般講演)] Pd-Sn/Nano-C複合ナノ材料の創製およびDEFC電極触媒としての特性評価

○呉 松竹[1]、高橋 克典[1]、劉 嘉成[1]、日原 岳彦[1]、Fang Shaoli[2]、Wang Yue[2] （1. 名古屋工業大学、2. テキサス大学）

10:00 ～ 10:15

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

### セッション10（特別講演）

10:15 ～ 11:00 A1会場(燃料) (2311)

[2A06(特別講演)] 鉄道総研における燃料電池鉄道車両開発の取組み

○米山 崇[1]、小川 賢一[1]、山本 貴光[1]、柏木 隆行[1]、須藤 貴幸[1] （1. 公益財団法人鉄道総合技術研究所）

10:15 ～ 11:00

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

### セッション11（授賞式）

11:00 ～ 11:15 A1会場(燃料) (2311)

[2A-AW1] 授賞式

11:00 ～ 11:15

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

### セッション12（特別講演）

11:15 ～ 12:00 A1会場(燃料) (2311)

[2A07(特別講演)] 高性能・高耐久 PEFC用の電極触媒開発

○内田 裕之[1] （1. 山梨大学）

11:15 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## A3会場(光)

S3.光電気化学とエネルギーの変換

### 【光電気化学とエネルギーの変換】
### セッション7（一般講演）

09:30 ～ 10:15 A3会場(光) (2321)

[2C01(一般講演)] 逆型有機薄膜太陽電池のカソードを剥離させることにより得られる可視光誘起高利得光アノード

○長井 圭治[1]、桑原 貴之[3]、アーマド モファド ファイルス[2,1]、辛川 誠[3]、當摩 哲也[3]、中野 正浩[3]、高橋 光信[3] （1. 東京工業大学、2. マレーシア大学ペルリス校、3. 金沢大学）

09:30 ～ 09:45

[2C02(一般講演)] 共有結合性有機構造体の光電気化学反応への応用

○細川 智哉[1]、都司 柾貴[1]、神谷 和秀[1,2]、原田 隆史[2]、中西 周次[1,2] （1. 大阪大学、2. 太陽エネルギー化学研究センター）

09:45 ～ 10:00

[2C03(一般講演)] スピンコート法により作製した $TiO_2$ / $WO_3$ 複合電極の光電気化学特性

○元辻 みのり[1]、松田 泰明[1]、東本 慎也[1] （1. 大阪工業大学）

10:00 ～ 10:15

S3.光電気化学とエネルギーの変換

### セッション8（一般講演/学生講演）

10:15 ～ 11:00 A3会場(光) (2321)

[2C04(一般講演)] 電解オゾン水処理と紫外線照射による低環境負荷な繊維の処理法

○落合 剛[1,2]、石川 洋輔[3]、名倉 俊成[3]、木村 悟隆[4] （1. (地独)神奈川県立産業技術総合研究所、2. 東京理科大学、3. 日清紡テキスタイル(株)、4. 長岡技術科学大学院）

10:15 ～ 10:30

[2C05(一般講演)] カーボン担体による水中における電気化学的 $CO_2$還元性能の向上

○佐藤 俊介[1]、斉田 謙一郎[2]、関澤 佳太[1]、前田 理[2]、森川 健志[1] （1. 豊田中央研究所、2. 北海道大学）

10:30 ～ 10:45

[2C06(学生講演)] $CO_2$還元反応における助触媒担持 $TiO_2$の反応生成物選択性

○落合 弘也[1]、郡司 貴雄[1]、松本 太[1] （1. 神奈川大学）

10:45 ～ 11:00

S3.光電気化学とエネルギーの変換

### セッション9（受賞講演）

11:00 ～ 11:30 A3会場(光) (2321)

[2C07(受賞講演)] 半導体および金属錯体光触媒を組み合わせた光電気化学系の開発

○熊谷 啓[1] （1. 東北大学）

11:00 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## A4会場(燃料/電解/電解)

S11.電解技術の新展開

### 【電解技術の新展開】

### セッション1（一般講演）

09:00 ～ 09:15 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

[2D01(一般講演)] カーボンナノチューブを素材としたPGMフリー高性能電池触媒のデザイン

○中嶋 直敏[1]、西田 仁[1]、松田 潤子[1] （1. 九州大学）

09:00 ～ 09:15

S11.電解技術の新展開

### セッション2（学生講演）

09:15 ～ 10:30 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

[2D02(学生講演)] 電解二酸化マンガンの酸素還元活性に及ぼす粒径および熱処理の影響

○上田 祐司[1]、小林 大介[1]、藤本 航太朗[2]、中山 雅晴[1,3] （1. 山口大学、2. 東ソー（株）、3. ブルーエナジーセンター）

09:15 ～ 09:30

[2D03(学生講演)] アルカリ水溶液中における銀修飾白金電極上でのグリセリン酸化反応機構の解析 Analysis of Glycerol Oxidation Reaction Mechanism on Silver-Modified Platinum Electrodes in Alkaline Medium

○濱田 拓哉[1]、知久 昌信[1]、樋口 栄次[1]、井上 博史[1] （1. 大阪府立大学　大学院工学研究科）

09:30 ～ 09:45

[2D04(学生講演)] $SnO_2$電極におけるオゾン生成に及ぼすドープ種の影響

○金内 貴文[1]、霞 裕幸[2]、轟 直人[1]、石井 智紘[3]、松本 聡[3]、今井 庸介[3]、和田山 智正[1] （1. 東北大学大学院　環境科学研究科、2. 東北大学　工学部、3. 石福金属興業株式会社）

09:45 ～ 10:00

[2D06(学生講演)] アルカリ水電解の大規模気液二相流電気化学連成解析

○村上 直紀[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

S11.電解技術の新展開

### セッション3（学生講演）

10:30 ～ 11:45 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

[2D07(学生講演)] ガス拡散電極を使用した水溶液中での炭化水素の部分酸化反応

○加藤 慎太郎[1]、原田 隆史[2]、神谷 和秀[1,2]、中西 周次[1,2] （1. 大阪大学大学院、2. 大阪大学太陽エネルギー化学研究センター）

10:30 ～ 10:45

[2D08(学生講演)] PEM水電解における電解効率の水素同位体分離への影響

○谷井 理沙子[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、佐藤 洸基[2]、羽田 貴英[2] （1. 北海道大学、2. 東京ガス株式会社）

10:45 ～ 11:00

[2D09(学生講演)] 5・6族金属酸化物をベースとした二元系薄膜電極の硫酸中における酸素発生反応の検討

○平山 想真[1]、石原 顕光[2]、角 恭伍[1]、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）

11:00 ～ 11:15

[2D10(学生講演)] 水素ポンピングによる重水素同位体分離に対する触媒の影響

○原田 健児[1]、保田 諭[2]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] （1. 北海道大学、2. 日本原子力研究開発機構）

11:15 ～ 11:30

[2D11(学生講演)] トルエン直接電解水素化電解槽における物質移動改善のためのドット状カソード触媒層

○杉田 雄也[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）

11:30 ～ 11:45

S11.電解技術の新展開

### セッション4（受賞講演）

11:45 ～ 12:15 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

[2D12(受賞講演)] 再生可能エネルギー固定化を目指した有機ハイドライド電解合成に関する研究

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

11:45 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## A5会場(有機/有機/溶液)

S4.有機電子移動化学における新潮流

### 【有機電子移動化学における新潮流】
### セッション6（一般講演/学生講演）
09:00 ～ 10:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

[2E01(一般講演)] アミノ酸構造を側鎖に有するアクリルアミド系熱応答性高分子グラフト炭素電極を用いたアミノ酸認識
○石船 学[1]、杉野 有理[1]（1. 近畿大学）
09:00 ～ 09:15

[2E02(一般講演)] ニトロアルカン溶媒中のリチウム塩の会合状態がもたらす特異なラジカルカチオン安定化効果：分光学的解析に基づく溶液構造の考察と電解合成への応用
○信田 尚毅[1,2]、今田 泰史[2]、岡田 洋平[3]、千葉 一裕[2]（1. 東京工業大学　物質理工学院、2. 東京農工大学　大学院農学研究院、3. 東京農工大学　大学院工学研究院）
09:15 ～ 09:30

[2E03(学生講演)] エノールエーテルの電気化学的特性評価と[2+2]環化付加反応
○堀口 元規[1]、神谷 秀博[1]、岡田 洋平[1]（1. 東京農工大学）
09:30 ～ 09:45

[2E04(一般講演)] 界面電子移動反応による極性変換ディールスアルダー反応
○中山 海衣[1]、前田 尚也[1]、堀口 元規[1]、神谷 秀博[1]、岡田 洋平[1]（1. 東京農工大学）
09:45 ～ 10:00

S4.有機電子移動化学における新潮流

### セッション7（招待講演/一般講演）
10:00 ～ 10:45 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

[2E05(一般講演)] 光電気化学反応を利用したケトンの酸化反応
○舘野 拓之[1]、三石 雄悟[1]、佐山 和弘[1]（1. 産業技術総合研究所）
10:00 ～ 10:15

[2E06(招待講演)] 光誘起電子移動反応を用いたチオフェン縮環多環芳香族化合物の合成
○松井 康哲[1]（1. 大阪府立大学）
10:15 ～ 10:45

S4.有機電子移動化学における新潮流

### セッション8（一般講演/学生講演）
10:45 ～ 11:45 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

[2E07(学生講演)] フロー電解リアクターを用いたアルデヒドのシアノメチル化反応
○國本 俊平[1]、田中 宏樹[1]、林田 賢佑[1]、光藤 耕一[1]、菅 誠治[1]（1. 岡山大学）
10:45 ～ 11:00

[2E08(学生講演)] PEM型リアクターを用いるα-フェニル桂皮酸の電解不斉水素化反応
○深澤 篤[1]、田中 健太[1]、跡部 真人[1]、橋本 康嗣[2]、小堀 良浩[2]、佐藤 康司[2]（1. 横浜国立大学大学院、2. JXTGエネルギー(株)）
11:00 ～ 11:15

[2E09(学生講演)] 合金電極触媒を用いたジフェニルアセチレンから*cis*-スチルベンへの選択的電解水素化
○野上 周嗣[1]、簑島 樹里[2]、深澤 篤[2]、田中 健太[2]、長澤 兼作[2]、光島 重徳[2]、跡部 真人[2]（1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学大学院 ）
11:15 ～ 11:30

[2E10(一般講演)] SPE型プロピレン電解部分酸化反応における $PtO_x$ アノードの触媒作用
星野 良輔[1]、○井口 翔之[1]、山中 一郎[1]（1. 東京工業大学）
11:30 ～ 11:45

S4.有機電子移動化学における新潮流

### セッション9（特別講演）
11:45 ～ 12:30 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

[2E11(特別講演)] 光酸を利用した新しい反応の開発
○椿 一典[1]（1. 京都府立大学 大学院生命環境科学研究科）
11:45 ～ 12:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## A6会場(生命)

S5.生命科学と電気化学

### 【生命科学と電気化学】
### セッション7（一般講演）

09:00 ～ 10:00 A6会場(生命) (2341)

[2F01(一般講演)] 微小電極を用いたシトクロム*c*とシトクロム*c*オキシダーゼの電子移動測定

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

09:00 ～ 09:15

[2F02(一般講演)] EQCM測定を利用したシトクロム*c*の酸化還元挙動の解析

○山田 浩平[1]、丸山 皓己[1]、朝倉 則行[1] （1. 東京工業大学）

09:15 ～ 09:30

[2F03(一般講演)] 直接電子移動型 FADグルコース脱水素酵素における電子伝達能の向上

○伊藤 広平[1]、奥田 順子[2]、津川 若子[1]、浅野 竜太郎[1]、池袋 一典[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大院工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:30 ～ 09:45

[2F04(一般講演)] シトクロム$b_{562}$融合による新規直接電子移動型 FAD依存型グルコース脱水素酵素の構築と機能解析

○柳瀬 琢望[1]、奥田 順子[2]、小嶋 勝博[1]、津川 若子[1]、浅野 竜太郎[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大院・工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:45 ～ 10:00

S5.生命科学と電気化学

### セッション8（学生講演）

10:00 ～ 11:00 A6会場(生命) (2341)

[2F05(学生講演)] 液膜型セルで構築された模擬細胞集合体を用いた電気魚の発電機構の解明

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

10:00 ～ 10:15

[2F06(学生講演)] ナノファイバーを用いたカーボンナノチューブ配向バイオカソードの構築

○二村 梨絵[1]、坂元 博昭[1,2]、髙村 映一郎[1]、里村 武範[2,3]、末 信一朗[1,2,3] （1. 福井大学院・工・繊維、2. 福井大学・ 生命セ、3. 福井大学院・工・生物応用化）

10:15 ～ 10:30

[2F07(学生講演)] 改良型乳酸酸化酵素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]、池袋 一典[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大院工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

10:30 ～ 10:45

[2F08(学生講演)] マルチ銅オキシダーゼ CueOのヘリックス欠損変異体による直接電子移動型酵素電極反応の速度論的解析と特性評価

○足立 大宜[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、片岡 邦重[2]、加納 健司[1] （1. 京大院農、2. 金沢大理工）

10:45 ～ 11:00

S5.生命科学と電気化学

### セッション9（招待講演/一般講演）

11:00 ～ 12:00 A6会場(生命) (2341)

[2F09(一般講演)] 温故知新セミナー　企画趣旨説明

○四反田 功[1]、辻村 清也[2] （1. 東京理科大学、2. 筑波大学）

11:00 ～ 11:15

[2F10(招待講演)] 転機を活かすーマイクロバイオ電気化学との出会いー

○末永 智一[1] （1. 東北大学）

11:15 ～ 11:45

[2F11(一般講演)] 温故知新セミナー　総合討論

○辻村 清也[1]、四反田 功[2] （1. 筑波大学、2. 東京理科大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## B1会場(電池)

S8.電池の新しい展開

### 【電池の新しい展開】

### セッション9（一般講演/学生講演）

09:00 ～ 09:45 B1会場(電池) (5111)

[2G01(学生講演)] Simultaneously Enhancing the Thermal Stability and Electrochemical Performance of Solid Polymer Electrolytes by Incorporating Rod-like $Zn_2(OH)BO_3$ particles

○武 志俊[1]、謝 正坤[1]、岳 喜岩[1]、王 佳佳[1]、Kitiphatpiboon Nutthaphak[1]、于 涛[1]、吉田 暁弘[1,2]、阿布都拉 阿布里提[1]、官 国清[1,2]（1. 弘前大学理工学研究科、2. 弘前大学地域戦略研究所）

09:00 ～ 09:15

[2G02(一般講演)] ポリエーテル系高分子/$Na_2Zr_2Si_2PO_{12}$複相固体電解質を用いた全固体 Na電池の作製および電池特性の評価

○平岡 紘次[1]、加藤 優輝[1]、本林 秀文[2]、金子 博[2]、田崎 雄三[2]、小林 剛[3]、関 志朗[1]（1. 工学院大学、2. 豊島製作所、3. 電力中央研究所）

09:15 ～ 09:30

[2G03(学生講演)] ナトリウムイオン伝導性 $Na_2S$-$B_2S_3$系ガラス固体電解質の作製

○辻 史香[1]、井上 文音[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1,2]（1. 大阪府立大学、2. 京都大学ESICB）

09:30 ～ 09:45

S8.電池の新しい展開

### セッション10（一般講演/学生講演）

09:45 ～ 10:30 B1会場(電池) (5111)

[2G04(一般講演)] 液相合成 $Na_3SbS_4$電解質を用いた全固体ナトリウム硫黄電池の高容量化

○安藤 鷹[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1]（1. 大阪府立大学）

09:45 ～ 10:00

[2G05(学生講演)] 全固体電池における $Na_2FeS_2$正極活物質の充放電挙動

○奈須 滉[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1]（1. 大阪府立大学大学院 工学研究科 応用化学分野）

10:00 ～ 10:15

[2G06(学生講演)] メカノケミカル法を用いて作製した $Na_{3-x}P_{1-x}W_xS_4$固体電解質の特性評価

○辻 史香[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1,2]（1. 大阪府立大学、2. 京都大学ESICB）

10:15 ～ 10:30

S8.電池の新しい展開

### セッション11（受賞講演）

10:30 ～ 11:00 B1会場(電池) (5111)

[2G07(受賞講演)] リチウム・ナトリウム・カリウムインサーション材料の固体化学・電気化学的探究と物質開拓

○久保田 圭[1]（1. 東京理科大学）

10:30 ～ 11:00

S8.電池の新しい展開

### セッション12（特別講演）

11:00 ～ 12:00 B1会場(電池) (5111)

[2G08(特別講演)] 次世代リチウム二次電池実現のキーとなる電解液技術

○石川 正司[1]（1. 関西大学）

11:00 ～ 11:30

[2G09(特別講演)] 放射光オペランド計測に基づく全固体リチウムイオン電池高性能化に向けた提言

○雨澤 浩史[1]（1. 東北大学）

11:30 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## B2会場(電池)

S8.電池の新しい展開

### 【電池の新しい展開】

### セッション10（一般講演/学生講演）

09:00 ～ 10:00 B2会場(電池) (5211)

[2H01(一般講演)] 高担持硫黄正極およびLiドープ黒鉛負極を用いたLiイオン硫黄電池の特性評価

○潮田 祐丞[1]、石野 優貴[1]、高橋 圭太朗[1]、稲葉 航平[1]、町田 和輝[1]、宮内 響[1]、川村 達哉[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1]（1. 工学院大学、2. 横浜国立大学）

09:00 ～ 09:15

[2H02(一般講演)] 酸素欠陥を導入したルチル型 Nb-doped $TiO_2$からなる負極の Na吸蔵－放出特性

○薄井 洋行[1,3]、道見 康弘[1,3]、大西 真也[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）

09:15 ～ 09:30

[2H03(学生講演)] 炭素電極上で起こるイオン液体の還元分解

○水野 将希[1]、カウシク シュバム[1]、楊 歓[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1]（1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科）

09:30 ～ 09:45

[2H04(学生講演)] Vanadium doped MoS2 to form VxMoySz: a promising anode with excellent performance for sodium ion batteries

○岳 喜岩[1]、王 佳佳[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）

09:45 ～ 10:00

S8.電池の新しい展開

### セッション11（一般講演/学生講演）

10:00 ～ 11:00 B2会場(電池) (5211)

[2H05(一般講演)] 種々の有機電解液における $Mg_3Bi_2$合金負極の電気化学挙動

○嵯峨根 史洋[1]、松井 雅樹[2]、昆野 昭則[1]、金村 聖志[3]（1. 静岡大学、2. 神戸大学、3. 首都大学東京）

10:00 ～ 10:15

[2H06(一般講演)] $Mg^{2+}$/アニオン静電相互作用を制御した電解液中での Mg金属析出反応機構の解明

○山本 健太郎[1]、トウルソン フィロラ[1]、万代 俊彦[2]、中西 康次[3]、袖山 慶太郎[2]、館山 佳尚[2]、内山 智貴[1]、松永 利之[1]、金村 聖志[4]、内本 喜晴[1]（1. 京都大学、2. 物質・材料研究機構、3. 兵庫県立大学、4. 首都大学東京）

10:15 ～ 10:30

[2H07(学生講演)] グライム系電解液中における Mg析出溶解反応の"その場"観察

○西川 尚志[1]、嵯峨根 史洋[1]（1. 静岡大学）

10:30 ～ 10:45

[2H08(一般講演)] 塩化銅を正極活物質としたアルミニウム金属二次電池の電気化学特性

○崔 協力[1]、西川 慶[1]、上村 祐也[2]、津田 哲哉[2]（1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構、2. 大阪大学）

10:45 ～ 11:00

S8.電池の新しい展開

### セッション12（一般講演/学生講演）

11:00 ～ 12:00 B2会場(電池) (5211)

[2H09(一般講演)] 酸化鉄/還元型酸化グラフェンを正極に用いたアルミニウム二次電池の特性評価

○藤澤 友稀[1]、知久 昌信[1]、樋口 栄次[1]、井上 博史[1]（1. 大阪府立大学　大学院工学研究科）

11:00 ～ 11:15

[2H10(一般講演)] 鉛蓄電池における正極利用率決定機構の解析

○平野 博紀[1]、古田土 克倫[1]、住谷 圭二[1]、原田 素子[1]、木村 隆之[1]（1. 日立化成(株)）

11:15 ～ 11:30

[2H11(学生講演)] 正極集電体に黒鉛系複合材料を用いた鉛蓄電池の種々の充放電特性

○大平 郁弥[1]、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]、薮塚 武史[3]、高井 茂臣[3]、八尾 健[1]（1. 香川高等専門学校、2. 東洋炭素株式会社、3. 京都大学）

11:30 ～ 11:45

[2H12(一般講演)] ナノカーボンと薄層水酸化ニッケル複合体の電池電極特性

○木村 一希[1]、横井 和真[1]、堀之内 理紗[1]、石井 陽祐[1]、川崎 晋司[1]（1. 名古屋工業大学大学院工学研究科）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## B3会場(電池)

S8.電池の新しい展開

### 【電池の新しい展開】

### セッション9（一般講演/学生講演）

09:00 ～ 10:00 B3会場(電池) (5212)

[2I01(一般講演)] カーボンナノチューブ電極の構造によるリチウム空気電池の容量変化

○畠山 義清[1]、須賀 亮文[1]、白石 壮志[1] （1. 群馬大学）

09:00 ～ 09:15

[2I02(一般講演)] 水系リチウム-空気二次電池用触媒$Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$(*Ln* = La, Pr, and Nd; 0 ≤ *x* ≤1.4)の構造および触媒活性

○溝口 貴士[1]、園木 秀聡[1]、田港 聡[1]、森 大輔[1]、武田 保雄[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

09:15 ～ 09:30

[2I03(学生講演)] リチウム–空気二次電池正極用オキシ水酸化物触媒 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_5(OH)_2{\cdot}2H_2O$の活性に及ぼす Bサイト元素の影響

○園木 秀聡[1]、溝口 貴士[1]、森 大輔[1]、田港 聡[1]、武田 保雄[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

09:30 ～ 09:45

[2I04(一般講演)] 電解法を用いた金属空気二次電池用LaMnSrおよび LaMnCa酸化物触媒の作製

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

09:45 ～ 10:00

S8.電池の新しい展開

### セッション10（一般講演）

10:00 ～ 11:00 B3会場(電池) (5212)

[2I05(一般講演)] Zn-空気電池のための $NiCo_2O_4$系スピネル酸化物空気極の劣化機構と炭素繊維分散効果

○石原 達己[1]、草場 一[1]、猪石 佑衣子[1] （1. 九州大学）

10:00 ～ 10:15

[2I06(一般講演)] Co置換電解二酸化マンガンの酸素発生/還元特性

○藤本 航太朗[1,2]、上田 祐司[2]、中山 雅晴[2,3] （1. 東ソー株式会社、2. 山口大院創成科学、3. ブルーエナジーセンター）

10:15 ～ 10:30

[2I07(一般講演)] アルカリ水溶液中における複合アニオン化合物の酸素電極触媒活性

○沖田 祥理[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、近藤 靖幸[1]、横山 悠子[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）

10:30 ～ 10:45

[2I08(一般講演)] 共沈法によるビスマスルテニウム酸化物の作製と水酸化カリウム水溶液中での酸素電極反応の評価

○奈良 隆希[1]、佐藤 翔[2]、横溝 英子[3]、Olu Pierre[3]、衣本 太郎[3] （1. 大分大工、2. 大分大院工、3. 大分大理工）

10:45 ～ 11:00

S8.電池の新しい展開

### セッション11（一般講演/学生講演）

11:00 ～ 12:00 B3会場(電池) (5212)

[2I09(一般講演)] 亜鉛空気二次電池における非炭素系空気極のサイクル特性

○藤原 直子[1]、新倉 順二[2]、五百蔵 勉[1]、森田 昌行[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 京都大学）

11:00 ～ 11:15

[2I10(一般講演)] コンフォーカル光学系および X線回折を用いた亜鉛負極充放電挙動の Operando観察

○池澤 篤憲[1]、堀内 聖人[1]、荒井 創[1] （1. 東京工業大学）

11:15 ～ 11:30

[2I11(一般講演)] アルカリ水溶液中における亜鉛電極界面のその場ラマン分光

○伊藤 隆[1]、佐藤 美希[1]、髙橋 貴美子[1] （1. 東北大学）

11:30 ～ 11:45

[2I12(学生講演)] 硝酸-亜鉛電池の原理解明および高効率化

○田中 健一朗[1]、辻 流輝[1]、伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## C1会場(センサ)

S13.化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

### セッション8（一般講演/学生講演）

10:00 ～ 11:00 C1会場(センサ) (5221)

[2J01(一般講演)] 安定した電位計測に基づく電気化学汗成分センサの開発

○長峯 邦明[1]、市村 祐介[1]、栗坪 巧[1]、井澤 良太[1]、松井 弘之[1]、時任 静士[1] （1. 山形大学）

10:00 ～ 10:15

[2J02(学生講演)] ポリチオフェン複合体の固体発光能評価とフィルム型化学センサへの展開

○江坂 亮祐[1,2]、南木 創[1]、栗田 僚二[1,2] （1. 産業技術総合研究所、2. 筑波大学大学院数理物質科学研究科）

10:15 ～ 10:30

[2J03(学生講演)] ペロブスカイト型酸化物担持電極の亜硝酸イオン応答特性

○森山 実加子[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九州工業大学大学院）

10:30 ～ 10:45

[2J04(学生講演)] 細胞の呼吸活性測定のためのマイクロデバイスとその応用

○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）

10:45 ～ 11:00

S13.化学センサの新展開

### セッション9（一般講演/学生講演）

11:00 ～ 12:00 C1会場(センサ) (5221)

[2J05(学生講演)] バイポーラ電気化学顕微鏡システムの開発と高時空間分解能バイオイメージング応用の検討

○岩間 智紀[1]、井上（安田） 久美[1]、阿部 博弥[2,3]、末永 智一[4]、珠玖 仁[1] （1. 東北大学大学院　環境科学研究科、2. 東北大学　学際高等研究教育院、3. 東北大学　材料科学研究機構、4. 東北大学　イノベーション戦略推進センター）

11:00 ～ 11:15

[2J06(一般講演)] 混成単分子膜を導入した FET型化学センサにおける分子認識能の系統的調査

○南木 創[1]、市川 佑貴[1,2]、栗田 僚二[1,2] （1. 産業技術総合研究所、2. 筑波大学大学院数理物質科学研究科）

11:15 ～ 11:30

[2J07(一般講演)] 電気化学免疫センサの開発

○川口 俊一[1,2]、佐藤 陽亮[1]、高橋 昌志[1,2] （1. 北海道大学国際食資源学院、2. 北海道大学国際教育研究連携局）

11:30 ～ 11:45

[2J08(一般講演)] 分子インプリント高分子のナノ粒子の膨潤挙動からバンコマイシンセンサの測定原理の考察

○吉見 靖男[1]、阿部 柾樹[1]、武田 悠利[1]、江口 晴登[1] （1. 芝浦工業大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## C2会場(電力貯蔵/固体/固体)

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

### 【固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性】

### セッション1（一般講演）

09:00 ～ 10:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

[2K01(一般講演)] Ruを軸にした高性能な酸素発生触媒の開発

○平井 慈人[1]、安楽 友彦[1]、植村 蓮[1]、古中 晶也[1]、丸山 尭弘[1]、福永 亮[2]、大野 智也[1]、鈴木 久男[3]、松田 剛[1]、八木 俊介[2] （1. 北見工業大学、2. 東京大学生産技術研究所、3. 静岡大学電子工学研究所）

09:00 ～ 09:15

[2K02(一般講演)] ボロキシン骨格を有する超分子電解質の合成と評価 (I) -諸特性に及ぼす Li塩濃度の効果-

○高橋 孝平[1]、上宮 瑞央[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] （1. 上智大理工）

09:15 ～ 09:30

[2K03(一般講演)] ヒドリド超イオン導電体 $Ba_2LiH_3O$

○竹入 史隆[1,2]、渡邉 明尋[3]、Bresser Dominic[4]、Lyonnard Sandrine[4]、Frick Bernhard[5]、岡本 啓[1,2]、Asad Ali[1,2]、今井 弓子[1]、西川 匡子[1]、米村 雅雄[6]、池田 一貴[6]、大友 季哉[6]、菅野 了次[3]、小林 玄器[1,2] （1. 分子科学研究所、2. 総研大、3. 東京工業大学、4. CNRS、5. ILL、6. KEK）

09:30 ～ 09:45

[2K04(一般講演)] ポリリン酸塩 $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot y H_2O$の合成と結晶構造、電気化学特性

○船越 康生[1]、松田 泰明[1]、森 大輔[2]、今西 誠之[2]、米村 雅雄[3]、東本 慎也[1] （1. 大阪工業大学、2. 三重大学、3. 高エネルギー研）

09:45 ～ 10:00

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

### セッション2（一般講演）

10:00 ～ 11:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

[2K05(一般講演)] Effect of Synthesis Conditions on Phase Transition Behaviour and $H^-$ Conductivity of $Sr_2LiH_3O$

○アリ アサド[1,2]、渡邉 明尋[2,3]、ビン フェング[4]、野田 泰斗[5]、アユ ヌル イカ プジ[1,6]、竹入 史隆[1,2]、久保田 亜紀子[2]、西川 匡子[2]、米村 雅雄[6]、神山 崇[6]、柴田 直哉[4]、菅野 了次[3]、小林 玄器[1,2] （1. 総合研究大学院大学、2. 分子科学研究所、3. 東京工業大学、4. 東京大学、5. 京都大学、6. 高エネルギー加速器研究機構）

10:00 ～ 10:15

[2K06(一般講演)] $A_3GaHO_4$ (A = Ba, Sr): A new family of oxyhydrides with *p*-metal cations

○アユ ヌル イカ プジ[1,3]、竹入 史隆[2,1]、今井 弓子[2]、神山 崇[3,1]、小林 玄器[2,1] （1. 総合研究大学院大学、2. 自然科学研究機構 分子科学研究所、3. 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所）

10:15 ～ 10:30

[2K07(一般講演)] プロトン導電性トンネル型リン酸塩 KNi1-xH2x(PO3)3・ yH2Oの合成、熱安定性と電気化学特性

○松田 泰明[1]、井上 雄太[1]、森 大輔[2]、今西 誠之[2]、東本 慎也[1] （1. 大阪工業大学、2. 三重大学）

10:30 ～ 10:45

[2K08(一般講演)] プロトン・酸化物イオン・電子三キャリア混合導電体における物質輸送の等価回路解析

○八代 圭司[1]、奥山 弘太郎[1]、青木 芳尚[2]、川田 達也[1] （1. 東北大学、2. 北海道大学）

10:45 ～ 11:00

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

### セッション3（一般講演）

11:00 ～ 11:30 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

[2K09(一般講演)] レーザー CVD法によるプロトン導電性電解質膜の作製

○酒井 孝明[1]、嘉藤 徹[1]、且井 宏和[2]、田中 洋平[1]、後藤 孝[2] （1. 産業技術総合研究所 、2. 東北大学）

11:00 ～ 11:15

[2K10(一般講演)] ジルコン酸バリウムにおけるプロトン拡散係数のイットリウム濃度依存性

○奥山 勇治[1]、設楽 一希[2]、桑原 彰秀[3]、山崎 仁丈[4] （1. 宮崎大学、2. 大阪大学、3. JFCC、4. 九州大学）

11:15 ～ 11:30

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

### セッション4（特別講演）

11:30 ～ 12:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

©公益社団法人 電気化学会

[2K11(特別講演)] エネルギー変換・貯蔵材料の欠陥化学と電気化学機能に関する研究

○中村 崇司[1] （1. 東北大学）

11:30 ～　12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ)

S10.キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション7（一般講演）

10:15 ～ 11:15 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

[2L01(一般講演)] 活性炭素繊維織布電極における電気二重層容量の電解液溶媒依存性

○白石 壮志[1]、畠山 義清[1]、渡辺 裕[1] （1. 群馬大学）

10:00 ～ 10:15

[2L02(一般講演)] $Li_4Ti_5O_{12}$//nano-$Li_3V_2(PO_4)_4$スーパーレドックスキャパシタの長期充放電サイクル機構の解明

○沖田 尚久[1]、Võ Nguyên Hng Trang[1]、原田 雄太[1]、岩間 悦郎[1]、直井 和子[2]、直井 勝彦[1,3] （1. 東京農工大学、2. (有)ケー・アンド・ダブル、3. 次世代キャパシタ研究センター）

10:15 ～ 10:30

[2L03(一般講演)] キャパシタ級の高速反応に向けた Si置換型バナジン酸リチウムの $Li^+$拡散性向上アプローチ

○松村 圭祐[1]、髙木 健太[1]、瀧澤 樹[1]、椎名 猛[1]、岩間 悦郎[1]、直井 和子[2]、直井 勝彦[1,3] （1. 東京農工大学、2. （有）ケー・アンド・ダブル、3. 東京農工大学次世代キャパシタ研究センター）

10:30 ～ 10:45

[2L04(一般講演)] 加圧熱水処理によりキシロオリゴ糖を抽出した竹残渣を原料とする活性炭の電気二重層キャパシタ電極への応用

○坪田 敏樹[1]、石本 航太郎[1]、熊谷 聡[2]、林 信行[2] （1. 九州工業大学、2. 佐賀大学）

10:45 ～ 11:00

[2L05(一般講演)] 化学重合ポリアニリン電極を用いたハイブリッドキャパシタの性能

○大澤 利幸[1]、上田 寛[1]、秋丸 翔太朗[1]、東 晃平[1]、浦野 一真[1] （1. 大阪工業大学）

11:00 ～ 11:15

S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション8（特別講演）

11:15 ～ 12:00 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

[2L06(特別講演)] 原料に依存する多孔質炭素の細孔分布

○外山 富孝[1] （1. 株式会社エム・イー・ティー）

11:15 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## C4会場(ナノ界面)

S16.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）

09:30 ～ 10:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

[2M01(一般講演)] ルテニウム三核クラスター薄膜電極上での水素発生反応に及ぼすアルコールの影響

湊本 博紀[1]、福田 龍之介[1]、加藤 仁之介[1]、大長 継大[2]、高村 一輝[2]、西山 勝彦[1]、○吉本 惣一郎[1]、阿部 正明[2] （1. 熊本大学、2. 兵庫県立大）

09:30 ～ 09:45

[2M02(一般講演)] ルテニウムポルフィセン単分子膜作製と電気化学挙動に及ぼす軸配位子の影響

○吉本 惣一郎[1]、原口 龍星[1]、大川原 徹[3]、久枝 良雄[2]、阿部 正明[4] （1. 熊本大学、2. 九州大学、3. 北九州高専、4. 兵庫県立大）

09:45 ～ 10:00

S16.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/学生講演）

10:00 ～ 11:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

[2M03(一般講演)] 分子被膜によるマイクロバブル表面の機能化

○田中 泰彦[1]、城野 祐生[1]、大河平 紀司[2]、相樂 隆正[3] （1. 佐世保工業高等専門学校、2. 有明工業高等専門学校、3. 長崎大学大学院工学研究科）

10:00 ～ 10:15

[2M04(一般講演)] 異なる手法で形成したグラフェン/金属への電気化学的分子修飾

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

10:15 ～ 10:30

[2M05(学生講演)] Bronze型 $TiO_2$結晶構造内への $Mg^{2+}$挿入反応過程の理論的検討

○鈴木 建匡[1]、横田 直人[1]、村松 拓海[1]、東城 友都[1] （1. 静岡理工科大学）

10:30 ～ 10:45

[2M06(一般講演)] 微細構造近傍の電気二重層による電極反応促進のモデル化

○北隅 優希[1]、中西 聖嗣[1]、白井 理[1]、山本 雅博[2]、加納 健司[1] （1. 京大院農、2. 甲南大理工）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月18日(水)

## D2会場(溶融塩)

S6.溶融塩化学・技術の新展開

【溶融塩化学・技術の新展開】

### セッション7（一般講演/学生講演）

09:15 ～ 10:00 D2会場(溶融塩) (5234)

[2O01(学生講演)] プロトン性イオン液体に分散した白金ナノ粒子の炭素材料への自発吸着と酸素還元活性

○佐々木 友弥[1]、高橋 力[1]、井上 聖都[1]、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学）

09:15 ～ 09:30

[2O02(一般講演)] ワンポットプロセスによる Ptナノ粒子担持炭素材料の作製

○肖 慶寧[1]、姚 宇[1]、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学）

09:30 ～ 09:45

[2O03(学生講演)] イオン液体への金属同時スパッタ蒸着による AuRh合金ナノ粒子の作製と電極触媒活性

○渡辺 夢三[1]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院、2. 大阪大学大学院）

09:45 ～ 10:00

S6.溶融塩化学・技術の新展開

### セッション8（学生講演）

10:00 ～ 10:45 D2会場(溶融塩) (5234)

[2O04(学生講演)] 共晶 LiF– LiCl溶融塩中でのチタン電析における酸化物イオンの影響

○鵜木 亮[1]、法川 勇太郎[1]、安田 幸司[1]、沼田 昂真[2]、小川 光靖[2]、真嶋 正利[2]、野平 俊之[1] （1. 京都大学、2. 住友電気工業株式会社）

10:00 ～ 10:15

[2O05(学生講演)] 溶融 CsF– CsCl– $WO_3$中における平滑W電析

○孟 憲鐸[1]、法川 勇太郎[1]、安田 幸司[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

10:15 ～ 10:30

[2O06(学生講演)] 塩化物イオンを含むアミド系イオン液体中におけるステンレス鋼の電解研磨

○遊座 二太郎[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学）

10:30 ～ 10:45

S6.溶融塩化学・技術の新展開

### セッション9（学生講演）

10:45 ～ 11:30 D2会場(溶融塩) (5234)

[2O07(学生講演)] Electrochemical recovery of Co from CoO by carbochlorination in an amide-type ionic liquid

○葉 馨ブン[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. keio Univ.）

10:45 ～ 11:00

[2O08(学生講演)] $HTf_2N$水溶液を用いた Na-Ga合金からのGaの分離

○鈴木 樹生[1]、熊谷 剛彦[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、山内 彪我[2]、今西 正幸[2]、森 勇介[2] （1. 北海道大学、2. 大阪大学）

11:00 ～ 11:15

[2O09(学生講演)] 溶融 $CaCl_2$– $RECl_3$ (RE＝ Nd, Dy)中における RE– Ni合金の電解形成

○華 航[1]、安田 幸司[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

11:15 ～ 11:30

S6.溶融塩化学・技術の新展開

### セッション10（受賞講演）

11:30 ～ 12:00 D2会場(溶融塩) (5234)

[2O10(受賞講演)] 電気化学的手法を用いた高レベル放射性廃棄物からの長寿命核分裂生成物の分離回収技術

○金村 祥平[1]、高橋 優也[1]、大森 孝[1]、野平 俊之[2]、坂村 義治[3]、松村 達郎[4] （1. 東芝エネルギーシステムズ、2. 京都大学、3. 電力中央研究所、4. 日本原子力研究開発機構）

11:30 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

## 2020年3月18日(水)

## D3会場(腐食/技術教育)

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

### 【明日をひらく技術・教育シンポジウム】
### セッション1（学生講演）

09:30 ～ 10:30 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[2P01(学生講演)] メソポーラスカーボン担体を用いた $Pt_{ML}/Pd_{core}$/C系コアシェルカソード触媒の合成

○井之上 華[1]、山田 裕久[1]、森下 華寿美[1]、酒井 智香子[1]、片倉 勝己[1]（1. 奈良工業高等専門学校）

09:30 ～ 09:45

[2P02(学生講演)] 電解沈降 LDH薄膜の合成とそのイオン伝導度に対する2価および3価金属イオンの影響

○森下 華寿美[1]、山田 裕久[1]、谷口 雄介[1]、前田 和樹[2]、酒井 智香子[1]、片倉 勝己[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 共栄社化学（株））

09:45 ～ 10:00

[2P03(学生講演)] イオン液体を含浸した Pt担持メソポーラスカーボン触媒上での酸素還元挙動の解析

○邉見 光紀[1]、山田 裕久[1]、東 敏和[1]、野水 大輝[2]、綱島 克彦[2]、酒井 智香子[1]、片倉 勝己[1]（1. 独立行政法人国立高等専門学校機構　奈良工業高等専門学校、2. 独立行政法人国立高等専門学校機構　和歌山工業高等専門学校）

10:00 ～ 10:15

[2P04(学生講演)] 炭酸カリウム水溶液系電解液中における電気化学的酸素還元挙動

○田村 隆朗[1]、中野 雄太[1]、石田 智也[1]、山田 裕久[1]、片倉 勝己[1]（1. 奈良工業高等専門学校）

10:15 ～ 10:30

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

### セッション2（一般講演/学生講演）

10:30 ～ 11:30 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[2P05(学生講演)] 金属内包カーボン微粒子における溶存塩素の電極反応

○齋藤 史恵[1]、佐藤 舜[1]、吉田 生未[2]、宮越 昭彦[1]、梅田 実[3]、小寺 史浩[1]（1. 旭川高専、2. 北大院環境科学、3. 長岡技大）

10:30 ～ 10:45

[2P06(一般講演)] 分光および電気化学法による次亜塩素化合物の低熱分解評価

○佐藤 舜[1]、齋藤 史恵[1]、小寺 史浩[1]（1. 旭川高専）

10:45 ～ 11:00

[2P07(学生講演)] 鉛電池負極添加物リグニン中のスルホン基量が充放電性能にどのような影響を及ぼすか

○田邉 壮[1]、平井 信充[1]、アン ケイリン[1]（1. 鈴鹿工業高等専門学校）

11:00 ～ 11:15

[2P08(学生講演)] 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(2)

○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）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

## 2020年3月19日(木)

## A2会場(分子/分子/電子材料)

S19.電子材料及びナノ機能素子技術

【電子材料及びナノ機能素子技術】

セッション1（特別講演）

13:00 ～ 14:05 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

[3B01(特別講演)] 金属／ゲルマニウム接合の低抵抗化に向けた界面物性制御技術

○中塚 理[1]（1. 名古屋大学）

13:00 ～ 13:30

[3B02(特別講演)] カーボンナノチューブのフレキシブルエレクトロニクス応用

○大野 雄高[1]（1. 名古屋大学）

13:30 ～ 14:00

S19.電子材料及びナノ機能素子技術

セッション2（特別講演/一般講演）

14:10 ～ 15:10 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

[3B03(特別講演)] 最先端電子デバイスプロセスを拓く原子層エッチングプロセス技術の最前線

○堀 勝[1]、関根 誠[1]（1. 名古屋大学）

14:10 ～ 14:40

[3B04(一般講演)] 貴金属触媒を用いた湿式選択 Siエッチングにおける界面活性剤の効果

○花谷 俊輔[1]、依岡 拓也[1]、清水 智弘[1]、伊藤 健[1]、新宮原 正三[1]（1. 関西大学）

14:40 ～ 14:55

[3B05(一般講演)] 無電解 Co合金めっき膜の形成と Cu拡散バリア性の評価

○松平 太郎[1]、深堂 秀亮[1]、清水 智弘[1]、伊藤 健[1]、新宮原 正三[1]（1. 関西大学）

14:55 ～ 15:10

©公益社団法人 電気化学会

## 2020年3月19日(木)

## A3会場(光)

S3.光電気化学とエネルギーの変換

### 【光電気化学とエネルギーの変換】
### セッション10（一般講演/学生講演）

09:30 ～ 10:30 A3会場(光) (2321)

[3C01(一般講演)] カルボキシルアンカー導入ビオロゲンの多孔質酸化亜鉛への吸着と1,3-ビス(ジシアノメチリデン)インダンとの CTペア形成

○山口 寛登[1]、齋藤 恵里佳[1]、宇野 耕也[1]、山門 陵平[1]、岡田 修司[1]、吉田 司[1] （1. 山形大学）

09:30 ～ 09:45

[3C02(一般講演)] 色素増感太陽電池の屋外暴露による耐久性評価

○橘田 真実[1]、松本 直巳[1]、岡田 顕一[1]、松井 浩志[1] （1. (株) フジクラ）

09:45 ～ 10:00

[3C03(学生講演)] 全固体色素増感太陽電池の対極界面におけるイオン液体添加効果

○佐藤 僚太[1]、宗像 文男[1] （1. 東京都市大学）

10:00 ～ 10:15

[3C04(一般講演)] 銅レドックスを用いた色素増感太陽電池の低照度下特性検討

○山口 岳志[1] （1. (株)フジクラ）

10:15 ～ 10:30

S3.光電気化学とエネルギーの変換

### セッション11（一般講演）

10:30 ～ 11:15 A3会場(光) (2321)

[3C05(一般講演)] SnGe-perovskite太陽電池のエチルアンモニウム置換による変換効率向上

○西村 滉平[1]、Kamarudin Muhammad Akmal[1]、廣谷 太佑[2]、濱田 健吾[2]、沈 青[1]、飯久保 智[2]、峯元 高志[3]、吉野 賢二[4]、早瀬 修二[1,2] （1. 電気通信大学、2. 九州工業大学、3. 立命館大学、4. 宮崎大学）

10:30 ～ 10:45

[3C06(一般講演)] ガスブロー法を含む成膜法による Snペロブスカイトの成膜

○五反田 武志[1,2]、戸張 智博[1]、齊田 穣[1]、丸本 一弘[3] （1. 東芝エネルギーシステムズ、2. 東芝、3. 筑波大学）

10:45 ～ 11:00

[3C07(一般講演)] ペロブスカイト太陽電池における粉末正孔輸送材料の導入方法の検討

○渡邉 嶺斗[1]、山本 圭太[1]、昆野 昭則[1] （1. 静岡大学工学部電子物質科学科）

11:00 ～ 11:15

S3.光電気化学とエネルギーの変換

### セッション12（一般講演/学生講演）

11:15 ～ 12:00 A3会場(光) (2321)

[3C08(一般講演)] ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層ための酸化ニッケル薄膜

○柳田 真利[1,2]、パント ナムラタ[2]、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、2. 山梨大学）

11:15 ～ 11:30

[3C09(学生講演)] $TiO_2$-$ZrO_2$-グラファイト多孔質電極を使用した完全非真空プロセスオール無機ペロブスカイト太陽電池

○辻 流輝[1]、Bogachuk Dmitry[3]、Luo Bin[3]、Haruyama Yuichi[2]、Niibe Masahito[2]、Mastroianni Simone[3]、Hinsch Andreas[3]、伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学大学院工学研究科、2. 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所、3. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月19日(木)

## A4会場(燃料/電解/電解)

S11.電解技術の新展開

### 【.電解技術の新展開】

### セッション5（一般講演）

09:30 ～ 10:45 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

[3D01(一般講演)] 自己組織化ポリスチレン微粒子修飾Ag電極による $CO_2$還元選択性の向上

○荒井 健男[1]、坂本 直柔[1] （1. (株)豊田中央研究所）

09:30 ～ 09:45

[3D02(一般講演)] 銅ベース触媒を担持したガス拡散電極による CO2及び CO還元反応

○名木田 海都[1]、橋本 啄哉[1]、原田 隆史[2]、神谷 和秀[1,2]、中西 周次[1,2] （1. 大阪大学、2. 太陽エネルギー化学研究センター）

09:45 ～ 10:00

[3D03(一般講演)] 塩水電解において酸素選択性触媒として働く乱層二酸化マンガン

○阿部 光[1]、村上 愛[2]、岡田 拓弥[2]、清水 智仁[2]、中山 雅晴[2,3]、若林 徹[1]、曽根 幸宏[1] （1. (株)ナカボーテック、2. 山口大学大学院創成科学研究科、3. ブルーエナジーセンター）

10:00 ～ 10:15

[3D04(一般講演)] Design and performance of a proton-conducting solid oxide electrolysis cell using lanthanum tungstate as electrolyte

○Ortiz Corrales Julian[1]、松尾 拓紀[1]、大友 順一郎[1] （1. 東京大学）

10:15 ～ 10:30

[3D05(一般講演)] Pt/Ti電極触媒を用いた電解水素付加反応

○脇坂 暢[1] （1. 富山県立大学）

10:30 ～ 10:45

S11.電解技術の新展開

### セッション6（一般講演）

10:45 ～ 12:00 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

[3D06(一般講演)] InP 光電極を用いた水電解による重水素同位体分離の測定

○佐藤 遥[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、ブリンカート カトリーナ[2] （1. 北海道大学、2. ワーウィック大学）

10:45 ～ 11:00

[3D07(一般講演)] AFMを用いた電極上における電解生成ナノバブルの観察

○三田 麻修[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] （1. 北海道大学）

11:00 ～ 11:15

[3D08(一般講演)] Heteroatom (B / N) Codoped Graphene as $IrO_2$ catalyst Support for Oxygen Evolution Reaction

○ジョシ プレルナ[1]、ヤダヴ ロヒト[1]、原 正則[1]、吉村 雅満[1] （1. 豊田工業大学）

11:15 ～ 11:30

[3D09(一般講演)] 固体高分子形水電解用 IrOx触媒のMEAにおける担持量、反応表面積の性能依存性

○後藤 裕樹[1]、有馬 一慶[1]、胡中 彩貴[1]、藤田 光晴[1]、多田 智之[1] （1. 田中貴金属工業(株)）

11:30 ～ 11:45

[3D10(一般講演)] 固体高分子形水電解触媒の評価手法の開発

○五百蔵 勉[1]、城間 純[1]、永井 つかさ[1]、秋田 知樹[1]、安田 和明[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:45 ～ 12:00

S11.電解技術の新展開

### セッション7（一般講演）

13:00 ～ 14:00 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

[3D11(一般講演)] アルカリ水電解用マンガン系複合酸化物被覆ニッケル電極の耐久性評価

○織田 和明[1]、光島 重徳[1,2]、黒田 義之[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IAS）

13:00 ～ 13:15

[3D12(一般講演)] Ni系ナノシート触媒を用いたアルカリ水電解用自己修復アノードの開発

○髙津 正平[1]、谷口 達也[2]、大石 彩加[2]、永島 郁男[2]、猪股 昭彦[2]、錦 善則[3]、Awaludin Zaenal[3]、中井 貴章[3]、加藤 昭博[3]、光島 重徳[1,4]、黒田 義之[1] （1. 横浜国立大学グリーン水素研究センター、2. 川崎重工業株式会社、3. デノラ・ペルメレック株式会社、4. 横浜国立大学IAS）

13:15 ～ 13:30

[3D13(一般講演)] アルカリ水電解用アノードの起動停止模擬での停止時の電位依存性

○松浦 一生[1]、北村 優[1]、長澤 兼作[2]、黒田 義之[1]、光島 重徳[1,2] （1. 横浜国立大学大学院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）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

[3D14(一般講演)] Bubble Behavior Characterization and Current Measurement for RRDE with Gas Evolution Reaction

○ホウ イン[1]、長澤 兼作[2]、黒田 義之[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）

13:45 ～　14:00

---

S11.電解技術の新展開

## セッション8（一般講演）

14:00 ～ 15:00 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

---

[3D15(一般講演)] アルカリ水電解模擬環境におけるステンレス鋼酸素発生電極の電気化学的安定性

○轟 直人[1]、四之宮 新[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学）

14:00 ～　14:15

[3D16(一般講演)] ４セルバイポーラ型アルカリ水電解槽における逆電流測定と解析

○長澤 兼作[1]、日野 壮貴[2]、黒田 義之[2]、加藤 昭博[3]、錦 善則[3]、真鍋 明義[3]、光島 重徳[1,2] （1. 横浜国立大学先端科学高等研究院、2. 横浜国立大学グリーン水素研究センター、3. デノラ・ペルメレック株式会社）

14:15 ～　14:30

[3D17(一般講演)] アニオン交換膜水電解装置における電解性能向上の取り組み

○伊藤 博[1]、井ノ口 魁[2]、大橋 真智[1]、染矢 聡[1]、宗像 鉄雄[1,2]、王 瑞祥[3]、石田 政義[3] （1. 産業技術総合研究所、2. 東京大学、3. 筑波大学）

14:30 ～　14:45

[3D18(一般講演)] 電解水生成装置の陽極槽2次元数値解析

○兒玉 学[1]、戸瀬 義久[2]、奥村 一彦[2]、平井 秀一郎[1] （1. 東京工業大学、2. 株式会社エナジックインターナショナル）

14:45 ～　15:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月19日(木)

## A5会場(有機/有機/溶液)

S1.溶液化学の新しい展開

【溶液化学の新しい展開】

### セッション1（一般講演/学生講演）

10:30 ～ 11:15 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

[3E01(学生講演)] 濃厚リチウム塩／プロピレンカーボネート溶液中における溶媒和構造とリチウムイオン輸率の関係

○岸田 夏輝[1]、多々良 涼一[1]、張 旌君[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学大学院）

10:30 ～ 10:45

[3E02(一般講演)] 高濃度電解液のイオン輸送におけるカチオン種依存性の理論的解析

○牛木 亮太[1]、竹中 規雄[1,2]、周 建斌[3]、中井 浩巳[2,3,4]、山田 淳夫[1,2] （1. 東大院工、2. 京大ESICB、3. 早大理工総研、4. 早大先進理工）

10:45 ～ 11:00

[3E03(一般講演)] 軟 X線発光分光と第一原理計算を用いた水系電解液における濃度依存性の解析

○島田 頌[1]、竹中 規雄[1]、渡部 絵里子[1]、崔 藝涛[3]、原田 慈久[3,4]、館山 佳尚[2,5]、大久保 將史[1,2]、山田 淳夫[1,2] （1. 東大院工、2. 京大ESICB、3. 東大物性研、4. 東大放射光機構、5. 物材機構）

11:00 ～ 11:15

S1.溶液化学の新しい展開

### セッション2（一般講演）

13:00 ～ 14:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

[3E04(一般講演)] 正極不溶型リチウムー硫黄電池の正極/電解液界面近傍の異常なイオン分布：電解液依存性

○梅林 泰宏[1]、荒井 奈々[1]、渡辺 日香里[1]、弓削 眞子[1]、都築 誠二[2]、上野 和英[3]、渡邉 正義[3]、獨古 薫[3] （1. 新潟大学、2. 産業技術総合研究所、3. 横浜子国立大学）

13:00 ～ 13:15

[3E05(一般講演)] Raman分光相補的最小自乗解析によるスルホラン溶媒和溶融リチウム塩のスペシエーション分析

○弓削 眞子[1]、荒井 奈々[1]、渡辺 日香里[1]、都築 誠二[2]、上野 和英[3]、渡邉 正義[3]、獨古 薫[3]、亀田 恭男[4]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学、2. 産総研、3. 横浜国立大学、4. 山形大学）

13:15 ～ 13:30

[3E06(一般講演)] 中性子回折による濃厚アルコール溶液中における $Li^+$の溶媒和構造

○亀田 恭男[1]、天羽 優子[1]、臼杵 毅[1]、梅林 泰宏[2]、池田 一貴[3]、大友 季哉[3] （1. 山形大学、2. 新潟大学、3. 高エネルギー加速器研究機構）

13:30 ～ 13:45

S1.溶液化学の新しい展開

### セッション3（一般講演/学生講演）

14:00 ～ 14:30 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

[3E07(学生講演)] 溶融ナトリウム塩溶媒和物の液体構造とNaイオン輸率

○五十嵐 悠生[1]、西村 笙[1]、岡本 幸紘[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学、2. 京都大学　触媒・電池元素戦略ユニット）

14:00 ～ 14:15

[3E08(一般講演)] オペランドインピーダンス法による正極不溶型電解液を用いたリチウムー硫黄電池の研究：グライム系溶媒和イオン液体およびスルホラン系溶媒和溶融塩

○渡辺 日香里[1]、荒井 奈々[1]、上野 和英[2]、獨古 薫[2]、渡邉 正義[2]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学大学院、2. 横浜国立大学大学院）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月19日(木)

## B1会場(電池)

S8.電池の新しい展開

### 【電池の新しい展開】

### セッション13（一般講演）

09:00 ～ 10:00 B1会場(電池) (5111)

[3G01(一般講演)] $VS_4$/Li電池における金属 Li負極の電気化学特性(1) 金属リチウムの利用率とサイクル特性

○吉井 一記[1]、矢野 亮[1]、竹内 友成[1]、栄部 比夏里[1] （1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

09:00 ～ 09:15

[3G02(一般講演)] $VS_4$/Li電池における Li金属負極の電気化学特性(2) 3電極セルによる評価と Li析出溶解挙動

○矢野 亮[1]、吉井 一記[1]、竹内 友成[1]、栄部 比夏里[1] （1. 産業技術総合研究所）

09:15 ～ 09:30

[3G03(一般講演)] 低温被覆によるバナジウム硫化物正極材料のサイクル容量劣化の抑制

○神田 北斗[1]、竹内 友成[1]、栄部 比夏里[1] （1. 産業技術総合研究所　関西センター）

09:30 ～ 09:45

[3G04(一般講演)] 有機電解液中におけるバナジウム系金属多硫化物の反応解析

○梅村 勇輝[1]、木内 久雄[2]、倉谷 健太郎[1]、竹内 友成[1]、栄部 比夏里[1] （1. 国立研開発法人　産業技術総合研究所、2. 京都大学）

09:45 ～ 10:00

S8.電池の新しい展開

### セッション14（一般講演/学生講演）

10:00 ～ 11:00 B1会場(電池) (5111)

[3G05(一般講演)] 金属多硫化物電極を用いた高エネルギー密度セルの開発

○竹内 友成[1]、梅村 勇輝[1]、河野 一重[1]、神田 北斗[1]、矢野 亮[1]、小金井 寿人[1]、倉谷 健太郎[1]、栄部 比夏里[1] （1. 産業技術総合研究所）

10:00 ～ 10:15

[3G06(学生講演)] 岩塩型構造を有するリチウム過剰硫化物正極材料の合成および電気化学特性の評価

○篠田 美雪[1]、藪内 直明[1] （1. 横浜国立大学）

10:15 ～ 10:30

[3G07(学生講演)] ミクロ多孔性カーボンの酸化処理によるリチウム-硫黄電池の高性能化

○吉田 瑠那[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

10:30 ～ 10:45

[3G08(学生講演)] Li-S電池のための硫黄高担持可能なミクロ多孔性活性炭・金属酸化物混合正極の開発

○殿納屋 剛[1]、日名子 英範[2]、石川 正司[1] （1. 関西大学、2. 旭化成株式会社）

10:45 ～ 11:00

S8.電池の新しい展開

### セッション15（一般講演/学生講演）

11:00 ～ 12:00 B1会場(電池) (5111)

[3G09(学生講演)] Li塩/ジニトリル系高濃度電解液の基礎物性と Li-S電池への適用

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

11:00 ～ 11:15

[3G10(学生講演)] 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]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

11:15 ～ 11:30

[3G11(一般講演)] $Li_2S$/C複合正極を用いたリチウムイオン硫黄電池の特性

○浅野 日花莉[1]、笹川 祥平[1]、清田 大勝[1]、劉 佳麗[1]、多々良 涼一[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

11:30 ～ 11:45

[3G12(一般講演)] リチウム硫黄電池の高エネルギー密度化の方法と課題

○野村 奈央[1]、李 尚霖[1]、劉 佳麗[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

11:45 ～ 12:00

S8.電池の新しい展開

### セッション16（一般講演/学生講演）

13:00 ～ 14:00 B1会場(電池) (5111)

[3G13(一般講演)] 電気化学インピーダンス法によるポリスルフィド溶解性 DOL/DMEを電解液としたリチウム硫黄電池正極の放電挙動解析

○橋都 宏汰[1]、門間 聰之[1]、横島 時彦[1]、戸ヶ崎 徳大[1]、中尾 愛子[1]、奈良 洋希[1]、逢坂 哲彌[1]、家路 豊成[2] （1. 早稲田大学、2. 立命館大学）

13:00 ～ 13:15

[3G14(学生講演)] 電気化学インピーダンス法によるポリスル

©公益社団法人 電気化学会

フィド難溶性溶媒和イオン液体を電解液としたリチウム硫黄電池正極の放電挙動解析

平柳 朋恵[1]、橋都 宏汰[1]、門間 聰之[1]、○横島 時彦[1]、戸ヶ崎 徳大[1]、中尾 愛子[1]、奈良 洋希[1]、逢坂 哲彌[1]、家路 豊成[2] （1. 早稲田大学、2. 立命館大学）

13:15 ～　13:30

[3G15(一般講演)] 硫黄高密度充填した3D-Alフォームを用いた高エネルギー密度 Li-S電池研究開発

○三栗谷 仁[1]、潮崎 文史[1]、Ahn Seongki[1]、奈良 洋希[1]、中村 夏希[1]、逢坂 哲彌[1] （1. 早稲田大学）

13:30 ～　13:45

[3G16(学生講演)] ルイス酸性 $AlCl_3$–$[C_2mim]Cl$イオン液体中における硫黄系正極の電気化学的挙動

○上村 祐也[1]、佐々木 淳也[1]、辻 優人[1]、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学）

13:45 ～　14:00

---

S8.電池の新しい展開

## セッション17（一般講演）

14:00 ～ 14:45　B1会場(電池) (5111)

---

[3G17(一般講演)] 硫黄変性ポリアクリロニトリル「 SPAN」を適用したリチウム-硫黄二次電池の特性

○撹上 健二[1]、君島 孝一[1] （1. 株式会社ADEKA）

14:00 ～　14:15

[3G18(一般講演)] リチウム過剰系正極に対するアニオン欠陥導入と電気化学特性

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

14:15 ～　14:30

[3G19(一般講演)] Oxygen release behavior of $Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$ cathode materials

○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

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月19日(木)

## B2会場(電池)

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

### セッション13（一般講演/学生講演）

09:00 ～ 10:00 B2会場(電池) (5211)

[3H01(一般講演)] ソフトカーボン電極のリチウム・ナトリウム・カリウムインサーション特性

○久保田 圭[1]、齋藤 陸遙[1]、伊藤 祐司[2]、猪瀬 耐[2]、井上 浩文[2]、武内 正隆[2]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学、2. 昭和電工株式会社）

09:00 ～ 09:15

[3H02(一般講演)] イオン液体ー水溶液複合電解質中におけるナトリウムイオン電池に関する基礎検討

○稲澤 信二[1]、山田 泉[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[2,1]、安部 武志[2,1]（1. 京都大学 大学院 工学研究科、2. 京都大学 大学院 地球環境学堂、3. 京都大学 産官学連携本部）

09:15 ～ 09:30

[3H03(学生講演)] マンガン系ナトリウム過剰酸フッ化物材料の結晶構造及び電気化学特性

○小林 朗生[1]、藪内 直明[1,2]（1. 横浜国立大学、2. 京都大学 ESICB）

09:30 ～ 09:45

[3H04(学生講演)] ジグザグ層状型 $NaMn_{1-x}Me_xO_2$ (Me = Mn, Cu, Zn)の合成と電気化学特性

○三浦 佑介[1]、藤谷 尚也[1]、佐藤 周平[1]、熊倉 真一[1]、久保田 圭[1]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学）

09:45 ～ 10:00

S8.電池の新しい展開

### セッション14（一般講演/学生講演）

10:00 ～ 11:00 B2会場(電池) (5211)

[3H05(一般講演)] ナトリウムイオン電池正極用新規ポリアニオン材料の合成と電気化学特性評価

○岡田 昌樹[1]、千葉 和幸[1]、松永 修[1]、小林 渉[1]、高原 俊也[1]、高橋 健一[2]、岡田 重人[3]（1. 東ソー(株)、2. 高橋技術士事務所、3. 九州大学 先導物質化学研究所）

10:00 ～ 10:15

[3H06(一般講演)] ナトリウムイオン電池正極用 $Na_3Fe_3(PO_4)_3$の合成と電気化学特性評価

○岡田 昌樹[1]、千葉 和幸[1]、松永 修[1]、小林 渉[1]、高原 俊也[1]、高橋 健一[2]、岡田 重人[3]（1. 東ソー(株)、2. 高橋技術士事務所、3. 九州大学 先導物質化学研究所）

10:15 ～ 10:30

[3H07(学生講演)] NASICON型 $Na_3V_2(PO_4)_3$正極からの3 Na引き抜きに関する検討

○伊舎堂 雄二[1]、猪石 篤[2]、岡田 重人[2]（1. 九州大学 総合理工学府、2. 九州大学 先導物質化学研究所）

10:30 ～ 10:45

[3H08(学生講演)] Naイオン電池用フルオロフォスフェート系高電位正極材料の充放電特性

○西尾 陽[1]、坂本 遼[1]、伊舎堂 雄二[1]、中本 康介[1,2]、南 浩成[3]、泉 博章[3]、猪石 篤[1,2]、岡田 重人[1,2]（1. 九州大学、2. 京都大学 ESICB、3. スズキ株式会社）

10:45 ～ 11:00

S8.電池の新しい展開

### セッション15（一般講演/学生講演）

11:00 ～ 12:00 B2会場(電池) (5211)

[3H09(学生講演)] Cr(III)フッ化リン酸塩の高電位正極特性

○川合 航右[1]、朝倉 大輔[2]、西村 真一[1,3]、山田 淳夫[1,3]（1. 東京大学大学院、2. 産業技術総合研究所、3. 京都大学ESICB）

11:00 ～ 11:15

[3H10(一般講演)] グラフェン/$MnO_2$交互積層膜の電気化学形成と水系 Znイオン二次電池への応用

石田 智也[1]、Kumbhar Vijay[1]、○中山 雅晴[1,2]（1. 山口大学、2. ブルーエナジーセンター）

11:15 ～ 11:30

[3H11(一般講演)] $K_xMn_{1-y}Fe_y[Fe(CN_6)]$の合成とカリウム電池正極特性

○野呂 宣仁[1]、深堀 大河[1]、小嶋 はるか[1]、保坂 知宙[1]、久保田 圭[1]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学）

11:30 ～ 11:45

[3H12(学生講演)] ヘキサシアノ鉄酸マンガンのカリウム電池正極特性に影響する諸因子の検討

○保坂 知宙[1]、深堀 大河[1]、久保田 圭[1]、小嶋 はるか[1]、伊藤 祐司[2]、猪瀬 耐[2]、井上 浩文[2]、武内 正隆[2]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学、2. 昭和電工株式会社）

11:45 ～ 12:00

S8.電池の新しい展開

©公益社団法人 電気化学会

## セッション16（一般講演/学生講演）

13:00 ～ 14:00 B2会場(電池) (5211)

[3H13(学生講演)] Mg二次電池正極材料 $MgCo_{2-x-y}Ni_xMn_yO_4$の合成と電池特性の評価、結晶・電子構造解析

○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）

13:00 ～ 13:15

[3H14(一般講演)] 第一原理計算を用いたマグネシウム二次電池正極材料 $MgCo_{2-x}Mn_xO_4$系酸化物の充電時の結晶構造と電子状態の解明

○石橋 千晶[1]、一山 舞[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

13:15 ～ 13:30

[3H15(一般講演)] Mg二次電池用スピネル型正極材料 $Mg_{1+y}Co_{2-x-y}Mn_xO_4$の電池特性と量子ビームを用いた充放電機構の解明

一山 舞[1]、石橋 千晶[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、○井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

13:30 ～ 13:45

[3H16(学生講演)] Mg二次電池正極材料α $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$-(1-α)$Mg(Mg_{0.33}V_{1.57}Ni_{0.1})O_4$の固溶比の検討及び電池特性の評価と結晶・電子構造解析

○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）

13:45 ～ 14:00

S8.電池の新しい展開

## セッション17（一般講演/学生講演）

14:00 ～ 14:45 B2会場(電池) (5211)

[3H17(学生講演)] ソルボサーマル法による $MgMn_2O_4$酸化物ナノ粒子の粒径制御とマグネシウム電池正極特性評価

○横崎 理花[1]、小林 弘明[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

14:00 ～ 14:15

[3H18(学生講演)] 欠陥スピネル型構造に着目した高サイクル特性を有する新規 Mg蓄電池正極材料の開発

○下川 航平[1]、河口 智也[1]、谷村 洋[1]、岡本 範彦[1]、市坪 哲[1] （1. 東北大学）

14:15 ～ 14:30

[3H19(一般講演)] スピネル型酸化物正極活物質の Fe置換による電解液酸化分解抑制効果

○韓 鍾賢[1]、八木 俊介[1]、市坪 哲[2] （1. 東京大学生産技術研究所、2. 東北大学金属材料研究所）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月19日(木)

## B3会場(電池)

S8.電池の新しい展開

### 【電池の新しい展開】

### セッション12（一般講演/学生講演）

09:00 ～ 10:00 B3会場(電池) (5212)

[3I01(学生講演)] 新規リン酸遷移金属(V,Cr,Fe)リチウム正極材料の高圧合成と電気化学特性

○林 聖人[1]、垣添 沙由実[1]、土屋 嶺[1]、山下 徳仁[1]、関根 遼太郎[1]、常盤 和靖[1]、廣戸 孝信[2]、松下 能孝[2] （1. 東京理科大学、2. NIMS）

09:00 ～ 09:15

[3I02(一般講演)] 置換型アルギン酸系バインダーを用いた5ボルト級スピネル正極の電気化学特性

○大石 安佐子[1]、堀場 達雄[1]、久保田 圭[1]、阿部 善也[1]、東郷 英一[2]、井上 洋[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 東ソー株式会社）

09:15 ～ 09:30

[3I03(学生講演)] 量子ビームを用いた逆モンテカルロ法による不規則岩塩型 $Li_{1+x}(M,Mn)_{1-x}O_2$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）

09:30 ～ 09:45

[3I04(学生講演)] イオン交換された $Li_x(Mn,Ni,Ti)_{1-\delta}O_2$の正極特性と局所構造解析

○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. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

09:45 ～ 10:00

S8.電池の新しい展開

### セッション13（一般講演/学生講演）

10:00 ～ 11:00 B3会場(電池) (5212)

[3I05(学生講演)] $[N(FSO_2)_2]^-$系イオン液体–電極界面に形成する被膜のキャラクタリゼーション

○古谷 亮太[1,2]、原 富太郎[2]、福永 孝夫[2]、河上 清源[2]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学、2. エリーパワー株式会社）

10:00 ～ 10:15

[3I06(一般講演)] リチウムイオン電池有機電解液の高圧力下での挙動

○吉谷 駿[1]、亀岡 真祐子[1]、石井 陽祐[1]、川崎 晋司[1] （1. 名古屋工業大学）

10:15 ～ 10:30

[3I07(一般講演)] High Performance materials for thin film and flexible lithium-ion batteries

○Zhumabay Bakenov[1] （1. Nazarbayev University, National Laboratory Astana）

10:30 ～ 10:45

[3I08(一般講演)] 安全性に優れた電池設計 ～各構成部材の寄与～

○妹尾 博[1]、向井 孝志[1]、池内 勇太[1]、山下 直人[1]、坂本 太地[1]、田中 秀明[1]、柳田 昌宏[1] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

10:45 ～ 11:00

S8.電池の新しい展開

### セッション14（一般講演/学生講演）

11:00 ～ 12:00 B3会場(電池) (5212)

[3I09(一般講演)] リチウムイオンバッテリーの交流インピーダンスモデルに基づく離散時間伝達関数のインパルス応答解析

○宗像 一郎[1]、猪狩 俊太郎[1]、丹野 諭[1]、相川 直幸[2] （1. 東洋システム株式会社、2. 東京理科大学）

11:00 ～ 11:15

[3I10(一般講演)] 交流インピーダンスによるリチウムイオン電池温度推定法の検討 3

○小池 伸二[1]、小林 弘典[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:15 ～ 11:30

[3I11(学生講演)] 直流イオン伝導度測定を用いたリチウム二次電池用多孔電極の評価

○小澤 祥太[1]、林 凌平[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京）

11:30 ～ 11:45

[3I12(学生講演)] ピコ秒パルスレーザーを用いた三次元構造を有する穴あき電極の作製及びリチウムイオン二次電池への適用

○渡邉 達也[1]、津田 喬史[1]、安藤 風馬[1]、郡司 貴雄[1]、安東 信雄[2]、中村 奨[3]、板垣 薫[4]、杣 直彦[4]、林 成実[5]、大坂 武男[2]、松本 太[1] （1. 神奈川大学大学院工学研究科、2. 神奈川大学工学研究所、3. 長岡工業高等専門学校、4. 株式会社ワイヤード、5. 新潟工業技術総合研究所）

11:45 ～ 12:00

S8.電池の新しい展開

### セッション15（一般講演/学生講演）

13:00 ～ 14:00 B3会場(電池) (5212)

©公益社団法人 電気化学会

[3I13(一般講演)] Effect of the charge process on the performance of Li-ion cells during charge-discharge cycling at 0℃
○オマール メンドサ[1]、細野 英司[2]、朝倉 大輔[2]、松田 弘文[2]、梅田 実[3]、曽根 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）
13:00 ～ 13:15

[3I14(学生講演)] 円筒型電子部品内部の電流密度分布非破壊映像化
○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]、木村 憲明[3]、木村 建次郎[2] （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 Geometery Science）
13:15 ～ 13:30

[3I15(一般講演)] 昇温 XRD測定によるリチウムイオン電池の熱暴走機構解析
○齋藤 喜康[1]、柴田 強[1]、岡田 賢[1] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）
13:30 ～ 13:45

[3I16(一般講演)] 超高速 X線スキャナを用いた LIB圧壊試験における内部状態の operando詳細観察
○横島 時彦[1]、片瀬 菜津子[2]、向山 大吉[1]、逢坂 哲彌[1]、守澤 和彦[2]、田中 雅洋[2]、永峰 政幸[2] （1. 早稲田大学、2. 村田製作所）
13:45 ～ 14:00

S8.電池の新しい展開

## セッション16（一般講演/学生講演）

14:00 ～ 14:45 B3会場(電池) (5212)

[3I17(学生講演)] 各種黒鉛材料の電気化学的カリウムインターカレーション特性
○五十嵐 大輔[1]、齋藤 陸遙[1]、久保田 圭[1]、伊藤 祐司[2]、猪瀬 耐[2]、井上 浩文[2]、武内 正隆[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 昭和電工株式会社）
14:00 ～ 14:15

[3I18(学生講演)] Potassium Difluorophosphate as an Additive for Potassium Ion Batteries
○楊 歓[1]、陳 致堯[2]、窪田 啓吾[2]、松本 一彦[1,2]、萩原 理加[1,2] （1. 京都大学、2. 産総研・京大OIL）
14:15 ～ 14:30

[3I19(一般講演)] カリウム塩ハイドレートメルトのカリウムイオン電池用電解液への適用
○高橋 璃衣[1]、保坂 知宙[1]、地口 健人[1]、久保田 圭[1]、松田 有希[2]、井田 和彦[2]、大久保 毅[2]、久芳 完治[3]、林 年治[3]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 株式会社テクノバ、3. 三菱マテリアル株式会社）
14:30 ～ 14:45

S8.電池の新しい展開

## セッション17（一般講演/学生講演）

14:45 ～ 15:45 B3会場(電池) (5212)

[3I20(一般講演)] 単水和型ハイドレートメルト電解液中における Al-Li合金化反応
○高 晟齊[1]、山田 裕貴[1,2]、宮﨑 かすみ[1]、島田 頌[1]、渡部 絵里子[1]、館山 佳尚[2,3]、神谷 武志[4]、本田 常俊[5]、秋草 順[5]、山田 淳夫[1,2] （1. 東京大学大学院、2. 京都大学ESICB、3. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、4. 三菱マテリアル電子化成株式会社、5. 三菱マテリアル）
14:45 ～ 15:00

[3I21(学生講演)] モリブデン系負極材料を用いた高エネルギー密度水系リチウムイオン電池の検討
○佐藤 良彦[1]、藪内 直明[1] （1. 横浜国立大学）
15:00 ～ 15:15

[3I22(学生講演)] スマネントリオンを用いた水系ナトリウムイオン電池
○田島 正俊[1]、古澤 将樹[2]、中本 康介[2]、焼山 裕美[3]、櫻井 英博[3]、岡田 重人[2]、アルブレヒト 建[2,4] （1. 九州大学院統合新領域学府、2. 九州大学先導物質科学研究所、3. 大阪大学院工学研究科、4. JST-さきがけ）
15:15 ～ 15:30

[3I23(学生講演)] 高濃度 $NaClO_4$水系電解液の溶液構造および電気化学特性
○山下 真歩[1]、藤井 健太[1]、吉本 信子[1]、喜多條 鮎子[1,2] （1. 山口大学、2. 京都大学ESICB）
15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月19日(木)

## C1会場(センサ)

S13.化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

### セッション10（一般講演）

09:30 ～ 10:15 C1会場(センサ) (5221)

[3J01(一般講演)] 表面プラズモン共鳴チップ上での特徴パターン認識による培養細胞評価

○栗田 僚二[1,2]、菅井 祥加[1]、冨田 俊介[1]、石原 紗綾夏[1]、吉岡 恭子[1]（1. 産業技術総合研究所、2. 筑波大学大学院）

09:30 ～ 09:45

[3J02(一般講演)] 四重極電極アレイを用いたイオノフォア刺激による細胞電気特性変化の評価

○河合 志希保[1,2]、鈴木 雅登[1]、有本 聡[2]、是永 継博[2]、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）

09:45 ～ 10:00

[3J03(一般講演)] Electrochemical monitoring of viability of yeast cells by using a new double mediator system and sensing of antifungal agent

○アリム モハマドアブドゥル[1,2]、篠原 寛明[1]、須加 実[1]（1. 富山大学生命融合科学教育部、2. Bangabandhu Sheikh Mujibur Rahman Science and Technology University）

10:00 ～ 10:15

S13.化学センサの新展開

### セッション11（特別講演）

10:15 ～ 11:00 C1会場(センサ) (5221)

[3J04(特別講演)] CD型マイクロ流路デバイスによるバイオセンシング

○久保 いづみ[1]（1. 創価大学）

10:15 ～ 11:00

S13.化学センサの新展開

### セッション12（特別講演）

11:00 ～ 11:45 C1会場(センサ) (5221)

[3J05(特別講演)] 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

○脇田 慎一[1]（1. 産業技術総合研究所）

11:00 ～ 11:45

S13.化学センサの新展開

### セッション13（一般講演）

13:00 ～ 14:00 C1会場(センサ) (5221)

[3J06(一般講演)] 耐熱性グルコースデヒドロゲナーゼ固定化電極の応答特性

○長谷部 靖[1]、竹内 隆裕[1]、榎本 紗南[1]（1. 埼玉工業大学）

13:00 ～ 13:15

[3J07(一般講演)] CVD二層グラフェン膜を用いたバイオフィルム形成ー成長のセンシング

○兼松 秀行[1]、中川 遼一[1]、斉藤 開[1]、三浦 英和[2]、石原 正統[3]、伴 雅人[4]、平井 信充[1]、幸後 健[1]、小川 亜希子[1]、バリー ダナ[5]（1. 鈴鹿工業高等専門学校、2. 鈴鹿医療科学大学、3. 産総研、4. 日本工業大学、5. Clarkson University/SUNY Canton）

13:15 ～ 13:30

[3J08(一般講演)] 有機分子触媒を利用したバンコマイシンの電気化学検出

○佐藤 勝彦[1]、小野 哲也[2]、吉田 健太郎[2]、大樂 武範[2]、柏木 良友[2]（1. 東北大院薬、2. 奥羽大薬）

13:30 ～ 13:45

[3J09(一般講演)] 人工シデロフォア修飾基板を用いた微生物センシング

○猪股 智彦[1]、遠藤 卓[1]、宮本 政和[1]、小澤 智宏[1]、増田 秀樹[1]（1. 名工大院工）

13:45 ～ 14:00

S13.化学センサの新展開

### セッション14（一般講演）

14:00 ～ 15:00 C1会場(センサ) (5221)

[3J10(一般講演)] 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細菌の菌種判別のロバストネスの向上

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

14:00 ～ 14:15

[3J11(一般講演)] 農薬グリホサートに対するデュアルリードアウトセンサの創製

浅野 康一郎[1]、佐々木 由比[1]、南木 創[1]、○南 豪[1]（1. 東京大学）

14:15 ～ 14:30

[3J12(一般講演)] 肝機能バイオマーカー測定用電気化学発光センサ

○牧 俊之介[1]、荒木 晃子[1]、斎藤 真人[1]、民谷

©公益社団法人 電気化学会

栄一[1]（1. 大阪大学大学院）

14:30 ～　14:45

[3J13(一般講演)] 核酸試料並列分析のためのハイブリッド形成誘引-電気化学信号変調センサアレイ

○青木 寛[1]、鳥村 政基[1]、中里 哲也[1]（1. 産業技術総合研究所）

14:45 ～　15:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月19日(木)

## C2会場(電力貯蔵/固体/固体)

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性】

セッション5（一般講演）

09:00 ～ 10:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

[3K01(一般講演)] 高温 MAS-NMRによるフッ化物イオン伝導体の研究

○村上 美和[1]、嶺重 温[2]（1. 京都大学、2. 兵庫県立大学）

09:00 ～ 09:15

[3K02(一般講演)] 中性子回折による新規$(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$準安定固溶体の室温構造解析

○高井 茂臣[1]、中石 隼人[1]、太田 紘一[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[2]（1. 京都大学大学院、2. 京都大学）

09:15 ～ 09:30

[3K03(一般講演)] Ion dynamics of fluoride ion conducting solid electrolytes using NMR

○DORAI ARUNKUMAR[1]、HELLAR NITHYA[1]、河村 純一[2]（1. 東北大学 多元物質科学研究所、2. 東北大学 URAセンター）

09:30 ～ 09:45

[3K04(一般講演)] Tiドープ $NaTaO_3$のイオン伝導特性

○陳 希木[1]、畑田 直行[1]、豊浦 和明[1]、宇田 哲也[1]（1. 京都大学）

09:45 ～ 10:00

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション6（一般講演）

10:00 ～ 11:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

[3K05(一般講演)] $BaFeO_{3-\delta}$への3価イオン部分固溶による、無秩序酸素欠損配列を持つ導電性立方晶ペロブスカイト酸化物の合成ー置換サイトと配位数・イオン半径の相関

松本 裕之介[1]、岩渕 澪人[1]、清水 省吾[1]、北爪 将輝[1]、高橋 昌大[1]、大木葉 隆司[1]、○橋本 拓也[1]（1. 日本大学）

10:00 ～ 10:15

[3K06(一般講演)] Effects of different doping strategies on electrical conductivity of $Bi_4NbO_8Cl$ based Sillen-Aurivillius type compound

○Kluczny Maksymilian[1]、石原 達己[1,2]（1. 九州大学・統合新領域学府・オートモーティブサイエンス専攻、2. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）

10:15 ～ 10:30

[3K07(一般講演)] $Ca_{1-x}Cs_xWO_{4-x/2}$系酸化物イオン伝導体の中性子回折

陳 恒[1]、○高井 茂臣[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[2]（1. 京都大学大学院、2. 京都大学）

10:30 ～ 10:45

[3K08(一般講演)] 第三元素添加 $Sc_2O_3$安定化 $ZrO_2$の局所構造解析に基づく相安定性評価

○藤巻 慧大[1]、及川 格[1]、玉﨑 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）

10:45 ～ 11:00

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション7（一般講演）

11:00 ～ 11:30 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

[3K09(一般講演)] マグネシウム二次電池の高電位リン酸フッ素系正極材料の合成

○マセセ タイタス[1]、Rizell Josef[2]、Kanyolo Godwill[3]、Huang Zhen-Dong[4]、Sassa Yasmine[2]、妹尾 博[1]（1. 独立行政法人産業技術総合研究所、2. チャルマース工科大学、3. 電気通信大学、4. 南京大学）

11:00 ～ 11:15

[3K10(一般講演)] マグネシウム塩を出発原料とした新規分子結晶の作製とマグネシウムイオン伝導性の評価

内山 翔太[1]、盛 佐和子[1]、○守谷 誠[1]（1. 静岡大学）

11:15 ～ 11:30

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション8（受賞講演）

11:30 ～ 12:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

[3K11(受賞講演)] 水酸アパタイト系セラミックスの界面分極評価と環境発電への展開

○田中 優実[1]（1. 東京理科大学）

11:30 ～ 12:00

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション9（一般講演）

13:00 ～ 14:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

[3K12(一般講演)] ハニカム層状酸化物の固相合成

Rizell Josef[2]、○マセセ タイタス[1]、Kanyolo

©公益社団法人 電気化学会

Godwill[3]、加藤 南[1]、Huang Zhen-Dong[4]、妹尾 博[1]、Sassa Yasmine[2] （1. 独立行政法人産業技術総合研究所、2. チャルマース工科大学、3. 電気通信大学、4. 南京大学）

13:00 ～ 13:15

[3K13(一般講演)] ハニカム構造を有するカリウム含有層状酸化物の電気化学特性、トポロジーおよび相変化挙動

○マセセ タイタス[1]、Rizell Josef[3]、Kanyolo Godwill[2]、加藤 南[1]、内田 悟史[1]、Huang Zhen-Dong[4]、Sassa Yasmine[3]、妹尾 博[1] （1. 独立行政法人産業技術総合研究所、2. 電気通信大学、3. チャルマース工科大学、4. 南京大学）

13:15 ～ 13:30

[3K14(一般講演)] 有機イオン性柔粘性結晶を用いたハイブリッド固体電解質材料の開発(I) -イオン伝導性に及ぼす無機固体電解質の効果-

○楊 之端[1]、山口 駿[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

[3K15(一般講演)] Characterization of Ionic Conductivity in Solid-State Electrolyte through Neutron Radiography

○SONG Fangzhou[1]、陳 恒[1]、高井 茂臣[1]、薮塚 武史[1]、篠原 武尚[2]、甲斐 哲也[2]、林田 洋寿[3] （1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科、2. 日本原子力研究開発機構、3. 総合科学研究機構）

13:45 ～ 14:00

---

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

## セッション10（学生講演）

14:00 ～ 15:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

---

[3K16(学生講演)] 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(3)

○伊藤 優汰[1]、宮崎 晃平[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、安部 武志[1,2] （1. 京大院工、2. 京大院地環堂、3. 京大産官学）

14:00 ～ 14:15

[3K17(学生講演)] PLD法で成膜した YSZ薄膜の高プロトン伝導性および成膜雰囲気への火山型依存性

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

14:15 ～ 14:30

[3K18(学生講演)] $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$の合成と $H^-$導電特性

○岡本 啓[1,2]、竹入 史隆[1,2]、渡邉 明尋[3]、今井 弓子[2]、神山 崇[4]、菅野 了次[3]、小林 玄器[1,2] （1. 総合研究大学院大学、2. 分子科学研究所、3. 東京工業大学、4. 高エネルギー加速器研究機構）

14:30 ～ 14:45

[3K19(学生講演)] 固体電解質を用いた全固体酸化・還元デバイスによる $Fe_3O_4$薄膜の磁化ベクトルのその場制御

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

14:45 ～ 15:00

---

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

## セッション11（学生講演）

15:00 ～ 15:30 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

---

[3K20(学生講演)] $Li_3NaSiO_4$の $CO_2$吸収・放出挙動の解析

○平井 麻菜美[1]、神庭 伸吾[1]、丹羽 栄貴[2]、橋本 拓也[1] （1. 日本大学、2. 三重大学）

15:00 ～ 15:15

[3K21(学生講演)] メカニカルミリング処理が Li添加 $NH_4MgF_3$のイオン伝導特性に及ぼす影響

○本橋 宏大[1]、松川 陽介[1]、中村 崇司[1]、木村 勇太[1]、ドライ アルンクマール[1]、河村 純一[1]、内本 喜晴[2]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学大学院、2. 京都大学大学院）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月19日(木)

## C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ)

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

### 【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

### セッション1（一般講演/学生講演）

09:45 ～ 11:00 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

[3L01(学生講演)] Zn電析初期過程における Zn原子表面拡散の第一原理計算及び kinetic Monte Carlo法による解析

○女部田 勇介[1]、大貫 浩介[1]、王 松毅[1]、國本 雅宏[1]、中井 浩巳[1]、本間 敬之[1] （1. 早稲田大学先進理工）

09:45 ～ 10:00

[3L02(学生講演)] 陽極酸化電析法により形成した酸化タングステン光アノードに及ぼす熱処理の影響

○橋本 武[1]、笹野 順司[1]、横山 誠二[1]、伊崎 昌伸[1] （1. 豊橋技術科学大学）

10:00 ～ 10:15

[3L03(一般講演)] 水溶液電解法によるシート状水酸化マグネシウムの積層析出と酸化物変換

○品川 勉[1,2]、千金 正也[1]、伊崎 昌伸[2] （1. 大阪産業技術研究所、2. 豊橋技術科学大学）

10:15 ～ 10:30

[3L04(一般講演)] $CuO/Cu_2O$積層型光活性層の光電気化学的形成

○阿部 紗佳[1] （1. 豊橋技術科学大学）

10:30 ～ 10:45

[3L05(一般講演)] Graphene oxide based nanostructured V2O5@RuO2 hybrid positive electrode for high performance pseudocapacitor

○PATIL AMAR[2]、岳 喜岩[1]、安 小偉[1,2]、シリソンブーンチャイ スチャダ[1,2]、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）

10:45 ～ 11:00

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

### セッション2（受賞講演/一般講演/学生講演）

11:00 ～ 12:00 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

[3L06(学生講演)] 大ピッチ理想配列スルーホールメンブレンの高スループット形成

○小崎 真実[1]、柳下 崇[1]、益田 秀樹[1] （1. 首都大学東京）

11:00 ～ 11:15

[3L07(一般講演)] 官能基を制御した酸化グラフェン膜によるイオン透過

○鯉沼 陸央[1]、溝口 拓哉[1]、重田 航[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）

11:15 ～ 11:30

[3L08(受賞講演)] 構造制御を介した材料の機能デザイン

○安川 雪子[1] （1. 千葉工業大学）

11:30 ～ 12:00

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

### セッション3（一般講演/学生講演）

13:00 ～ 14:15 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

[3L09(一般講演)] セルロースナノファイバーのエレクトロニクスへの応用

齊藤 真希[1]、松井 響平[2]、野田 達夫[2]、○椎木 弘[1] （1. 大阪府立大学、2. 大阪府立大学高専）

13:00 ～ 13:15

[3L10(学生講演)] 電極表面構造が水素発生反応に与える影響の解析に向けたマイクロパターン電極の作製

○佐久間 翔吾[1]、引間 稚菜[2]、藤村 樹[3]、福中 康博[4]、本間 敬之[1,2,3,4] （1. 早稲田大学先進理工学部応用化学科、2. 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻、3. 早稲田大学先進理工学研究科先進理工学専攻、4. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構）

13:15 ～ 13:30

[3L11(学生講演)] ガスセンサ用金属電極作製及び電気的特性評価

○佐藤 翔太[1]、橋新 剛[1]、久保田 弘[1]、吉岡 昌雄[1] （1. 熊本大学）

13:30 ～ 13:45

[3L12(学生講演)] 電析プロセスによる Snナノワイヤーの形成

○西岡 佑城[1]、柳下 崇[1]、薦田 康夫[2]、益田 秀樹[1] （1. 首都大学東京、2. 三井金属）

13:45 ～ 14:00

[3L13(学生講演)] 局在表面プラズモン共鳴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）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

## セッション4（一般講演）

14:15 ～ 15:30 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ)
(5223)

[3L14(一般講演)] シンクロトロン光光励起反応によるナノ・マイクロ粒子生成

○山口 明啓[1]、桜井 郁也[2]、岡田 育夫[2]、内海 裕一[1] （1. 兵庫県立大学、2. 科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センター）

14:15 ～ 14:30

[3L15(一般講演)] 液中レーザー溶融法を利用した球状GaN粒子の作製と評価

○児玉 裕美[1]、和田 裕之[1] （1. 東工大物質理工）

14:30 ～ 14:45

[3L16(一般講演)] 液中レーザーアブレーション法を用いた銅ナフタロシアニンナノ粒子の作製と光音響イメージングへの応用

○大村 景太[1]、中村 健太郎[2]、和田 裕之[1] （1. 東京工業大学 物質理工学院、2. 東京工業大学 科学技術創成研究院）

14:45 ～ 15:00

[3L17(一般講演)] Cu添加によるダンベル型 ZnS-$AgInS_2$固溶体ナノ粒子の光化学特性制御

○常泉 修平[1]、亀山 達矢[1,2]、桑畑 進[3]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. JST-さきがけ、3. 大阪大学）

15:00 ～ 15:15

[3L18(一般講演)] 流動性媒体中での高分子との相互作用による磁気微粒子の流体力学的振舞の変化

竹原 万莉那[1]、趙 辛堯[1]、○北本 仁孝[1] （1. 東京工業大学）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月19日(木)

## D1会場(基礎/基礎/クロモ)

S15.クロモジェニック材料の新展開

### 【.クロモジェニック材料の新展開】

### セッション1（招待講演）

09:15 ～ 10:00 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

[3N01(招待講演)] 酸化物エレクトロクロミック材料の高速スパッタ成膜技術

○阿部 良夫[1]（1. 北見工業大学）

09:15 ～ 10:00

S15.クロモジェニック材料の新展開

### セッション2（一般講演/学生講演）

10:00 ～ 11:00 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

[3N02(一般講演)] スリットコーター法を用いたエレクトロクロミック薄膜の大面積化

○田嶌 一樹[1]、渡邊 浩[1]、西野 瑞香[1]、川本 徹[1]、肥田 紀樹[2]、村井 信彦[2]、伊藤 俊文[2]、荒木 克己[2]、福士 大輔[3]、齋藤 秀一[3]（1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 東レエンジニアリング株式会社、3. 東芝マテリアル株式会社）

10:00 ～ 10:15

[3N03(学生講演)] 酸化タングステンナノ粒子分散スラリーの調整とエレクトロクロミック特性評価

○鄭 讃揚[1]、田嶌 一樹[1]、渡邊 浩[1]、西野 瑞香[1]、川本 徹[1]、福士 大輔[2]、齋藤 秀一[2]（1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 東芝マテリアル株式会社）

10:15 ～ 10:30

[3N04(一般講演)] 自由形状を有するフレキシブル ECデバイスの開発

○樋口 昌芳[1]、藤井 幸男[1]、黒岩 繁樹[2]、大橋 啓之[2]、濱田 芳治[3]、久保田 晃弘[3]（1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 早稲田大学、3. 多摩美術大学）

10:30 ～ 10:45

[3N05(一般講演)] $VO_2$ナノ粒子の短時間合成とサーモクロミック特性 (II)

○岡田 昌久[1]、山田 保誠[1]（1. 産業技術総合研究所）

10:45 ～ 11:00

S15.クロモジェニック材料の新展開

### セッション3（一般講演/学生講演）

11:00 ～ 12:00 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

[3N06(一般講演)] 銀析出型 EC素子の銀析出挙動に与える溶媒種ならびに温度の影響

○福田 栞[1]、杉田 隆紀[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1]（1. 千葉大学院）

11:00 ～ 11:15

[3N07(学生講演)] 銀析出型 EC素子の銀ナノ粒子形態がプラズモン共鳴吸収に及ぼす影響

○木村 俊輔[1,2]、杉田 朋子[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1]（1. 国立大学法人 千葉大学、2. 日本学術振興会特別研究員ＤＣ）

11:15 ～ 11:30

[3N08(一般講演)] 調光銀ミラーデバイスのための電極表面修飾に関する検討

○森田 久也[1]、伊藤 暉[2]、青木 純[2]（1. 名古屋工業大学、2. 名古屋工業大学大学院）

11:30 ～ 11:45

[3N09(学生講演)] テレケリックポリマーを用いた半固体調光銀ミラー浴の作製

○古川 智貴[1]、伊藤 暉[1]、青木 純[1]（1. 名古屋工業大学大学院）

11:45 ～ 12:00

S15.クロモジェニック材料の新展開

### セッション4（一般講演/学生講演）

13:00 ～ 14:00 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

[3N10(学生講演)] 黒表示可能な非水系電解液中の Bi析出型エレクトロクロミズム

○諸見里 栄治[1]、梁 壮[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1]（1. 千葉大学）

13:00 ～ 13:15

[3N11(学生講演)] 発光性ユーロピウム錯体とエレクトロクロミック分子を吸着させた粘土膜の電気化学挙動と光学特性制御

○小林 直人[1]、小林 範久[1]、中村 一希[1]（1. 千葉大学院）

13:15 ～ 13:30

[3N12(一般講演)] 電気化学発光素子におけるルテニウム錯体の架橋化

○林 直弘[1]、青木 純[1]（1. 名古屋工業大学大学院）

13:30 ～ 13:45

[3N13(学生講演)] $Ru(bpy)_3^{2+}$系電気化学発光における酸化還元種の安定性が素子特性へ与える影響

○村岡 遼真[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1]（1. 千葉大学）

©公益社団法人 電気化学会

13:45 〜　14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月19日(木)

## D2会場(溶融塩)

S6.溶融塩化学・技術の新展開

【溶融塩化学・技術の新展開】

### セッション11（一般講演/学生講演）

09:15 ～ 10:30 D2会場(溶融塩) (5234)

[3O01(一般講演)] TFSA系室温イオン液体を用いるアルミニウム電析

宇井 幸一[1]、○河野 充[1]、竹口 竜弥[1]、津田 哲哉[2] （1. 岩手大院理工、2. 阪大院工）

09:15 ～ 09:30

[3O02(一般講演)] 硫黄含有炭素材料を正極活物質に用いたアルミニウム二次電池

○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）

09:30 ～ 09:45

[3O03(学生講演)] 炭素系導電剤がアルミニウム二次電池用硫黄正極の放充電特性に及ぼす影響

宇井 幸一[1]、○藤島 凌[1]、竹口 竜弥[1]、上村 祐也[2]、津田 哲哉[2] （1. 岩手大学、2. 大阪大学）

09:45 ～ 10:00

[3O04(学生講演)] [EMI]Cl-$AlCl_3$イオン液体の劣化過程の解析

○戸田 翔之[1]、上田 幹人[1]、松島 永佳[1]、塩見 卓[2]、井上 学[2] （1. 北海道大学、2. ディップソール株式会社）

10:00 ～ 10:15

[3O05(一般講演)] 塩化亜鉛系常温溶融塩の調製と電気化学特性

○松本 一[1]、大藪 理恵[1]、赤井 尚人[1] （1. 産業技術総合研究所）

10:15 ～ 10:30

S6.溶融塩化学・技術の新展開

### セッション12（特別講演）

10:30 ～ 11:00 D2会場(溶融塩) (5234)

[3O06(特別講演)] 塩化アルミニウム系イオン液体の電気化学

○津田 哲哉[1] （1. 大阪大学）

10:30 ～ 11:00

S6.溶融塩化学・技術の新展開

### セッション13（一般講演）

11:15 ～ 11:45 D2会場(溶融塩) (5234)

[3O07(一般講演)] LiCl-$Li_2O$溶融塩中での Fe-Ni金属の陽極挙動

○坂村 義治[1]、飯塚 政利[1]、小藤 博英[2] （1. (一財)電力中央研究所、2. 日本原子力研究開発機構）

11:15 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

# 2020年3月19日(木)

## D3会場(腐食/技術教育)

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

### 【明日をひらく技術・教育シンポジウム】
### セッション3（学生講演）

09:30 ～ 10:45 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[3P01(学生講演)] ソルボーサーマル法と熱処理を併用した非白金系酸素還元触媒の調製

○石井 汰樹[1]、小野 遼真[1]、城石 英伸[1]（1. 東京工業高等専門学校）

09:30 ～ 09:45

[3P02(学生講演)] 酸化グラフェンによる酸性溶液下における酸素還元能と耐久性

○林 出帆[1]、小野 遼真[1]、城石 英伸[1]、宮澤 薫一[2]、田中 優実[2]（1. 東京工業高等専門学校、2. 東京理科大学）

09:45 ～ 10:00

[3P03(学生講演)] 水熱合成法により調製した非白金系形状制御酸化物の水素酸化能(1)

○佐藤 友介[1]、城石 英伸[1]、宗宮 穣[2]、齋藤 守弘[2]（1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大学）

10:00 ～ 10:15

[3P04(学生講演)] シトシン由来高分子触媒の二酸化炭素電解還元に向けた熱重合条件の検討

○西澤 菜々美[1]、川口 楓[1]、吉田 司[2]、城石 英伸[1]（1. 東京工業高等専門学校、2. 山形大学）

10:15 ～ 10:30

[3P05(学生講演)] 中温域プロトン伝導ガラス電解質の複合化による耐久性向上およびアンモニア電解合成への応用

○志田 敦[1]、城石 英伸[1]、齋藤 守弘[2]、田中 優実[3]（1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大学、3. 東京理科大学）

10:30 ～ 10:45

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

### セッション4（特別講演）

10:45 ～ 11:30 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[3P06(特別講演)] 導電性高分子ポリアニリン類の電気化学的研究とそれに伴う化学実験教材の開発

○矢野 潤[1]、多田 佳織[2]、伊藤 武志[3]、岡野 寛[4]（1. 新居浜工業高等専門学校、2. 高知工業高等専門学校、3. 弓削商船高等専門学校、4. 香川工業高等専門学校）

10:45 ～ 11:30

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

### セッション5（特別講演）

13:00 ～ 13:45 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[3P07(特別講演)] リチウムイオン電池とリチウム金属電池のリバイバル

○宇恵 誠[1]（1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構）

13:00 ～ 13:45

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

### セッション6（一般講演）

13:45 ～ 14:45 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[3P08(一般講演)] 地域連携ならびに社会貢献事業として推進する化学・環境化学系講座の継続的な実践とその成果

○田村 健治[1]（1. 東京都立産業技術高等専門学校）

13:45 ～ 14:00

[3P09(一般講演)] 滅菌・殺菌・除菌技術を基盤とする微生物制御の衛生管理ならびに災害時の現状復帰への応用

○田村 健治[1]（1. 東京都立産業技術高等専門学校）

14:00 ～ 14:15

[3P10(一般講演)] 技術開発に関わる知的財産権の保持を支援する弁理士業務の調査
ー技術者としての見地から調査・研究を行う課題研究(１)ー

○阿部 一期[1]、窪田 法明[2]、田村 健治[1]（1. 東京都立産業技術高等専門学校、2. 窪田特許事務所）

14:15 ～ 14:30

[3P11(一般講演)] 医療用光学機器を指向した製造現場における切削加工技術の調査
ー技術者としての見地から調査・研究を行う課題研究(２)ー

○畑中 章孝[1]、志村 哲央[2]、志村 政彦[2]、田村 健治[1]（1. 東京都立産業技術高等専門学校、2. 株式会社志村精機製作所）

14:30 ～ 14:45

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

### セッション7（一般講演/学生講演）

14:45 ～ 16:00 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

[3P12(一般講演)] 水溶液の電気伝導度に親しむ教材開発をテーマとした PBL型実験実習の取り組み

©公益社団法人 電気化学会

○野田 達夫[1]、西岡 求[1] （1. 大阪府立大学工業高等専門学校）

14:45 ～ 15:00

[3P13(学生講演)] シクロデキストリン修飾ペースト電極を用いたバイオセンサの開発

○松井 響平[1]、野田 達夫[1] （1. 大阪府立大学工業高等専門学校）

15:00 ～ 15:15

[3P14(学生講演)] 種々のホスホニウムイオン液体を用いた電気化学ドーピングによるポリチオフェン誘導体の特性変化

○八杉 憲彰[1]、綱島 克彦[1]、嶋田 仁[2]、谷 篤史[2]、東 敏和[3]、坂口 祐紀[3]、山田 裕久[3] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 神戸大学大学院、3. 奈良工業高等専門学校）

15:15 ～ 15:30

[3P15(学生講演)] 四級オニウム塩をゲストとする準包接水和物の調製と導電特性

○高岡 祐太[1]、嶋田 仁[2]、綱島 克彦[1]、菅原 武[3]、谷 篤史[2]、山田 裕久[4] （1. 和歌山高専、2. 神戸大院、3. 大阪大院、4. 奈良高専）

15:30 ～ 15:45

[3P16(学生講演)] ホスホニウムイオン液体を含有するポリエチレングリコール型ポリマーゲルのリチウム電池電解質特性

○野水 大輝[1]、綱島 克彦[1]、山田 裕久[2]、阪口 祐紀[2]、東 敏和[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）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

# 【燃料電池の展開ー材料からシステムまで（ AFC、 PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、 PAFC）】

## セッション1（一般講演）

2020年3月17日(火) 09:00 ～ 10:00 A1会場(燃料) (2311)

主催：燃料電池研究会

[1A01(一般講演)] Highly Active PtCo/C Catalysts for Hydrogen Evolution in Polymer Electrolyte Water Electrolysis

○史 国玉[1]、宮本 佑樹[2]、Tryk Donald A.[1]、矢野 啓[1]、内田 裕之[1,2] （1. 山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター、2. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター）

09:00 ～ 09:15

[1A02(一般講演)] Pt/Cを用いた CO−−$_2$電解還元における電極触媒表面再活性化の検討

○山中 翔太[1]、松田 翔風[1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学大学院）

09:15 ～ 09:30

[1A03(一般講演)] Pt触媒を有する固体高分子形セルを用いた $H_2$-$CO_2$燃料電池中の $CH_4$ 連続生成

○吉田 祐太[1]、松田 翔風[1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学）

09:30 ～ 09:45

[1A04(一般講演)] 水電解／炭酸ガス水素化連携システムにおける低温サバチエ反応器のマルチフィジクスモデリング

曽根 理嗣[1]、中島 裕典[3]、○オマール メンドサ[1]、島 明日香[1]、井上 光浩[2]、阿部 孝之[2]、松本 広重[3] （1. 宇宙航空研究開発機構、2. 富山大学、3. 九州大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1A01

## Highly Active PtCo/C Catalysts for Hydrogen Evolution in Polymer Electrolyte Water Electrolysis

○Guoyu Shi,[1] Yuki Miyamoto,[2] Donald A. Tryk,[1] Hiroshi Yano,[1] and Hiroyuki Uchida[1,2]
(Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi,[1] Clean Energy Research Center, University of Yamanashi,[2])

### 1. Introduction

In conventional proton exchange membrane water electrolyzers (PEMWEs), a large amount of Pt black (≥ 2 $mg_{Pt}$ $cm^{-2}$) has been used as the cathode catalyst for the hydrogen evolution reaction (HER). To reduce the amount of Pt, we have been developing highly active and durable cathode catalysts for the PEMWE. Recently, we have found that PtCo/C and $Pt_{xAL}$–PtFe/C (with stabilized Pt skin of 1 to 2 atomic layers, $Pt_{xAL}$) exhibited higher mass activity for the HER than that of commercial Pt/C catalyst in 0.1 M $HClO_4$ solution at 65 and 80 °C.[1,2] In this work, we demonstrate that heat-treated PtCo/C ($PtCo/C_{HT}$) also exhibited higher activity for the HER, compared with that of Pt. Excellent performance and durability of a PEMWE were obtained by the use of $PtCo/C_{HT}$ cathode catalyst layer.

### 2. Experimental

The $PtCo/C_{HT}$ catalyst (15 mass%-Pt) was prepared by the nanocapsule method[3] followed by a heat treatment. Two commercial catalysts, c-Pt/C (46 mass%-Pt, TEC10E50E, TKK) and Pt black (TPT-200, Tokuriki Honten Co., Ltd.), were used for comparison. Electrochemical experiments were performed using a channel flow electrode (CFE) cell in 0.1 M $HClO_4$ at 80 °C.[2] The working electrode (WE) was a glassy carbon (GC) substrate with a geometric area of 0.04 $cm^2$, on which Nafion-coated catalysts were uniformly dispersed with 11 $\mu g_{carbon}$ $cm^{-2}$, corresponding to two monolayer height of the carbon particles. The average thickness of Nafion film coated on the catalyst was 0.1 μm. A Pt wire was used as a counter electrode. The reference electrode used was a reversible hydrogen electrode (RHE), and all of the electrode potentials in this paper were given versus the RHE.

### 3. Results and Discussion

Figure 1a shows iR-free polarization curves for the HER on $PtCo/C_{HT}$, c-Pt/C, and Pt black in $H_2$-saturated 0.1 M $HClO_4$ at 80 °C, in which the current is shown as the apparent mass activity (*MA*). The *MA* value of $PtCo/C_{HT}$ at −0.02 V was −2.55 A $mg^{-1}_{Pt}$, which is about 2.5 times and 32 times higher than that of c-Pt/C (−1.01 A $mg^{-1}_{Pt}$) and Pt black (−0.08 A $mg^{-1}_{Pt}$), respectively. As seen from Fig. 1b, the apparent specific activity $j_s$ of $PtCo/C_{HT}$ at −0.02 V, based on the Pt electrochemical surface area (*ECA*), is approximately 3 times as high as those of c-Pt/C and Pt black.

The PEMWE single cell test with a NRE212 membrane (50 μm in thickness) has been conducted. As shown in Fig. 1(c), the potential of $PtCo/C_{HT}$ cathode (0.075 $mg_{Pt}$ $cm^{-2}$) was found to be stable at 1 A $cm^{-2}$ and 80 °C for 1000 h, which is nearly comparable or superior to that of Pt black cathode with 1.5 $mg_{Pt}$ $cm^{-2}$.

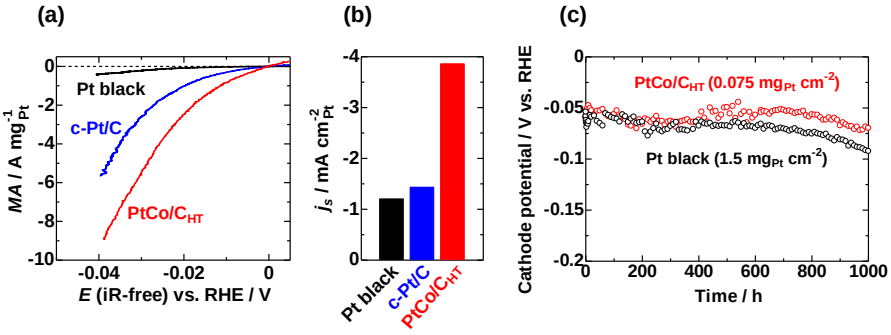



**Figure 1.** (a) HER polarization curves (iR-free) of Nafion-coated electrodes in $H_2$-saturated 0.1 M $HClO_4$ (mean flow rate of 111 cm $s^{-1}$) at 80 °C with potential scan rate of 5 mV $s^{-1}$, (b) apparent Pt area-specific activity ($j_s$) at −0.02 V vs. RHE, and (c) potential variations for $PtCo/C_{HT}$ or Pt black cathode in a single cell with NRE212 membrane during the constant current operation at 1 A $cm^{-2}$ and 80 °C.

This work was supported by "Fundamental Research on Highly Efficient Polymer Electrolyte Water Electrolyzers with Low Noble Metal Electrocatalysts" from Grant-in-Aid No. 17H01229 for Scientific Research (A) from the Japan Society for the Promotion of Science.

(1) Y. Miyamoto, S. Nohara, H. Yano, and H. Uchida, *Abstract of 85th Meeting of Electrochem. Soc. Jpn.*, 1A11 (Tokyo, March 9, 2018).
(2) G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, and H. Uchida, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 2861 (2019).
(3) H. Yano, J-M. Song, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C.* **112**, 8372 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A02

## Pt/C を用いた $CO_2$ 電解還元における電極触媒表面再活性化の検討

○山中翔太，松田翔風，梅田実（長岡技術科学大学）

Reactivation Study of Pt/C Electrocatalyst Surface for $CO_2$ Reduction

Shota Yamanaka, Shofu Matsuda, Minoru Umeda (Nagaoka University of Technology)

### 1．目的

近年、省エネルギーの点から余剰電力を $H_2$ や $CH_4$ などの有用な気体燃料に変える Pawer to Gas の研究が世界中で注目されている。我々は、Pt/C 電極触媒を有する膜電極接合体(MEA)を組み込んだ固体高分子形セルによる $CO_2$ 電解還元での $CH_4$ 生成について検討し、カソードに供給する $CO_2$ ガスの濃度を制御することで低過電圧での $CH_4$ 生成に成功している [1]。しかし、連続 $CH_4$ 生成を試みると $CO_2$ から還元された CO が触媒表面を被毒し、連続的な $CH_4$ 生成は見込めない問題点を抱えている [2]。本研究では、電位による CO 被毒の影響およびその CO 被毒を電位操作によって解消しその際の $CH_4$ 生成の復活を定量的に評価した。

### 2．実験

対極、作用極に 46.2 wt% Pt/C 電極触媒をそれぞれ塗布し、それらを Nafion 膜で挟み込み MEA を作製した。その MEA を固体高分子形セルに組み込むことで単セルとした。セル温度を 40℃に設定し、対極に加湿 $H_2$、作用極に加湿 Ar/$CO_2$ 混合ガス($CO_2$ = 4 and 5 vol.%)を流量 50 mL $min^{-1}$ で供給し、電気化学測定を行った。また、作用極出口ガスに質量分析計を接続することで In-line Mass Spectroscopy とした。電気化学測定としては、$CO_2$ 濃度が 4 vol.%での Linear sweep voltammetry (LSV)にて $CO_{ads}$ の酸化電流のオンセット電位の調査を行った。また、$CH_4$ 生成の復活評価として、0.1 V で電位保持し十分に触媒表面を被毒させた後、貴側折返し電位を変更し電位掃引した際の $CH_4$ の生成量を比較した。全ての電位は可逆水素電極(RHE)を基準とした。

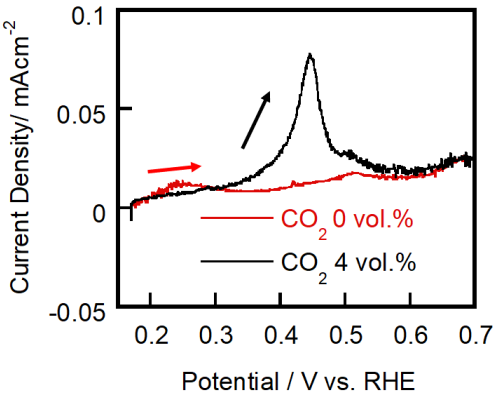



Fig. 1 Linear sweep voltammogram (sweep range: 0.1-0.7 V vs. RHE, sweep rate: 0.1 mV $s^{-1}$).

### 3．結果および考察

Fig. 1 に貴方向 LSV 結果を示す。これより、0.3 V から $CO_{ads}$ の酸化電流の立ち上がりが確認でき、$CO_{ads}$ 酸化のオンセット電位は 0.3 V であることが分かる。また、先行研究より Pt/C 上に吸着する CO 種は、リニア吸着 CO($CO_L$)とブリッジ吸着 CO($CO_B$)の 2 種であると報告されている [1]。$CH_4$ 生成最大の電位である 0.1 V には $CO_L$ が多く見られる [1]ことから CO 被毒の原因は $CO_L$ であると予想される。Fig. 2 に CV の貴側折返し電位変更実験における応答電流および $CH_4$ 由来の MS シグナル強度(*m/z* 15)を示す。折返し電位 1.0 V の結果をみると 0.5-0.7 V で見られる $CO_{ads}$ の酸化電流が CO 被毒前に比べ大きいことから十分に表面が被毒されたと言える。MS シグナル強度は CO 被毒前に比べ減少しているものの $CH_4$ が復活生成していることが見出される。また、その他の MS 結果をみると、貴側折返し電位 0.2 V では $CH_4$ 生成の復活は観測されないものの 0.3 V にて十分な $CH_4$ 生成の復活が観察され、その復活率は被毒前に比べ 86%である。以上より、一旦 0.3 V より貴電位にすることで、$CO_{ads}$ の再酸化が起こり Pt/C 触媒表面の $CO_L$ による被毒が解消（再活性化）され、$CH_4$ 生成の復活を達成できると考えられる。

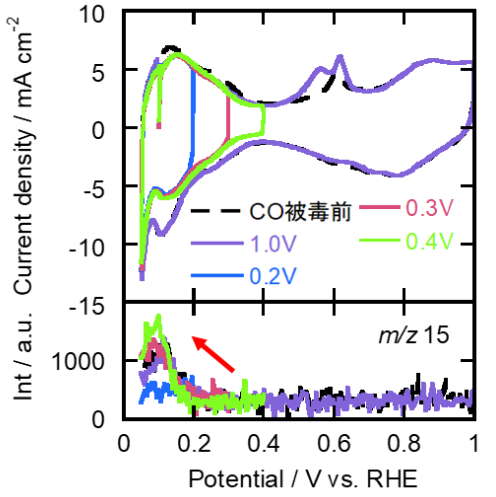



Fig. 2 CV and MS signal (*m/z* 15) under potential sweep. Initial hold potential was 0.1 V vs RHE. Anode potential limit was changed to 1.0, 0.4, 0.3, and 0.2 V vs RHE.

1) M. Umeda et al., *ACS Appl. Energy Mater.* (2019) in press.
2) 山中他, 2019 年電気化学会北陸支部秋季大会.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A03

## Pt 触媒を有する固体高分子形セルを用いた $H_2$-$CO_2$ 燃料電池中の $CH_4$ 連続生成

○吉田祐太，松田翔風，梅田実（長岡技科大）

Continuous Production of $CH_4$ in $H_2$-$CO_2$ Polymer Electrolyte Fuel Cell incorporating Pt Catalyst

Yuta Yoshida, Shofu Matsuda, and Minoru Umeda (Nagaoka Univ. Technol.)

### 1．目的

$CO_2$ 還元反応が水素発生反応(HER)より貴電位で起これば、アノードに水素酸化反応(HOR)、カソードに $CO_2$ 還元反応を組み合わせることで燃料電池として発電することが可能となる。実際に当研究室では、Pt 触媒を有する固体高分子形セルを用いて、対極に $H_2$、作用極に $CO_2$ を供給することで $CH_4$ を低過電圧で生成しつつ [1,2]、燃料電池として発電することを報告している [2,3]。しかし、この $CH_4$ 生成反応は短時間で急速に失活し連続しないため [1,4]、長時間発電することができない。そこで本研究では、連続した $CH_4$ 生成かつ $H_2$-$CO_2$ 燃料電池発電を目的とし、$CH_4$ の連続生成における最適電位を調査した。

### 2．実験

カーボンペーパー上に 46.2 wt. % Pt/C を分散させた Nafion 溶液を塗布した。それを Nafion 膜に挟み込んで作製した膜電極接合体(MEA)を、固体高分子形セルに組み込むことで単セルとした。セル温度を 40°C に設定し、対極にフル加湿 $H_2$、作用極にフル加湿 $CO_2$/Ar ガス($CO_2$ = 4 vol. %)を 1 atm 下、50 mL $min^{-1}$ で供給した。全ての電位は可逆水素電極(RHE)を基準とした。電極電位に対する $CH_4$ 生成の影響を調査するために、掃引速度 10 mV $s^{-1}$、掃引範囲 0.05-1.0 V vs. RHE でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行い、卑側掃引時 0.4 V vs. RHE で一度保持してから卑方向に 11 段階電位ステップを行った。各電位での保持時間は 2 min とした。また、電気化学測定中はセルの作用極出口を質量分析計(MS)と接続し、生成物の in-line MS 測定を行った。

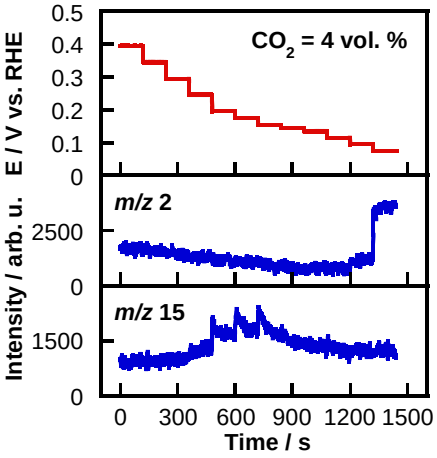



Fig. 1 Potential program applied to the working electrode (upper), and MS signals at *m/z* 2 (center) and *m/z* 15 (lower) measured simultaneously by feeding 4 vol. % $CO_2$ to the cathode.

### 3．結果および考察

Fig. 1 に 0.4 V vs. RHE から卑方向に 11 段階電位ステップした際の *m/z* 2 と *m/z* 15 の結果を示す。約 0.2 - 0.1 V vs. RHE において $CH_4$ 由来である *m/z* 15 が検出され、0.1 V vs. RHE よりも卑電位では $H_2$ 由来の *m/z* 2 が検出されている。$CH_4$ 生成が HER よりも貴電位で起こっていることから、$H_2$-$CO_2$ 燃料電池として発電することが可能である。また、参考文献(1)、(2)では $CH_4$ 生成が完全に失活しているのに対し、Fig. 1 の約 0.2 - 0.1 V vs. RHE の電位領域では $CH_4$ 生成の失活が非常に少ないことが分かる。

Fig. 2 に 0.4 V vs. RHE から所定の電位に電位ステップした際の $H_2$-$CO_2$ 燃料電池特性と、それに対応した $CO_2$ から $CH_4$ へのファラデー変換効率を示す。電流-電圧および電流-電力の関係から、4%$CO_2$ 供給下において $H_2$-$CO_2$ 燃料電池としての発電が初めて観測された。また、$CH_4$ 生成のファラデー効率は約 0.2 - 0.1 V vs. RHE の電位領域で観測され、0.16 V vs. RHE において連続運転については最大値の 12.3%を記録した。

以上より、0.16 V vs. RHE での電位保持は、$CH_4$ を高効率で連続生成し、連続した $H_2$-$CO_2$ 燃料電池発電を可能とする。

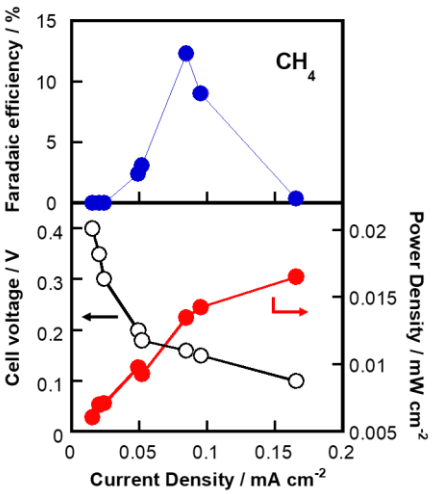



Fig. 2 Faradaic efficiency of $CH_4$ generation (blue), cell voltage (black), and power density (red) versus current density of $H_2$-$CO_2$ fuel cell.

(1) M. Umeda et al., *ACS Appl. Energy Mater.* (2019) in press.
(2) M. Umeda et al., *J. Electrochem. Soc.* **166** F208 (2019).
(3) M. Umeda et al., *J. App. Phys.* **114** 174908 (2013).
(4) 吉田他，第 26 回燃料電池シンポジウム, (2019), P18.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A04

## 水電解／炭酸ガス水素化連携システムにおける低温サバチエ反応器のマルチフィジクスモデリング

曽根理嗣 [1,4]，中島裕典 [3]，○オマール・メンドサ [1]，島 明日香 [1]，井上光浩 [2]，阿部孝之 [2]，松本広重 [3]
（JAXA[1]，富山大 [2]，九州大 [3]，総研大 [4]）

Multiphysics Modeling of a Low-Temperature Sabatier Reactor
for a PEM Water Electrolyzer and $CO_2$ Hydrogenation Tandem System

Yoshitsugu Sone, [1,4] Hironori Nakajima, [3] Omar Mendoza, [1] Asuka Shima, [1]
Mitsuhiro Inoue, [2] Takayuki Abe, [2] Hiroshige Matsumoto[3](JAXA,[1] Toyama Univ., [2] Kyushu Univ., [3] SOKENDAI [4])

---

### １．目的

再生可能エネルギーによる高効率での水素製造が可能な場合，炭酸ガスと水素からサバチエ反応によりメタンを合成することで，メタンをエネルギーキャリアとして利用可能となる，我々はこのサバチエ反応が発熱反応であることに着目し，投入電気エネルギーを最大限に生かした水電解／炭酸ガス水素化連携システムの構築を目指してきた．

### ２．実験

Fig. 1 には我々が想定しているデバイスの概念図を示した．水電解槽としては，内部加圧水供給式電解セルを想定した．このセルでは酸素発生電極側に配置されたスリット状の水供給パスから水が電解質膜に直接供給される．水供給パスを挟むように配置される短冊状の電極表面には撥水処理を施しており，液体の水は電極を通過せず，生成ガスおよび水蒸気のみがマニホールドを通じて電極背面方向に排出される．この時，生成した水素を炭酸ガスと混合しつつサバチエ触媒槽に導入することによりメタンを合成する．特に，水電解槽とサバチエ反応槽とを隣接させることによりメタン合成時の発熱を吸熱的水電解に利用可能なデバイスを考案した．

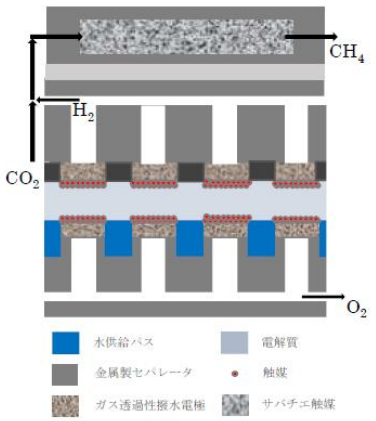



Fig. 1 The Concept design of the tandem reactor where the water electrolyzer is combined with the Sabatier reactor.

更に，このデバイスの運転試験データおよび触媒やデバイスで使用した材料等の物性を COMSOL®に取り込むことで，デバイス設計コンセプトの妥当性を検証しつつ，大型化デバイス化への指針を得ることとした．

### ３．結果および考察

既検討結果から，水電解とサバチエ反応を融合した運転を行う際，サバチエ反応を 200℃から 230℃に保ち，かつ水電解を 100℃程度に維持することで，投入電気エネルギーを最大限生かしたメタン合成が可能であることが分かった [1]．そのため，当該研究の中では低温で機能するサバチエ触媒の開発を行った．また，Fig. 1 に示したような特殊な内部構造を有する水電解セルを開発することで，100℃以上の温度域で生成ガスの背圧を制御しつつ加圧水を供給し続けることで，液体の水を吸熱的に電解に使用することを可能にした．

その上で，水電解槽とサバチエ反応槽との一体型デバイスの三次元モデルを作成した．Fig. 2 には特に，生成するメタンのデバイス内でのモル分率分布を示した．モデル内では低温サバチエ反応触媒の反応速度定数を実測により決定して導入したモデルにより，デバイス内での熱収支を適切に設計することで，90%以上の炭酸ガス転化率と熱自立を達成できることが確認できた．また，セル内の熱流束に基づいて，適切な熱伝達率を有する断熱層をセル内に設計することにより，反応器，水電解部をそれぞれ目標温度に維持できることが示された．またこの構成を相似性をもって拡張することにより大型化の目途を得ている．

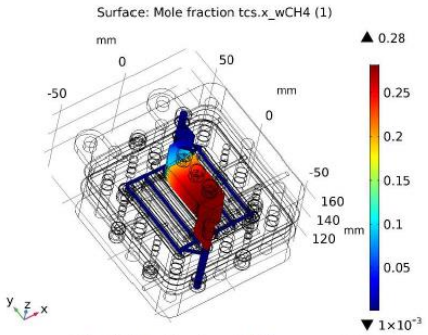



Fig. 2 Mole fraction of $CH_4$ generated from the tandem reactor.

(1) O. S. Mendoza-Hernandez, et al., *Scientific Reports*, (2019) 9:6470 ID:SREP-18-32882A.

【謝辞】
本研究は JST CREST の採択を受け「再生可能エネルギー利用による水素製造とエネルギーキャリアとしてのメタン製造技術の研究」にて実施されております．関係各位に深く感謝申し上げます．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

# セッション2（一般講演）

2020年3月17日(火) 10:15 〜 11:00 A1会場(燃料) (2311)

主催：燃料電池研究会

## [1A05(一般講演)] Crベース膜の腐食特性に及ぼす反応性スパッタリング条件の検討

○星野 太一[1]、山田 さくらこ[1]、李 鳴[1]、白仁田 沙代子[1]、相馬 憲一[1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学）

10:15 〜 10:30

## [1A06(一般講演)] 含窒素官能基修飾カーボン担体の PEFCカソード触媒への適用

○待鳥 晃司[1]、松岡 美紀[2]、衣本 太郎[2]、中澤 太一[3] （1. 大分大院、2. 大分大理工、3. 日産化学株式会社）

10:30 〜 10:45

## [1A07(一般講演)] イオンビーム照射により欠陥導入した炭素担体上の Ptナノ粒子触媒の酸素雰囲気下 XAFS測定

○岡崎 宏之[1]、出崎 亮[1]、越川 博[1]、松村 大樹[2]、山本 春也[1]、前川 康成[1]、八巻 徹也[1] （1. 量子科学技術研究開発機構、2. 日本原子力研究開発機構）

10:45 〜 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1A05

## Cr ベース膜の腐食特性に及ぼす反応性スパッタリング条件の検討

○星野太一，山田さくらこ，李鳴，白仁田沙代子，相馬憲一，梅田実（長岡技科大）

Investigation of reactive sputtering conditions for corrosion characteristics of Cr-based deposited films

Taichi Hoshino, Sakurako Yamada, Ming Li, Sayoko Shironita, Kenichi Souma, and Minoru Umeda
(Nagaoka Univ. Technol.)

**１．目的**　近年、優れた機械的特性や良好な電気伝導性を指向し、固体高分子形燃料電池用カーボンセパレータの代替材料としてステンレス鋼が注目されている [1]．我々は窒素熱処理したフェライト系ステンレス鋼が Cr-N の形成を主要因として高い耐食性を示すことを見出し、報告してきた [2]．しかし、高耐食化の詳細な機構は未解明であるため、反応性スパッタリング法およびポストアニール処理により Cr-N 膜を作製・評価し、窒素熱処理による高耐食性発現の機構をこれまでに検討してきている．本研究の目的は、反応性スパッタリングの工程におけるチャンバ内圧力を変化させ、作製される Cr ベース膜の腐食特性に及ぼす影響を調査することである．

**２．実験**　基板として 30×30×0.5 mm の SUS430 ステンレス鋼を、P320、P1000、P2400 の研磨紙で研磨した上で使用した．次に、基板をアセトンと蒸留水でそれぞれ 5 分間超音波洗浄した．使用したスパッタリング装置は株式会社アルバック製 CS-200 である．スパッタリング前に、チャンバ内圧力を $5.0\times10^{-4}$ Pa 以下まで減圧した．次にチャンバ内に Ar ガスを導入し、Cr 層を Ar 3.0 Pa で 10 分間堆積させた．$N_2$ ガスを導入した後、反応性スパッタリング法による Cr ベース膜を全圧力 0.16、0.23、0.26 Pa で 60 分間堆積させた．スパッタリング中、基板ホルダを 10 rpm で回転させた．その後、試料を窒素雰囲気下において 700℃で 1 時間アニール処理した．作製した試料を「Cr-N_Chamber pressure(Pa)(Ar flow rate:$N_2$ flow rate($cm^3$ $min^{-1}$))」と表記する．また、アニール処理をした試料には表記に*を加えて示す．0.5 mol $dm^{-3}$ $H_2SO_4$ 溶液を含む 3 電極セルにおけるリニアスイープボルタンメトリー（LSV）により、耐食性を評価した．作用極は試料、対極と参照極はそれぞれ Pt コイルと $Ag/Ag_2SO_4$ とした．−0.47 V vs. SHE で 1 分間のカソード処理を行い、掃引速度 0.33 mV $s^{-1}$ で自然電位から 1.3 V vs. SHE まで電位掃引を行った [3]．グロー放電発光分光法および X 線光電子分光法（XPS）により特性評価を行った．

**３．結果および考察**　未処理 SUS430 および作製した試料の LSV 曲線を Fig. 1 に示す．アニール処理をしていないスパッタ試料は低い耐食性を示す．これは表面の金属 Cr の存在に起因すると考えられる．アニール処理をした試料は、アニール処理をしていない試料と比較して高い耐食性を示す．アニール処理によって CrN および $Cr_2O_3$ が形成することで耐食性が向上したと考えられる [4]．また、アニール処理をしていない試料ではスパッタリング時のチャンバ内圧力が小さい方が高い耐食性を示す一方で、アニール処理をした試料ではスパッタリング時のチャンバ内圧力に関わらず、いずれも近い耐食性を示す．XPS より、試料表面に CrN および $Cr_2O_3$ が多く形成しているほど高耐食性を示し、金属 Cr 成分を多く有するほど耐食性が低下する傾向が見られる．

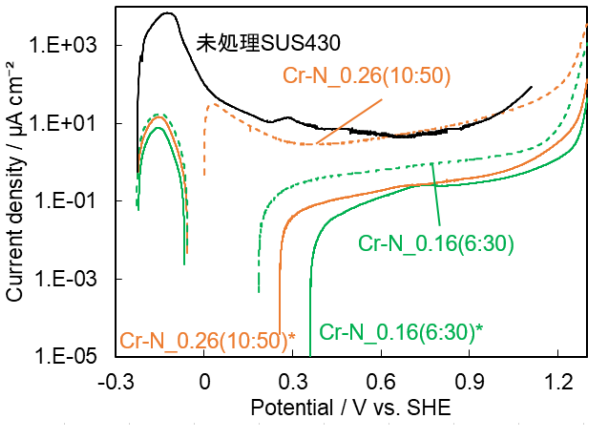



Fig. 1　The linear sweep voltammograms of SUS430 and prepared samples measured in 0.5 mol $dm^{-3}$ $H_2SO_4$. Scan speed: 0.33 mV $s^{-1}$. Samples name:Cr-N_Chamber pressure(Pa)(Ar flow rate:$N_2$ flow rate($cm^3$ $min^{-1}$)). Annealed samples are denoted as *.

**謝辞**　本研究成果の一部は、総合科学技術・イノベーション会議の「SIP（戦略的イノベーション創造プログラム）／革新的設計生産技術」（管理法人：NEDO）によって実施されたものである．関係者各位に感謝申し上げます．

(1) Y. Yu, S. Shironita, K. Nakatsuyama, K. Souma, M. Umeda, *Appl. Surf. Sci.* **388**, 234 (2016).
(2) Y. Yu, S. Shironita, T. Mizukami, K. Nakatsuyama, K. Souma, M. Umeda, *Int. J. Hydrogen Energy* **42,** 6303 (2017).
(3) JIS (Japanese Industrial Standards), G0579 (2007).
(4) 星野太一，山田さくらこ，李鳴，白仁田沙代子，相馬憲一，梅田実，日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部　令和元年度総会・連合講演会概要集, p. 85 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A06

## 含窒素官能基修飾カーボン担体の PEFC カソード触媒への適用

○待鳥晃司[1]，松岡美紀[2]，衣本太郎[2]，中澤太一[3]（大分大院[1]，大分大理工[2]，日産化学株式会社[3]）

Modification of Carbon Black with Nitrogen Functional Groups and Its Application to PEFC Cathode Catalyst
Koji Matsutori,[1] Miki Matsuoka,[2] Taro Kinumoto,[2] and Taichi Nakazawa[3]
(Fac. of Eng., Graduate School of Eng., Oita Univ.,[1]
Dept. of Integrated Sci. and Tech., Oita Univ.,[2] Nissan Chemical Co., Ltd.[3])

### １．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)における代表的な電極触媒担体はカーボンブラック(CB)で，発表者らは表面修飾がその酸化に対する耐久性向上に有効であることを報告している[1]．一方，CB をアンモニア雰囲気下で焼成して窒素種(NHx)を導入すると，白金担持後の酸素還元反応(ORR)への触媒活性が高まり，白金使用量低減に繋がる可能性が報告されている[2]．本研究では，耐久性向上と触媒活性向上の両立を目指し，ラジカル開始剤を利用して CB 表面に含窒素官能基を導入し[3]，その耐久性と白金担持後の触媒性能について調べた．

### ２．実験

CB にケッチェンブラック EC300J を用い，窒素官能基を含むラジカル開始剤と反応させて含窒素官能基修飾 CB(CB-N)を作製した[3]．窒素含有量を熱重量測定と元素分析測定で見積もった．それらの電気化学的耐久性を電位サイクル試験で調べた．各 CB をグラッシーカーボン円板上に担持後，電解液に 0.1 M $HClO_4$ aq.を注いだ三電極式一室型セルに挿入して作用極とし，温度 60 ºC，電位範囲 1.0 V ~ 1.5 V の条件で評価した．

未修飾 CB と CB-N への白金担持は，白金前駆体として $H_2PtCl_6$，還元剤に HCHO を用いる液相還元法で行った．それぞれ Pt/CB と Pt/CB-N と記す．白金の担持量を ICP 測定で，粒子径を CO パルス法で見積もった．グラッシーカーボン円板上に担持して作用極とし，回転ディスク電極法による ORR 活性評価と耐久性試験として電位パルス試験を行った．電解液は 0.1 M $HClO_4$ aq.で，ORR 活性評価は 25 ºC，耐久性試験は 60 ºC で実施した．電位パルス試験の上限と下限電位は 1.0 V と 0.6 V とした．

### ３．結果および考察

電位サイクル試験の結果を Fig. 1 に示す．図の縦軸は，試験中に測定したサイクリックボルタモグラムの 0.4 V ~ 0.7 V で見積もった二重層容量の増加率である．CB-N の 1,000 サイクルまでの増加率は CB より小さかった．この結果より，含窒素官能基の導入によって，担体表面の酸化劣化が抑制されることが示唆された．しかし，2,000 サイクル以降では CB と同程度であった．この一因として，含窒素官能基の脱離を考えている．

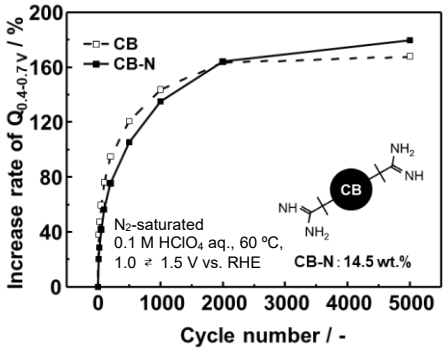



**Fig. 1.** Trends for increase rate of $Q_{0.4\text{-}0.7\,V}$ during the durability test.

Fig. 2 に ORR の対流ボルタモグラムを示す．縦軸は ECSA あたりの電流密度である．Pt/CB-N(Pt 担持率 : 14.4 wt.%，Pt 粒子径 : 2.3 nm)の ORR 開始電位が，Pt/CB(Pt 担持率 : 14.1 wt.%，Pt 粒子径 : 1.9 nm)に比べて貴で，より大きな拡散限界電流密度を示したことから，CB-N を担体に用いることで，より高い ORR 活性が発現することが明らかとなった．活性向上の理由は明らかにできていないが，Orfanidi らの報告を参考にすると，含窒素官能基の存在により，Fig. 2 内に示すように，Nafion の被覆状態が CB に比べて良好になり，活性が向上した可能性が考えられる[2]．

発表では，Pt 担持品の耐久性に対する含窒素官能基修飾の効果についても報告する予定である．

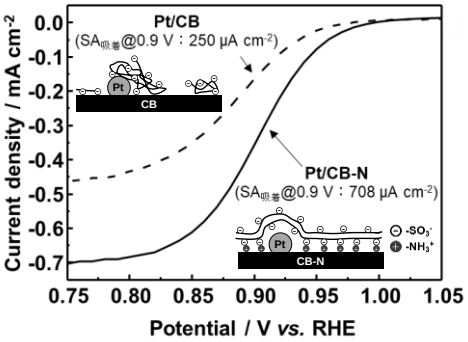



**Fig. 2.** Hydrodynamic voltammograms.

(1) T. Kinumoto, *炭素*, **No. 263**, pp. 114-122 (2014).
(2) A. Orfanidi, et. al., *J. ECS*., **Vol. 164**, F418-F426 (2017).
(3) I. Cha, et. al., *Mater. Chem. Phys.*, **Vol. 141**, 1131-1138 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A07

## イオンビーム照射により欠陥導入した炭素担体上の Pt ナノ粒子触媒の酸素雰囲気下 XAFS 測定

○岡﨑宏之[1]，出崎亮[1]，越川博[1]，松村大樹[2]，山本春也[1]，前川康成[1]，八巻徹也[1]（量研[1]，原子力機構[2]）

X-ray absorption spectra of Pt nanoparticles on the Ar+ irradiated glassy carbon under oxygen atmosphere
Hiroyuki Okazaki,[1] Akira Idesaki,[1] Hiroshi Koshikawa,[1] Daiju Matsumura,[2] Shunya Yamamoto,[1] Yasunari Maekawa,[1] and Tetsuya Yamaki[1] (QST,[1] JAEA[2])

### １．目的

固体高分子形燃料電池では、カソードにおける酸素還元反応（ORR）を促進するために、炭素担体上の Pt ナノ粒子が電極触媒として用いられている。しかし、高コスト化の要因である Pt 使用量が課題であり、ORR 活性を向上させて使用量を低減させることが不可欠である。我々のグループでは、これまでに $Ar^+$照射により欠陥導入したグラッシーカーボン（GC）基板を担体とした Pt ナノ粒子触媒の ORR 活性が、未照射の場合と比較して最大で 2.5 倍であることを報告した[1]。本研究では、カーボン担体への欠陥導入によって酸素吸着状態がどのように変化して触媒活性を向上させたのかを明らかにするために、酸素雰囲気下での X 線吸収微細構造（XAFS）測定を行なった。

### ２．実験

GC 基板を担体として用いて、イオン注入装置を用いて 380 keV $Ar^+$を $7.5\times10^{15}$ ions/cm$^2$ のフルエンスで照射した後、スパッタ蒸着によって Pt ナノ粒子を基板上に形成した。比較のために、未照射 GC 基板上にも Pt ナノ粒子を形成した。大型放射光施設 SPring-8 の BL14B1 において、Pt $L_3$ 吸収端 XAFS 測定を行なった。試料は測定前に水素雰囲気下で 10 分間加熱することで水素還元処理を行い、実験以前の吸着酸素を除去した。ヘリウム雰囲気下で還元直後の XAFS 測定を行ない、その後に酸素雰囲気下での XAFS 測定を行ない、XAFS スペクトルの差分をとることで酸素吸着による XAFS スペクトルの変化を観測した。

### ３．結果および考察

図 1 に Pt 蒸着未照射 GC および Pt 蒸着照射 GC 試料の酸素雰囲気下での XAFS スペクトルから水素還元直後の XAFS スペクトルの差分結果とそのフィッティング結果を示す。Pt 蒸着未照射 GC 試料（上図）では、11561.9 eV にピーク構造を持つスペクトル形状である一方で、Pt 蒸着照射 GC 試料（下図）では、11561.2 eV と 11564.4 eV にピーク構造を持つスペクトル形状であった。差分ピークは酸素吸着による影響であるため、Pt-O の反結合性準位によるピークであると考えられ、イオン照射による欠陥導入によって、2 種類の酸素吸着サイトがあることが考えられる。また、未照射試料と照射試料を比較すると、メインピークの位置が照射試料の方が 0.7 eV 低エネルギー側にあることが分かった。この結果から Pt-O 反結合性準位がフェルミ準位に近づくことが分かり、$Ar^+$照射による欠陥導入によって弱い酸素吸着状態に変化することを見出した。我々の先行理論研究では、欠陥導入による *d* バンドセンターの低下が予測されていて[2]、*d* バンドセンターが低下することで Pt-O 反結合性準位が低下するため、本研究結果は先行研究と矛盾しない結果であり、弱い酸素吸着状態が ORR 活性を向上させていることを示唆している。

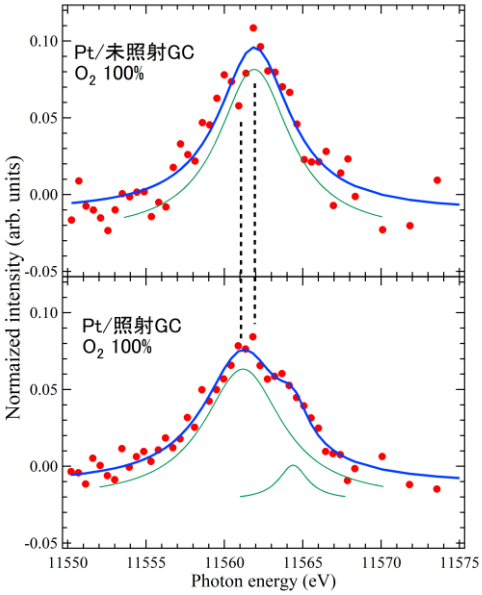



図 1　未照射および照射試料の酸素雰囲気と水素還元直後の XAFS 差分スペクトル。

本研究は、科研究費補助金（18H01923）の助成を受けたものである。

(1) T. Kimata *et al.*, Surf. Coat. Technol. **306**, 123 (2016).
(2) K. Kakitani *et al.*, Surf. Coat. Technol. **355**, 259 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

# セッション3（一般講演）

2020年3月17日(火) 11:00 ～ 12:00 A1会場(燃料) (2311)

主催：燃料電池研究会

## [1A08(一般講演)] 多孔金属担体を用いた固体高分子形燃料電池の研究

○池原 哲平[1]、安武 昌浩[2]、野田 志云[3]、松田 潤子[3,4]、西原 正通[4,5]、林 灯[1,2,3,4,5,6]、佐々木 一成[1,2,3,4,5,6] （1. 九州大学 工学部機械航空工学科、2. 九州大学 工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学 水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学 次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学 持続的共進化地域創成拠点、6. 九州大学 エネルギー研究教育機構）

11:00 ～ 11:15

## [1A09(一般講演)] メソ孔を主体とした多孔質炭素の固体高分子形燃料電池触媒担体への適用

○飯島 孝[1]、小村 智子[1]、日吉 正孝[1] （1. 日本製鉄株式会社）

11:15 ～ 11:30

## [1A10(一般講演)] 反応力場分子動力学法に基づく固体高分子形燃料電池カソード中における Pt担持多孔質炭素の劣化シミュレーション

○小野寺 建人[1]、王 楊[2]、宮崎 成正[1]、大谷 優介[1]、尾澤 伸樹[1]、久保 百司[1] （1. 東北大学 金属材料研究所、2. 東北大学大学院　工学研究科　機械知能創成専攻）

11:30 ～ 11:45

## [1A11(一般講演)] 同一視野 SAXS-XAS測定を用いた白金合金触媒の粒子形態・化学状態評価手法の開発

○渡辺 剛[1]、川本 鉄平[2]、Chinapong Pondchanok [2]、平岡 裕治[1]、広沢 一郎[1]、犬飼 潤治[2] （1. (財) 高輝度光科学研究センター、2. 山梨大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1A08

## 多孔金属担体を用いた固体高分子形燃料電池の研究

○池原 哲平[1]，安武 昌浩[2]，野田 志云[3]，松田 潤子[3,4]，西原 正通[4,5]，林 灯[1-6]，佐々木 一成[1-6]
（九州大 工学部機械航空工学科[1]，工学府水素エネルギーシステム専攻[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]，
持続的共進化地域創成拠点[5]，エネルギー研究教育機構[6]）

Porous Metal Supported PEFCs for Fuel Cell Vehicles
Teppei Ikehara[1], Masahiro Yasutake[2], Zhiyun Noda[3], Junko Matsuda[3,4],
Masamichi Nishihara[4,5], Akari Hayashi[1-6], and Kazunari Sasaki[1-6]
(Kyushu University., Faculty of Engineering[1], Department of Hydrogen Energy Systems[2],
International Research Center for Hydrogen Energy[3], NEXT-FC[4], COI[5], Q-PIT[6])

### 1．目的

PEFC の電極触媒には Pt/C や PtCo/C などが広く用いられている．カーボンブラック担体は，高導電性と Pt 触媒の高分散担持のための高い比表面積を有しているが，カソード高電位条件下で酸化腐食して Pt の脱離凝集を招くことから，起動停止サイクルの耐久性などに課題が残っている．この課題を解決するために，当研究室ではカソード条件下でも安定な金属酸化物担体である $SnO_2$ や $TiO_2$ を用いた高耐久性電極触媒の開発に取り組んできた[1,2]．本研究では，カソード側の高電位条件下でも安定な $TiO_2$ を自己組織的に表面に作製できる多孔 Ti シートを担体として用いた電極触媒の作製に取り組んでいる．多孔 Ti 焼結シートはガス拡散層（GDL）としても機能し，この触媒層と GDL が一体となった構造は，MEA 作製プロセスを簡素化できる可能性も有している．本発表では，電極触媒/GDL 一体型電極の作製及びその電気化学特性について報告する．

### 2．実験

本研究で使用した多孔 Ti 焼結シートは，厚さ約 45 μm，空隙率 40% 前後であった．$TiO_2$ と NaOH が反応することにより $TiO_2$ のナノシートやナノチューブ構造が生成することが報告[2,3]されていることから，Ti 焼結シートを 1 M，60 °C の NaOH 水溶液に 1 時間浸漬することにより高表面積化を図った．その後，0.01 M の硝酸水溶液による酸洗い，純水での洗浄，$N_2$-5%$H_2$ 雰囲気で 400 °C，30 min の熱処理を施した．Pt の担持はアークプラズマ蒸着法（APD 法）を用い，Pt の担持量は APD 法の蒸着回数によりコントロールした．作製した多孔 Pt/Ti シートの SEM による微細構造観察，ハーフセルによる電気化学測定を行った．

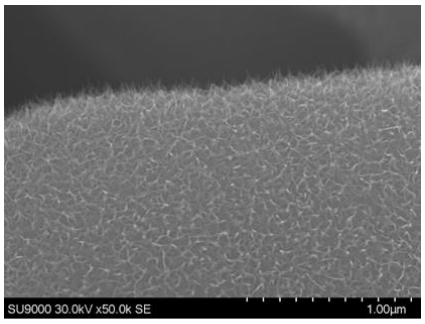


Fig. 1　表面処理後のTiシートのSEM像

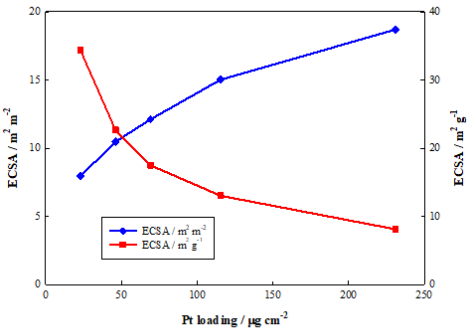


Fig. 2　Pt担持量に応じたPt/TiシートのECSA

### 3．結果および考察

NaOH による表面処理を行うことにより，Fig. 1 に示すように Ti 焼結シートの表面で数百 nm 程度のナノ構造体の生成が確認された．また，APD 法の蒸着回数を変更することで Pt の担持量を制御した Pt/Ti シートを作製し，ハーフセル測定により Pt 担持量と電気化学特性の相関性を評価した結果を Fig. 2 に示す．Pt の担持量が増加するに伴い単位電極面積当たりの Pt 有効表面積（ECSA $m^2/m^{-2}$）が向上していく傾向が確認された．しかしその一方で，単位質量当たりの Pt 有効表面積（ECSA $m^2/g^{-1}$）が低下したが，これは蒸着回数が増えるに伴い，担持状態が粒状から膜状に変化したことが考えられる[2]．今後は，Ti シートのさらなる高表面積化，Pt の担持方法の改良を行って Pt の高分散担持を図るとともに，Nb ドープなどを含めて最適化することで，更なる発電性能の向上を目指す．

謝辞：本研究の一部は，COI プログラム，JPMJCE1318 の支援を受けたものである．
(1) S. Matsumoto et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165** (14), 1165 (2018).
(2) D. Kawachino et al., *ECS Trans.*, **80** (8), 781 (2017).
(3) Y. F. Fang et al., *Materials Chemistry and Physics*, **81**, 39 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A09

## メソ孔を主体とした多孔質炭素の固体高分子形燃料電池触媒担体への適用

○飯島孝，小村智子，日吉正孝（日本製鉄（株）先端技術研究所）

Application of mesoporous carbon materials on carbon supports for Polymer Electrolyte fuel Cells

Takashi Iijima, Tomoko Komura, Masataka Hiyoshi (Nippon Steel Corporation)

### １．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）の発電特性は、触媒の活性だけでなく、触媒担体に用いる多孔質炭素の構造にも強く依存することが明らかとなってきた。細孔構造の中で、特に、数ｎｍオーダーのメソ孔の効果が指摘されているが[1]、検討例も少なく機構の詳細は今後の研究に待つところも多い。本報告では、メソ孔を主体とする典型的な多孔質炭素として Mesoporous carbon nano-dendrites (MCNDs)[2]、ケッチェンブラックを担体とした触媒を合成し PEFC 発電特性を比較検討した。FCV 用途では触媒の耐久性を高めるため、多孔質炭素は、少なくとも水素や酸素が脱離し終わる 1800℃以上で不活性雰囲気で熱処理することが多い。本検討では、熱処理温度と多孔質炭素の構造、発電特性・耐久性の関係も調査する。

### ２．実験

MCND は、文献２に準じて合成したものを日鉄ケミカル＆マテリアル社より提供いただいた。ケッチェンブラック（ライオン社製）は EC300J を用いた。これらの材料は必要に応じ黒鉛化炉で所定温度で 1 時間熱処理を施した。多孔質炭素の形態は SEM で観察し、細孔構造は窒素ガス吸着等温線により評価、熱処理に伴う結晶性の変化は、粉末 X 線回折、TEM 像により評価した。触媒合成は以下の手順とした。ｼﾞﾆﾄﾛｼﾞｱﾝﾐﾝ白金錯体硝酸溶液をエタノール・水混合溶媒と混合し、予め熱硝酸で親水化した多孔質炭素を分散した状態で加熱処理し、Pt 担持触媒（担持率 40 mass%）を調製し、濾過・洗浄・乾燥し試験に供した。触媒は、Nafion 溶液（DE2020CS）と混合しテフロンシート上に Pt 目付が 0.2mg/cm$^2$ となるように触媒層を形成し、Nafion 膜（NR212)に熱転写して MEA を作製した。猶、水素極の触媒層は全てのサンプルで共通とし、酸素極の性能差を抽出した。

### ３．結果および考察

MCND、EC300J の SEM 像（Fig.1）、熱処理と BET 表面積の関係（Fig.2）、2300℃処理した MCND 触媒と EC300J(熱処理なし)触媒の発電特性（Fig.3）を示す。両材料共に樹枝状の立体構造を有する点は共通でサイズが異なる。MCND は熱処理に伴う細孔の潰れが生じにくいことが判る。参考に併記した鋳型炭素（くえん酸 Mg 系：Cit）も細孔は潰れにくいことが判る。MCND は明らかに EC300J よりも優れた出力特性を発揮した。当日は、熱処理による細孔構造の変化と、発電特性と耐久性の改善効果について議論する。

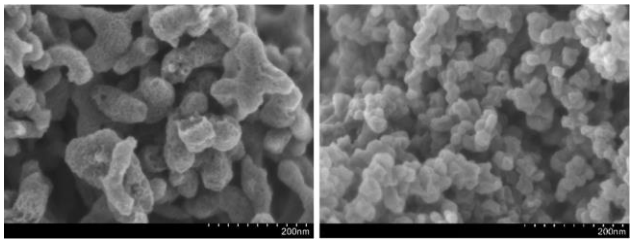


Fig.1 SEM images of MCNDs(Left) and EC300J (Right)

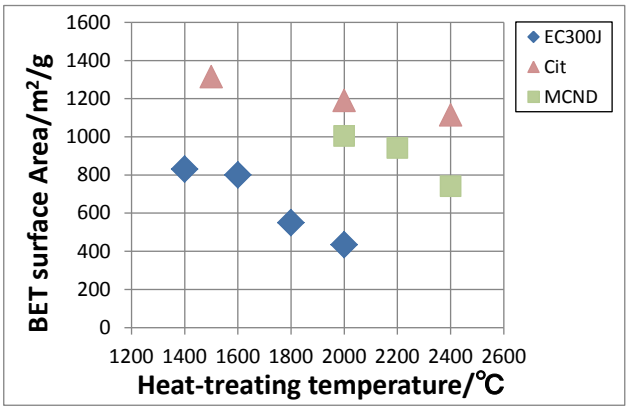



Fig.2 BET surface area vs. heat-treatment temperature of carbons

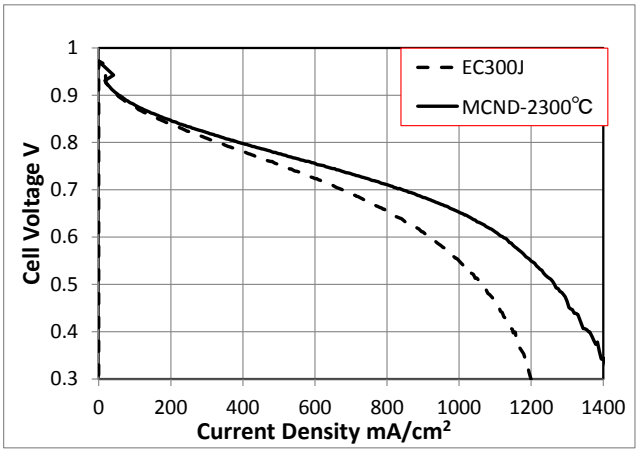



Fig.3 I-V Curves of EC300J and MCND-heat-treated at 2300℃

(1) V.Yarlagadda, M.K.Carpenter, T.E.Moylan, R.S.Kukreja, R.Koestner, W.Gu, L.Thompson and A.Kongkanand, *ACS.Energy.Lett.* **3**, 618 (2018).
(2) S. Numao, K. Judai, J. Nishijo, K. Mizuuchi and N. Nishi, *Carbon*, **47**, 306 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A10

## 反応力場分子動力学法に基づく固体高分子形燃料電池カソード中における Pt 担持多孔質炭素の劣化シミュレーション

○小野寺　建人[1]，王　楊[1]，宮崎　成正[1]，大谷　優介[1]，尾澤　伸樹[1]，久保　百司[1]（東北大[1]）

Degradation Simulation of Pt/Porous Carbon in Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathode by Reactive Force Field Molecular Dynamics Method

Kento Onodera,[1] Yang Wang,[1] Narumasa Miyazaki[1], Yusuke Ootani[1], Nobuki Ozawa[1] and Momoji Kubo[1]
(Tohoku Univ.[1])

### 1．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は，他の燃料電池と比較して，高い出力密度による小型軽量化，低温での作動が可能といった特徴を持つ．この PEFC の一般普及のため，高出力化が求められているが，作動中においてカソード触媒の炭素材料上に担持された Pt ナノ粒子が凝集し有効利用面積が減少することによる性能の低下が問題となっている．そこで PEFC の性能向上のため，Pt ナノ粒子の凝集を抑制するように炭素担体構造を最適化させる必要があり，そのためには炭素担体上における Pt の凝集プロセスを解明する必要がある．従来から凝集に関するシミュレーションの研究は行われていたが，計算資源の限界による制約から単純な表面にナノ粒子を数個配置しただけのモデルを使用していた．そこで本研究では，反応力場分子動力学シミュレーションを用いて，実際の PEFC が有する多孔質構造の炭素担体上における Pt ナノ粒子の挙動を検討した．

### 2．実験

本研究では炭素担体にカーボンブラックを選択した．炭素担体上の Pt ナノ粒子の挙動を検討するため，当研究室で開発した分子動力学計算プログラム LASKYO を，力場には化学反応を扱える ReaxFF を用いた．炭素担体上に Pt ナノ粒子を配置し，実際の PEFC カソードの多孔質構造を再現するために 4 つの Pt 担持炭素粒子を加圧により接合し，Pt 担持炭素多粒子モデルとした(Fig. 1)．さらに多孔質構造の周りに酸素分子を配置し，温度 400K において NVT 計算を行った．

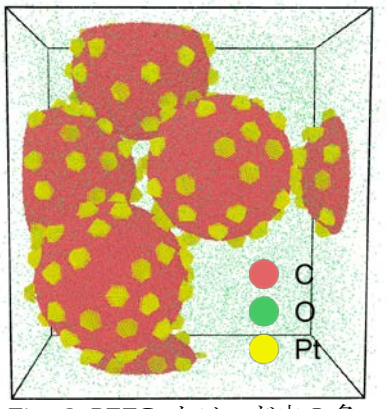


Fig. 2 PEFC カソード中の多孔質構造を持つ Pt/C

### 3．結果および考察

作成した Pt 担持炭素多粒子モデルを用いた分子動力学シミュレーションより，Pt ナノ粒子の凝集について検討を行った．炭素担体の表面上における Pt ナノ粒子の挙動を Fig. 2(a)に示す．ここで Pt ナノ粒子はそれぞれ水色，緑色と色分けした．Fig. 2(a)から，Pt ナノ粒子の Pt 原子がもう一方の Pt ナノ粒子へ拡散する様子が見られた．凝集を評価するため，2 つの Pt ナノ粒子の重心間の距離を計算した．その結果，0 ps では 30 Å，75 ps では 28 Å となり，これは Pt ナノ粒子が近づき，凝集が起き始めていることを示す．また，2 つの炭素担体の界面付近における Pt ナノ粒子の挙動を Fig. 2(b)に示す．初期状態において，水色の Pt ナノ粒子は青色の炭素担体上，緑色の Pt ナノ粒子は黒色の炭素担体上に接している．時間経過により，2 つの Pt ナノ粒子に接近する様子が見られず，2 つのナノ粒子の重心間の距離を計算した結果，0 ps，75 ps において 26 Å となり，変化が無かった．これは，Pt ナノ粒子を担持している炭素担体間に加えて別の炭素担体粒子とも引力相互作用が働いているため，Pt ナノ粒子の移動が制限されたと考えられる．

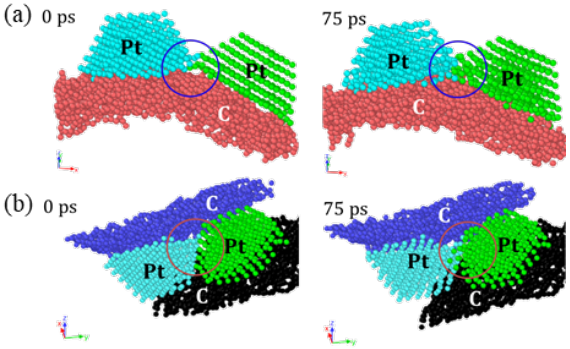


Fig. 1 (a)炭素担体の表面上および(b)炭素担体の界面領域の Pt ナノ粒子

以上から，界面領域で，複数の炭素担体と Pt ナノ粒子が接合し，相互作用が働くことで，Pt ナノ粒子の凝集が抑制されることを明らかにした．講演では，酸素分子による炭素担体の酸化反応についても報告する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A11

## 同一視野 SAXS-XAS 測定を用いた白金合金触媒の粒子形態・化学状態評価手法の開発

○渡辺剛(R, t5511001@spring8.or.jp)[1]，川本鉄平[2]，Chinapong Pondchanok[2]，平岡 裕治[1]，
広沢一郎[1]，犬飼潤治[2]（(公財) 高輝度光科学研究センター[1]，山梨大[2]）

Development of SAXS and XAS measurement systems for nanoparticle catalyst characterizations

Takeshi Watanabe,[1] Teppei Kawamoto,[2] Chinapong Pondchanok,[2] Yuji Hiraoka,[1] Ichiro Hirosawa,[1] and Junji Inukai,[2]
(JASRI.,[1] Yamanashi Univ.[2])

### 1．目的

固体高分子形燃料電池の耐久性向上に対して、白金系触媒の劣化抑制は重要である。白金系触媒では、劣化に伴って合金成分が溶出するとともに平均粒径や粒径分布といった粒子形態や化学結合状態が変化する。そのため、これまでに多様な計測法によって触媒の粒子形態、化学結合状態が評価されてきた。

放射光を用いた X 線吸収分光(XAS)測定、小角 X 線散乱(SAXS)測定は目的に応じて試料環境を制御することができるだけでなく、高輝度 X 線を利用するため粒子形態や化学結合状態の知見をその場で取得することができる。したがって、SAXS-XAS 測定による複合測定システムを開発することで、白金系触媒の劣化特性と粒子形態・化学結合状態の関係を詳細に検討することが可能となる。本研究では、同一視野 SAXS-XAS 測定システムの開発に取り組んだ。さらに本手法を白金触媒へ適用することで、電気化学反応中における粒子形態・化学結合状態その場観察を試みた。

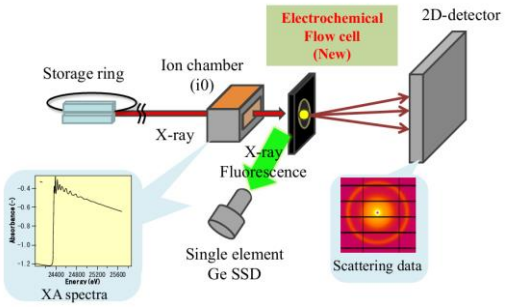



Fig. 1 Experimental set-up of in situ SAXS-XAS measurement .

### 2．実験

本実験の概略図を Fig. 1 に示す。同一視野 SAXS-XAS 測定は SPring-8 BL19B2 にて行った。XAS 測定には Pt $L_{III}$端を用い、蛍光 XAS 測定を実施した。(ただし Fig.2 中の Pt, $PtO_2$ 参照試料は、SPring-8 BL14B2 のデータベースを用いている。[(1)]) また XAS 測定の検出器にはイオンチャンバーおよび Ge 半導体検出器を用いた。一方、SAXS 測定はカメラ長を 1 m とし、透過型の試料配置で測定を実施した。SAXS 測定時に用いた X 線のエネルギーは Pt $L_{III}$吸収端近傍の 11.5, 11.55 keV とし、異常分散 SAXS 測定を実施した[(2)]。SAXS 測定の検出器には PILATUS 2M を用いた。本研究では、同一視野 SAXS-XAS 測定中に電気化学測定を実施するために専用セルを開発した。開発した電気化学セルはカーボン製であり、溶液がセル内に層流として導入されるように設計している。試料は田中貴金属社製白金触媒である TEC10E50E を用いた。

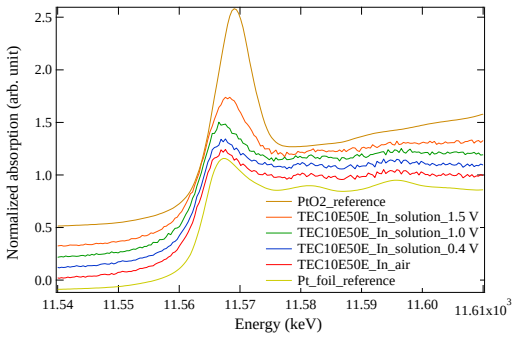



Fig. 2 XA spectra of TEC10E50E nano particle.

### 3．結果および考察

Fig. 2 には、XA スペクトルの電圧依存性を示す。電圧を変化させると、1.0, 1.5 V においてピークが高エネルギー側にシフトし、ホワイトラインの高さが変化した。この結果と Pt, $PtO_2$ 参照試料の結果を併せて考えると、電圧によって Pt 試料が一部酸化したことが示唆される。Fig. 3 は、SAXS プロファイルの電圧依存性を示す。電圧が増加することで、1 $nm^{-1}$ 近傍の極大が低波数側へシフトしていることが明らかとなった。これは、電圧の変化によって平均粒形が増大していることを示している。我々は同一視野 SAXS-XAS 測定システムの開発により、電気化学反応中における触媒の粒子形態と化学状態をその場評価することに成功した。

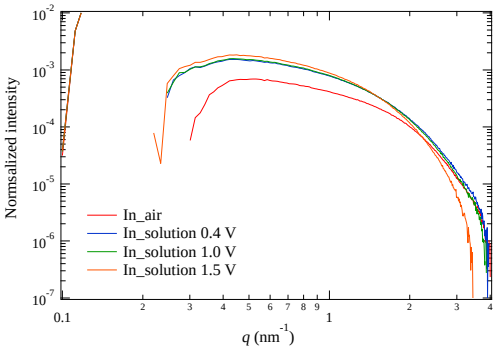



Fig. 3 SAXS profiles of TEC10E50E nano particle.

(1) SPring-8 BENTEN system: https://benten.spring8.or.jp/static/benten-web/
(2) T. Watanabe et al., *The 86th. ECSJ. Spring Meeting.S9-1 2B08*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

# セッション4（一般講演）

2020年3月17日(火) 13:00 ～ 14:00 A1会場(燃料) (2311)

主催：燃料電池研究会

## [1A12(一般講演)] $PtPd_xCo_y$電極の酸素還元反応に対するメラミン修飾の効果

○鳥畑 真周[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大学）

13:00 ～ 13:15

## [1A13(一般講演)] Pt– Ni合金ナノ構造体の電極触媒活性に及ぼす担体の効果

○中干場 亮太[1]、李 天馳[1]、庄 宇[1]、井口 誼美[1]、阿部 大輝[1]、加藤 優[1]、八木 一三[1] （1. 北海道大学）

13:15 ～ 13:30

## [1A14(一般講演)] 2核有機金属錯体を用いた燃料電池用低白金量酸素極触媒の耐久性評価

○岡田 達弘[1]、小野 千里[1] （1. (株)つくば燃料電池研究所）

13:30 ～ 13:45

## [1A15(一般講演)] メラミン誘導体を用いた白金触媒の酸素還元活性と耐久性の向上

○朝日 将史[1]、山崎 眞一[1]、田口 昇[1]、五百蔵 勉[1] （1. 産業技術総合研究所）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1A12

## $PtPd_xCo_y$ 電極の酸素還元反応に対するメラミン修飾の効果

○鳥畑真周，中村将志，星 永宏（千葉大学）

The effect on the on the low index planes ORR of $PtPd_yCo_y$ modified with melamine
Mashu Torihata, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

### １．目的

燃料電池の課題として，空気極における酸素還元反応(ORR)の過電圧が大きく，電極触媒に高価かつ希少な Pt が多量に必要であるという点が挙げられる．したがって，燃料電池普及のためには Pt 使用量の削減および ORR の高活性化が求められている。ORR を高活性化する方法として，Pt に異種金属を混合した合金触媒や，電極触媒の有機物修飾が存在する．PtPdCo ナノ微粒子は高活性な合金触媒のひとつであり [1,2]，メラミンは Pt および Pt 合金の ORR を高活性化することが報告されている [3,4]．本研究では，表面構造を規整した $PtPdCo_{0.2}$ および $PtPd_{0.1}Co_{0.2}$ 単結晶基本指数面の表面にメラミンを修飾することで ORR 活性が向上することを明らかにした．

### ２．実験

火炎溶融法 [5] を応用して物質量比で Pt:Pd:Co=1:1:0.2 および 1:0.1:0.2 の $PtPd_xCo_y$ 単結晶基本指数面を作製した．0.7 mM のメラミン中に電極を浸漬させ，メニスカスを形成させて 1 分，3 分，5 分，10 分間修飾した後，Ar および $O_2$ 飽和 0.1 M $HClO_4$ 中でそれぞれ CV および 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．ORR 活性は面積比活性($j_k$ 値)により評価した．

### ３．結果および考察

メラミン修飾した $PtPd_xCo_y$ 基本指数面の最大活性を裸の電極と比較した結果を Fig. 1 に示す．$PtPdCo_{0.2}$ では(111)，(110)面の活性が 1.4 倍増大する．$PtPd_{0.1}Co_{0.2}$ では(111)面で活性が 2.0 倍となり，使用した結晶面中で最大の活性増大率を示す．$PtPd_{0.1}Co_{0.2}$(110)面ではメラミン修飾後に 1.8 倍の活性増大となる．(100)面ではいずれの組成比でも 1.1 倍の増大にとどまっている．

水素波の電気量からメラミン被覆率を算出し，$j_k$ を被覆率に対してプロットすると，活性増大率の高い(111)面と(110)面では火山型となった．一方，(100)面には明確な相関は見られなかった．

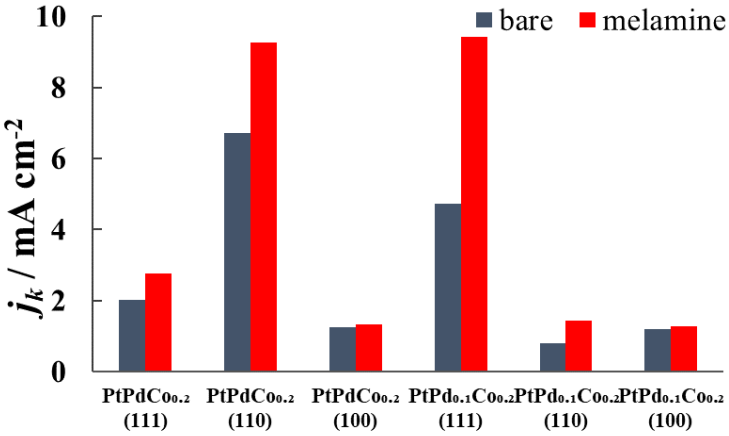



Fig. 1 Specific activity of the ORR on the low index planes of $PtPd_yCo_z$ modified with melamine. Results of bare $PtPd_xCo_y$ are also shown for comparison.

**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. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, and T. Ioroi. *Journal of The Elecrtochem, Soc.* **166**, 8, F498-F505 (2019).
(4) N. Wada, M. Nakamura, and N. Hoshi, *Electrocatalysis* accepted for publication.
(5) M. Wakisaka, Y. Hyuga, K. Abe, H. Uchida, M. Watanabe. *Electrochem. Commun*. **13**, 317 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A13

## Pt-Ni 合金ナノ構造体の電極触媒活性に及ぼす担体の効果

○中干場亮太[1]，李天馳[1]，庄宇[1]，井口誼美[1]，阿部大輝[1]，加藤優[1]，八木一三[1]（北海道大[1]）

Effects of catalytic supports on electrocatalytic activity of Pt–Ni nanostructures

Ryota Nakahoshiba,[1] Li Tianchi,[1] Yu Zhuang[1], Yoshimi Iguchi[1], Daiki Abe[1], Masaru Kato[1], Ichizo Yagi[1]
(Hokkaido Univ.[1])

### １．目的

固体高分子形燃料電池のカソードには白金系（PGM）触媒がカーボン担体に高分散担持されたものが用いられている。この担体として窒素導入カーボン（NC）や窒素を有する分子が被覆されたカーボンを用いると電極触媒活性が向上することが報告されている。しかし、カーボン内に導入された窒素原子とカーボンの表面に吸着した分子内の窒素原子が PGM 触媒に与える影響の質の違いは不明である。そこで本研究では Pt–Ni 合金ナノフレーム（Pt–Ni NF）の担体として NC および分子内に窒素を有する高分子であるポリベンゾイミダゾール（PBI）を被覆した垂直配向型カーボンナノチューブ（PBI/VACNT）を用い、それぞれの担体に含まれる窒素原子が Pt–Ni NF の電子状態に及ぼす影響を調査した。

### ２．実験

文献に従い[1,2]、Pt–Ni NF、NC および PBI/VACNT を調製した。次に Pt–Ni NF 担持カーボンブラック（Pt–Ni NF/C）、Pt–Ni NF 担持 NC（Pt–Ni NF/NC）、Pt–Ni NF 担持 VACNT（Pt–Ni NF/VACNT）および Pt–Ni NF 担持 PBI/VACNT（Pt–Ni NF/PBI/VACNT）を調製した。調製した触媒に対して Pt $L_3$ 端における電位印加状態での *in situ* X 線吸収微細構造（XAFS）測定を行うことにより、電位の変化に伴った white line 強度の変化を調査した。

### ３．結果および考察

Pt–Ni NF/C および Pt–Ni NF/NC の *in situ* XAFS 測定により得られた、white line のピークトップの値を電位に対してプロットした結果を Fig.1 に示す。White line 強度は、Pt 表面の酸化度を反映しており、その強度が高いほど、Pt がより酸化されていることを意味する。Pt–Ni NF/C では white line 強度が電位掃引方向に対して酸化皮膜形成／還元に伴うヒステリシスを示した一方で、Pt–Ni NF/NC では可逆な変化のみが観測された。これらの結果は NC を担体として用いると、Pt–Ni NF と NC の窒素原子が相互作用し、触媒の電子状態が変化したことで、貴電位側での Pt の酸化が抑制されたことを示唆している。一方で、Pt–Ni NF/VACNT および Pt–Ni NF/PBI/VACNT では、両触媒間で電位に対する white line 強度の変化に大きな差が見られなかった。この結果は PBI 内の窒素原子は Pt–Ni NF の電子状態に影響を及ぼさないことを意味する。これらの結果から、カーボン内に導入された窒素原子は PGM 触媒の電子状態を変化させる一方で、カーボンの表面に吸着した高分子内の窒素原子は PGM 触媒の電子状態に影響を及ぼさないことがわかった。

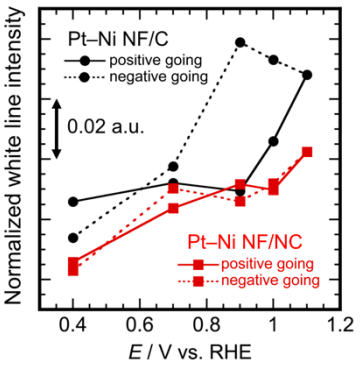



Fig. 1 Pt-Ni NF/C および Pt–Ni NF/NC の電位印加状態での *in situ* XAFS 測定結果

### 謝辞

本研究は新エネルギー産業技術開発機構（NEDO）の委託により実施されました。関係者各位に感謝いたします。

(1)M. Kato *et al.*, *ASC Omega*, 2018, **3**, 9052-9059. (2)M. Okamoto *et al.*, *small*, 2009, **5**, 735-740.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A14
# 2 核有機金属錯体を用いた燃料電池用低白金量酸素極触媒の耐久性評価

○岡田　達弘，小野　千里（株式会社つくば燃料電池研究所）

Durability Test of Low Platinum Fuel Cell Cathode Catalysts based on Binary Metal-centered Organic Complexes
Tatsuhiro Okada and Chisato Ono (Tsukuba Fuel Cell Laboratory, Inc.)

## 1．目的

FCV や家庭用 FC 等，低温型燃料電池に用いられる低コスト触媒への応用を目指して，白金及び遷移金属を有する 2 核有機金属錯体を前駆体として合成し，不活性ガス中で熱処理することにより調製の容易な低白金量空気極触媒を開発した[1]．本報告ではそれらのいくつかについて，電気化学セル及び燃料電池単セルを用いた耐久性試験を行い，実用に耐える触媒の開発を目指すことを目的とした．

## 2．実験

N 及び O を配位子とする Schiff 塩基[2] 3-(N-(2-pyridylethyl)formimidoyl)salicylic acid ($H_2$fsaaep)を基に 2 核錯体 PtM(fsaaep)$_2$（M = Fe，Co，Pd，Zn）を合成し，これをカーボン粉末に担持した後，環状炉内で Ar ガス雰囲気下 600℃ の設定温度で 2 時間熱処理し触媒粉末を得た．得られた触媒を室温 0.1M $HClO_4$ 水溶液中，回転リング(Pt)ディスク(GC)電極（RRDE）法により $O_2$ 雰囲気において 1.05-0.10V，10mVs$^{-1}$ の電位サイクルをかけて酸素還元反応（ORR）時の耐久性評価を行った．また触媒を空気極に用いた膜・電極接合体を作製し，燃料電池単セルによる 70℃ 繰り返し運転試験を行った．

## 3．結果および考察

40wt% PtCo(fsaaep)$_2$/MWCNT（12.2wt%Pt+3.7wt%Co/C に相当）触媒の RRDE を用いた 0.1M $HClO_4$ 水溶液中電位サイクル法による ORR 反応領域の劣化促進試験結果を 30wt% Pt/C と比較し Fig. 1 に示す．

Pt/C 触媒（下図）では，電流値が一旦上昇するがその後徐々に低下するのに対し，本触媒（上図）では 120 サイクルまで電流値が増加し，その後は一定値を維持した．また，電流･電位曲線及び H-UPD 領域面積（ECSA）についても同様な傾向が見られた．本触媒においてはサイクル初期に Co が溶解し，その後 Pt rich となり安定化した表面において反応が進行していると考えられる．第 2 元素 M を M = Fe，Pd，Zn に選んだ場合においても，同様な結果が観測された．

40wt% PtFe(fsaaep)$_2$/MWCNT（12.2wt% Pt+3.5wt% Fe/C に相当）触媒を空気極に用いた燃料電池単セルを構成し，日毎の運転性能の経時変化を調べた結果を Fig. 2 に示す．Pt/C 触媒（右図）では電流値が初期から一定値を示すのに対し，本触媒（左図）では電位サイクル法による ORR 反応経時変化の計測結果と同様に，運転初期において燃料電池出力が上昇し，その後一定値に落ち着く傾向が見られた．

以上のように，2 核錯体 PtM(fsaaep)$_2$（M は遷移金属）を原料として作製された触媒は，白金量を著しく低減することができるとともに，運転時の耐久性においても満足できる性能を示すことが分かった．

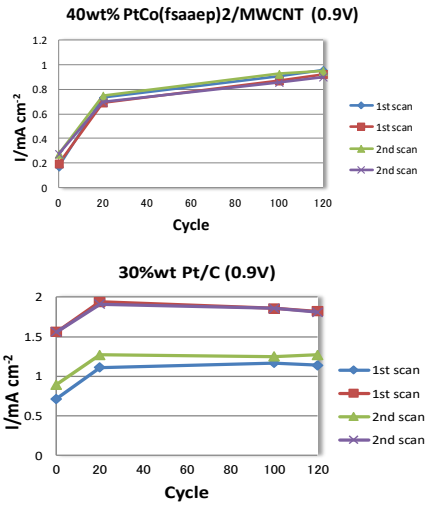



Fig. 1 40wt% PtFe(fsaaep)$_2$（上）及び 30wt% Pt/C（下）の 0.9V における電流密度値 *I* の電位サイクル劣化挙動．

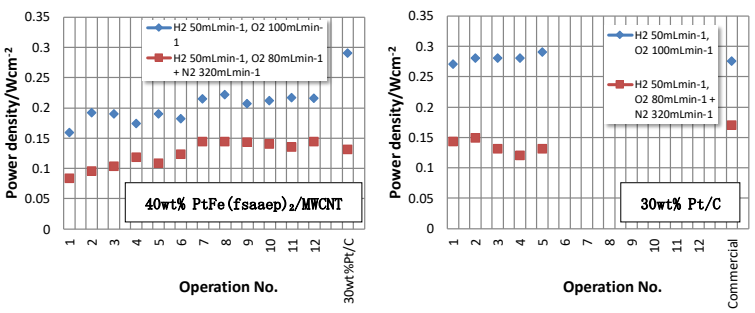



Fig. 2 40wt% PtFe(fsaaep)$_2$/MWCNT（左）及び 30wt% Pt/C（右）をカソードに用いた単セル出力の運転回数経過．

(1) 岡田，小野　電気化学会第 86 回大会 2B04 (2019).
(2) M. Andruh et al. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1822 (1993).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A15

## メラミン誘導体を用いた白金触媒の酸素還元活性と耐久性の向上

○朝日将史，山崎眞一，田口　昇，五百蔵勉（産総研）

Enhancement of ORR activity and durability of Pt cathode catalysts by modifying melamine derivatives

Masafumi Asahi, Shin-ichi Yamazaki, Noboru Taguchi, and Tsutomu Ioroi (AIST)

### １．目的

固体高分子形燃料電池の普及を進めるために、カソード触媒の高活性化・高耐久化が必要である。発表者らは、白金触媒の高活性化の手法として、テトラ *t* ブチルテトラアザポルフィリン (*t*BuTAP)及びメラミン類縁体のような含窒素有機物を触媒表面に吸着させることにより、酸素還元反応 (ORR)活性を上昇させることを報告している[1,2]。しかし、このような低分子は比較的安定的に吸着するものの、電位サイクル試験を行うと、触媒表面からの分子の脱離によって徐々にその効果が弱まることがわかっている。分子を金属錯体化[1]したり樹脂化[2]したりすることで吸着の安定性をある程度高めることができるが、さらなる安定性の向上が必要である。

そこで本研究では、メラミン分子の中に、より白金に強く吸着する硫黄系の官能基を導入して、その効果の検証を行った。さらに、硫黄系官能基を含む樹脂を被覆することで、触媒自体の耐久性も向上させることができないか検討した。

### ２．実験

白金触媒は、TEC10E50E (田中貴金属社製)を用いた。この白金触媒をスラリーとして、グラッシーカーボン電極に固定した。この固定化電極を用い、各種メラミン誘導体を修飾した前後の ORR 活性をリニアスイープボルタンメトリ(LSV)により比較した。

### ３．結果および考察

硫黄を含むメラミン誘導体として、メラミンのエタンチオール誘導体を検討した (Fig. 1)。この分子を白金触媒に修飾する前後でサイクリックボルタンメトリを行うと、修飾によって白金の水素吸脱着波が大きく減少し、この分子は強く白金表面吸着することが示された。修飾前後の LSV を比較した結果を Fig. 1 に示す。分子の吸着により、ORR の反応開始電位が貴の方向にシフトし、その活性向上効果はメラミンより大きいことが分かった。さらに、常温における電位サイクルに対する吸着安定性もメラミンより高まることが分かった。官能基として導入したチオール基が、白金と強く相互作用したためと推測される。このことから、低分子でも構造の工夫で安定性を高められることが分かった。

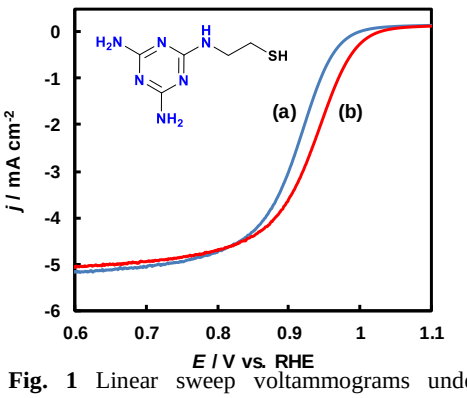



**Fig. 1** Linear sweep voltammograms under oxygen-saturated conditions of unmodified (line a) and thioethylmelamine-modified (line b) Pt/C catalyst.

次に硫黄を含む樹脂として、スルホン化されたメラミン樹脂の効果を検証した。白金触媒に樹脂を被覆した前後で ORR 活性を比較すると、被覆によって活性が向上すること分かった。さらに、矩形波の電位サイクルによる耐久性試験を行った（0.6 V-1.0V, 10000 サイクル@77 °C)。TEC10E50E のみの場合、試験後は ORR 活性の低下が見られるが、スルホン化されたメラミン樹脂を被覆すると、耐久性試験による活性の低下が抑制できることが分かった。当日は TEM 観察を行った結果も併せて報告する。

### ４．謝辞

この研究は、NEDO「先進低白金化技術開発」プロジェクトの支援を受けて行われました。関係各位に深く感謝いたします。

(1) S. Yamazaki, M. Asahi, T. Ioroi, *Electrochimica Acta* **297** 725 (2019)
(2) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi, *Journal of The Electrochemical Society*, **166** F498 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

# セッション5（一般講演）

2020年3月17日(火) 14:00 ～ 14:45 A1会場(燃料) (2311)

主催：燃料電池研究会

## [1A16(一般講演)] ホットプレス一体型燃料電池試験装置の性能評価

○岡田 達弘[1] （1. (株)つくば燃料電池研究所）

14:00 ～ 14:15

## [1A17(一般講演)] 還元性酸化チタンナノワイヤーの合成と酸性溶液中における酸素還元活性

○才田 隆広[1]、藤原 拓海[1]、増山 美優[1]、丸山 隆浩[1] （1. 名城大学）

14:15 ～ 14:30

## [1A18(一般講演)] 四級アンモニウムカチオンによる $Pt_3Co$単結晶電極の酸素還元活性の変化とその要因の解明

○大島 立寛[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1A16

# ホットプレス一体型燃料電池試験装置の性能評価

○岡田　達弘（株式会社つくば燃料電池研究所）

Performance of Hot Press Combined 2cm$^2$-scale Fuel Cell Test Station

Tatsuhiro Okada (Tsukuba Fuel Cell Laboratory, Inc.)

## １．目的

電極触媒，電解質膜，GDL など燃料電池の材料開発において，実セルによる発電試験は必須であるにも拘わらず，材料基礎研究者が使用できる装置は電極面積 5-25cm$^2$ の単セルに限られるのが実情である．本研究では，種々のガス流路を設計し､組み込むことができる，最小の電極面積 2cm$^2$ を有するホットプレス一体型燃料電池単セルを試作し，小電極面積の利点を生かして MEA 作成簡素化及び運転条件の最適化を行う．

## ２．実験

小電極面積（2cm$^2$）のホットプレス一体型燃料電池試験装置[1]の特長を生かし，小面積の MEA を作製するための技術として spray 法及び簡易式 decal 法を検討した．また，アノード及びカソードに組み込むカセット式ガス流路の組み合わせ，及び $H_2$ 及び $O_2$ ガス流量の最適化を行って本試験装置を実証した．

## ３．結果および考察

ＫＢ600 カーボン粉末 0.03g, 5wt% Nafion 溶液 0.5g，純水または 1wt% PVA 水溶液 0.03-0.15g の割合で溶液を作製し，マグネチックスターラー15 分，超音波撹拌 60 分の条件で混合することでインクを準備した．これをエアーガンにより吐出圧力 0.3MPa，角度 40º，スプレー距離 160-170mm で PTFE 処理カーボンペーパーまたはろ紙に吹き付け塗布し，乾燥後の重量増加を計測するとともにインク性状，塗布の均一性なども総合評価した．その結果は 1wt% PVA 水溶液 0.09g が最適であった．

溶媒として純水以外に各種アルコールを試験した結果では，Fig. 1 に示すように propanol 40wt%が最適であった．溶媒の極性及び表面張力がカーボン粒子の分散性（インクの性状）に影響し，粘度と蒸発しやすさが塗布性状と関係づけられる．ただ，spray 法は塗布効率の悪さやエアーガンの管理，作業環境など問題が残された．

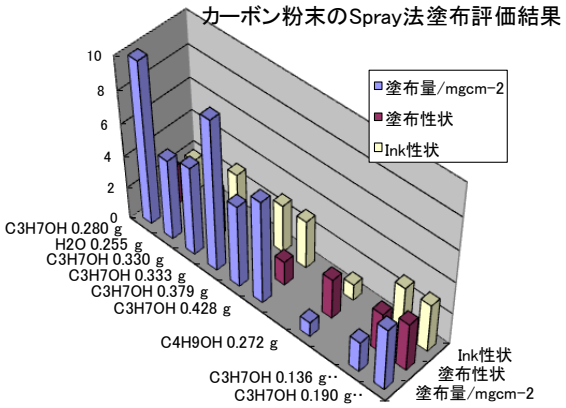



Fig. 1 Spray 法によるインク塗布の評価結果.

次により実用的な方法として，簡易 decal 法を検討した．その結果，（１）インク塗布時の下地は，サンドペーパー処理したテフロン板，及びガラス板が良好，（２）簡易 decal 法は、作業のし易さ，作業環境の点から，電極面積の小さい（2cm$^2$）MEA 作製において特に優れた方法であることが分かった．

単セルによる発電試験において，最適流路を得るための比較を行ったところ，渦巻き型が最大出力，最大電流，低過電圧領域での電流が良好で，特にカソードに流路幅 0.5㎜ の細い流路を用いると出力が高かった．簡易 decal 法により作製した MEA を用いたホットプレス一体型燃料電池の発電試験を行い，電極面積 4cm$^2$ の市販単セルと比較したところ，市販材料から作製した MEA に比べ，オーム抵抗が高かったが電池性能はほぼ同等な出力が得られ，本試験装置の有効性が示された（Fig. 2）．

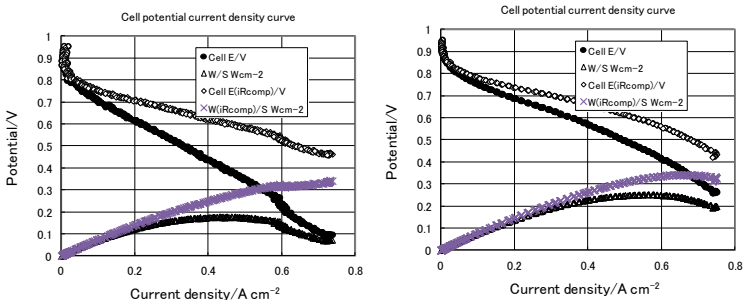



Fig. 2　2cm$^2$ 単セル（左，ガス流量 $H_2$ 25ml min$^{-1}$, $O_2$ 50ml min$^{-1}$）と市販 4cm$^2$ 単セル（右，ガス流量 $H_2$ 50ml min$^{-1}$, $O_2$ 100ml min$^{-1}$）との比較.

(1) 岡田　電気化学会第 86 回大会 2B05 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A17

## 還元性酸化チタンナノワイヤーの合成と酸性溶液中における酸素還元活性

○才田隆広，藤原拓海，増山美優，丸山隆浩（名城大）

The Activity of Oxygen Reduction Reaction of Reduced Titanium Oxide Nanowire in Acidic Conditions

Takahiro Saida, Takumi Fujiwara, Miyu Mashiyama and Takahiro Maruyama (Meijo Univ.)

### １．目的

固体高分子形燃料電池の広範な普及には，電極触媒の低コスト化と高耐久化が必須である．この課題の解決策の１つとして，白金を使用しない非白金系触媒が挙げられる．なかでも酸化物系触媒は，高電位領域においても優れた化学的安定性を示すことから，次々世代の電極触媒として注目されている．現在，原料コストおよび酸素還元反応（ORR）に対する活性から，酸化チタン系の触媒が有望視され検討が重ねられている[1]．また，ニオブ原子をドープした酸化チタン（Nb-$TiO_2$）に還元処理を行うことで，高い ORR 活性が得られることも報告されている[2]．しかしながら，高い活性を示す Nb-$TiO_2$ 粒子は，カーボンナノチューブを触媒担体して用いている．このため，担体腐食による触媒劣化を避けることが難しい．そこで，我々は，高電位領域においても高い安定性を示す触媒担体と高い活性を示す触媒を両立するために，高比表面積な酸化チタンナノワイヤー（$TiO_2$NW）に注目した．$TiO_2$NW は，粒子状の $TiO_2$ と同様に優れた化学的安定性を有すると期待される．また，$TiO_2$NW に触媒ナノ粒子を坦持するのではなく，$TiO_2$NW を直接触媒として利用することで，触媒粒子と触媒担体間の接触抵抗がなくなり，高い電流密度が得られると考えた．そこで本研究では，ニオブ原子をドープした $TiO_2$NW を合成し，還元処理前後における ORR 活性を比較した．

### ２．実験

ニオブ原子をドープした $TiO_2$NW(Nb-$TiO_2$NW)は，Nb-$TiO_2$ を出発物質として既報[3]に従い $TiO_2$NW を合成することで得た．また，合成直後の Nb-$TiO_2$NW に水素ガスを用いた還元処理を行うと，粒子状の Nb-TiO2 に転移する．このため，形態を安定化させるため，Nb-$TiO_2$NW をアルゴン流通下で 5 分焼成した．その後に，還元処理として 3%水素＋97%アルゴンの混合ガスを用いて焼成をおこなった．

電気化学測定は，0.1 M $HClO_4$ 中の静止型 3 電極式セルによって行った．$O_2$ 飽和電流値（$i_{O2}$）から Ar 飽和電流値（$i_{Ar}$）を差分した電流値を酸素還元電流（$i_{ORR}$）とした．

### ３．結果および考察

還元処理後の Nb-$TiO_2$NW は，青味を帯びた薄い灰色であった．このため，合成した Nb-$TiO_2$NW には酸素欠損サイトが導入されていることが伺える．また，SEM 像から還元処理後においてもナノワイヤー状を維持していることが確認された．合成した Nb-$TiO_2$NW は，800 mV 付近から ORR が開始した（Fig. 1）．この開始電位は，還元前と同程度であった．このため還元処理は，Nb-$TiO_2$NW の質的な ORR 能に対して大きな影響を与えていなと言える．

Nb-$TiO_2$NW の表面積と得られる ORR 電流の相関関係については，講演当日に議論を行う予定である．

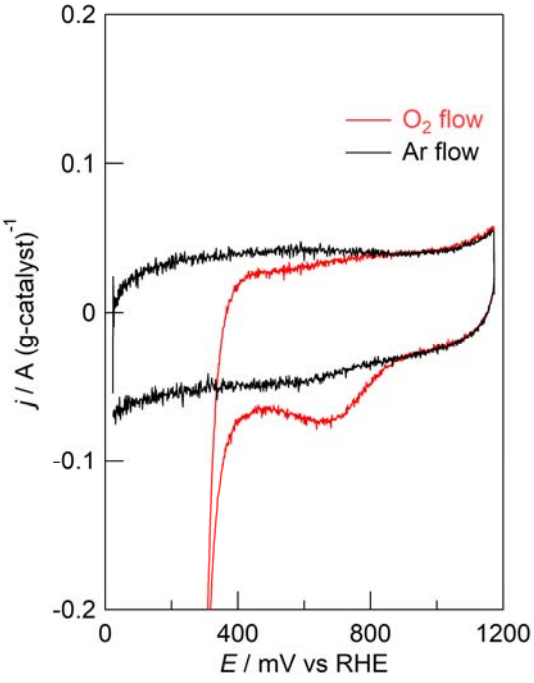



Fig. 1 Cyclic voltammograms of reduced Nb-$TiO_2$NW under $O_2$ and Ar flow conditions.

(1) 例えば，M. Chisaka, Y. Ando, N. Itagaki, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 2501 (2016).
(2) A. Ishihara, C. Wu, T. Nagai, K. Ohara, K. Nakada, K. Matsuzawa, T. Napporn, M. Arao, Y. Kuroda, S. Tominaka, S. Mitsushima, H. Imai, K. Ota, *Electrochim. Acta*, **283**, 1779 (2018).
(3) E. Wada, M. Kitano, K. Yamamoto, K. Nakajima, S. Hayash, M. Hara, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 4832 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A18

## 四級アンモニウムカチオンによる $Pt_3Co$ 単結晶電極の酸素還元活性の変化とその要因の解明

○大島立寛，中村将志，星　永宏（千葉大）

Infrared Reflection Absorption Spectra of $Pt_3Co$ Single Crystal Electrodes Modified with Quaternary Ammonium Cation: Elucidation of Factors Enhancing the ORR Activity

Tatsuhiro Oshima, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

### １．目的

酸素還元反応（ORR）の活性が高く，耐久性の高い触媒を開発し， Pt の使用量を減らすことが燃料電池普及のために必要である．活性向上の手法の一つとして合金化がある．$Pt_3Co(111)$の ORR 活性は最高で Pt(111)の 27 倍に及ぶ [1]．また，電極表面に有機物を修飾することも有効である．第四級アンモニウムの Tetrahexylammonium cation ($THA^+$)を電解液に添加した場合，Pt(111)の ORR 活性が 8 倍向上したという報告がなされている [2]．以前我々は $Pt_3Co$ 単結晶の基本指数面の表面に直接 $THA^+$を修飾させることで， $Pt_3Co(100)$の ORR 活性は修飾前の 1.5 倍，$Pt_3Co(111)$は 2.8 倍に増大することを報告した [3]．一方で、$Pt_3Co(110)$では ORR 活性が低下した．本研究では$THA^+$修飾で ORR 活性が向上する $Pt_3Co(111)$と，逆に低下する $Pt_3Co(110)$に対し，赤外反射吸収分光（IRAS）測定を用いて，Pt 電極の ORR 阻害種である Pt-OH[4] について調査した．

### ２．実験

$THA^+$を修飾した $Pt_3Co$ 単結晶と，修飾していない $Pt_3Co$ 単結晶に対して IRAS 測定を行った．Ar で飽和した 0.1 M HF を電解液として用いた．参照電極には RHE を用いた．参照電位を 0.1 V とし，0.2-1.0 V を試料電位として，Pt-OH 面内変角振動のバンドを観測した．

### ３．結果および考察

Fig.1 に参照電位 0.1 V で測定した $Pt_3Co(111)$及び$THA^+$を修飾した $Pt_3Co(111)$の IR スペクトルを示す．1065 $cm^{-1}$ 付近に検出したバンドを Pt-OH の面内変角振動のバンドと帰属した [4]． Fig.2 に各 $Pt_3Co$ 単結晶の Pt-OH のバンド積分強度を示す． $Pt_3Co(110)$は $THA^+$修飾前後で Pt-OH バンド積分強度は変化しなかったが，$Pt_3Co(111)$では $THA^+$修飾後の Pt-OH バンド積分強度は減少した．このことから $THA^+$修飾による $Pt_3Co(111)$の活性向上の要因は活性阻害種である Pt-OH の減少であると考えられる．一方 $Pt_3Co(110)$では$THA^+$修飾で Pt-OH は変化せず，$THA^+$自体が活性阻害種として作用するため活性が低下すると考えられる．$THA^+$は疎水性であるため，電極表面に存在する水を不安定化させることにより，Pt-OH を含む水素結合ネットワークを不安定化させる．一方 $Pt_3Co(110)$では水素結合ネットワーク関係なくステップに OH が強く吸着するため，Pt-OH が変化しないと考えられる．

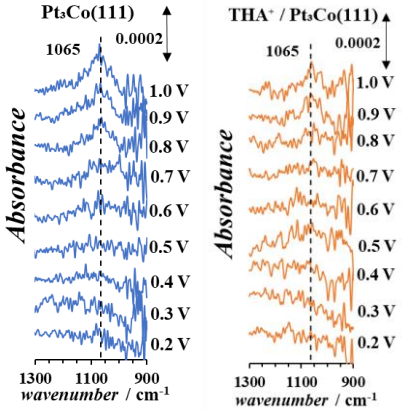



Fig.1　Pt-OH の IR スペクトル

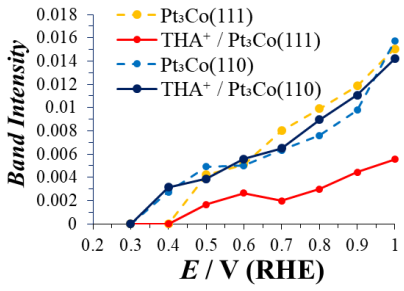



Fig.2 Pt-OH バンド積分強度

(1) S. Kobayashi, M. Wakisaka, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida ,*J. Phys. Chem. C*, **121**, 11234 (2017)
(2) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, *Nature Commun.*, **9**, 4378 (2018).
(3)大島立寛，中村将志，星永宏, 2018 年秋季電気化学会(金沢), 1M25
(4) T. Ueno, H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, A. Ohma, N. Hoshi, M. Nakamura, , *J. Electroanal. Chem.*, **800**, 162　(2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

# セッション6（一般講演）

2020年3月17日(火) 14:45 ～ 15:30 A1会場(燃料) (2311)

主催：燃料電池研究会

## [1A19(一般講演)] 白金合金ナノワイヤーの酸素還元活性と構造変化

○加藤 優[1]、李 天馳[1]、井口 誼美[1]、庄 宇[1]、八木 一三[1] （1. 北海道大学）

14:45 ～ 15:00

## [1A20(一般講演)] 直接置換法で合成した Pt/Pd/Cコアシェル触媒の電気化学特性と耐久性

○大門 英夫[1]、長谷川 佑哉[1]、宮崎 俊哉[1]、西尾 渉[1]、土井 貴之[1]、稲葉 稔[1] （1. 同志社大学）

15:00 ～ 15:15

## [1A21(一般講演)] Clフリー白金前駆体を用いた Pt/Pd/Cコアシェル触媒の合成

○佐藤 優美[1]、大門 英夫[1]、土井 貴之[1]、稲葉 稔[1] （1. 同志社大学）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1A19

## 白金合金ナノワイヤーの酸素還元活性と構造変化

○加藤 優，李 天馳，井口 誼美，庄 宇，八木 一三（北大）

Oxygen Reduction Activity and Structural Conversion of Pt–Alloy Nanowires

Masaru Kato, Tianchi Li, Yoshimi Iguchi, Yu Zhuang, and Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

### １．目的

固体高分子形燃料電池のカソードで起こる酸素還元反応(ORR)における電極触媒として，白金合金ナノ構造体をベースとしたORR電極触媒が数多く報告されている．それらの初期活性は実用上問題ないところまで到達しているが，耐久性に関しては更なる向上が必要である．市販のPt/C触媒の劣化機構として，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提案されている.[(1)]これら劣化機構は触媒–担体間の相互作用の向上が高耐久化の鍵であることを示唆しており，次世代ORR電極触媒開発においては触媒–担体界面も考慮した触媒設計・開発が重要となるであろう.[(2)]

本研究では，強い触媒-担体間相互作用に伴う高活性および高耐久性が期待できるPt-Niナノワイヤー(NW)に着目し，その合成，ORR 電極触媒活性，そして，電位サイクル前後における構造変化について報告する．

### ２．実験

[Pt(acac)$_2$]や[Ni(acac)$_2$] (acac = acetylacetonate)などを出発物質として用い，オレイルアミン溶媒中で加熱撹拌することでPt–Ni NWを調製した．得られたNWはカーボン担体Vulcan XC-72Rに担持し，Nafionと共に触媒インクとしてグラッシーカーボンディスク表面に滴下乾燥させることで電極を作製した．ORR活性評価として，回転ディスク電極を用いた酸素雰囲気下での対流ボルタンメトリー測定を，また，耐久性試験として，酸素雰囲気下，0.1 M過塩素酸水溶液中，+0.6から+1.0 Vの電位範囲で50,000電位サイクルを100 mV s$^{-1}$を実施した．透過型電子顕微鏡(TEM)による構造観察，エネルギー分散型X線分析(EDS)や誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)によりPt:Ni比を調べ，電気化学条件下での電子状態を調べるためにPt $L_3$吸収端における *in situ* X線吸収微細構造(XAFS) 測定を実施した．なお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を用いた蛍光法にて実施した.[(3)]

### ３．結果および考察

調製したNWのTEM観察の結果，NWは直径約2 nm，長さ約30 nmからなることが明らかとなった (Figure 1)．また，EDSおよびICP–AESの結果から得られたNWは約2 at%のNiを含む白金–ニッケル合金であった．触媒耐久性試験における電位サイクル前後において，ORR に伴うオンセット電位は50,000電位サイクル後でもほとんど変化が見られなかったことから，ORR活性の低下はPt/Cに比べ抑制されていた．耐久性試験後のTEM像からNWの構造変化が観察できた．また，Ptの酸化状態に鋭敏なPt $L_3$吸収端のX線吸収端近傍構造 (XANES) 領域における white line のピーク強度の電位依存性を調べたところ，電位サイクル前に比べて，サイクル後では強度変化の電位依存性が抑制されることが明らかとなった．これらの結果は，電位サイクルによるNWの構造変化によりPt–O(H)種の生成がより抑制されたことを示唆している．

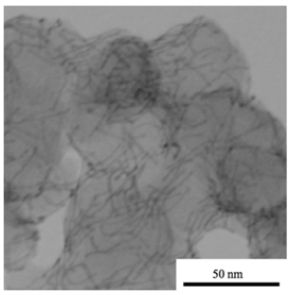



**Figure 1.** TEM images of carbon-supported NW.

(1) N. Hodnik, G. Dehm, K.J.J. Mayrhofer, *Acc. Chem. Res.*, **49**, 2015 (2016).
(2) M. Kato, K. Ogura, S. Nakagawa, S. Tokuda, K. Takahashi, T. Nakamura, I. Yagi, *ACS Omega*, **3**, 9052 (2018).
(3) K. Nagasawa, S. Takao, S. Nagamatsu, G. Samjeské, O. Sekizawa, T. Kaneko, K. Higashi, T. Yamamoto, T. Uruga, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 12856 (2015).

**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．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A20

## 直接置換法で合成した Pt/Pd/C コアシェル触媒の電気化学特性と耐久性

○大門英夫，長谷川裕哉，宮崎俊哉，西尾 渉，土井貴之，稲葉 稔

Electrochemical Properties and Durability of Pt/Pd/C Core-Shell Structured Catalyst Synthesized by Direct Displacement Reaction

Hideo Daimon, Yuya Hasegawa, Shunya Miyazaki, Wataru Nishio, Takayuki Doi, and Minoru Inaba (Doshisha Univ.)

### １．目的

PEFC に用いられる Pt 系カソード触媒では ORR 活性と Pt 利用率を向上させ高価な Pt の使用量を削減することが必要であり，我々は Pt/Pd/C コアシェル触媒に着目して検討を進めている [1-3]．実用触媒では ORR 活性と同時に耐久性を高める必要があり，我々は Pd/C コアと Pt 前駆体を直接反応させる直接置換法で触媒を合成し，高活性・高耐久性触媒を目指して研究を進めている．今回，多孔性が異なる二種類の炭素担体を用いて Pt/Pd/C 触媒を合成し，その ORR 活性と耐久性への影響を調べた結果について報告する．

### ２．実験

Pt/Pd/C コアシェル触媒を二種類の Pd/C コアを用いて直接置換法(Direct Displacement Reaction, DDR)で合成した [3]. 300 mg の Pd/C コア(a: 粒径 4.5 nm, 担持率 30 wt.%, 炭素担体 Ketjen black EC-300J, 比表面積 800 $m^2$/g b: 粒径 5.0 nm, 担持率 46 wt.%, 炭素担体 Ketjen black EC-600J, 比表面積 1,200 $m^2$/g, 共に石福金属興業製)を pH 1 の硫酸水溶液に分散し，$N_2$ 雰囲気下，5℃でモノレーヤーに相当する $K_2PtCl_4$ を添加し，70℃で 3 時間攪拌して Pt/Pd/C 触媒を合成した．触媒のキャラクタリゼーションを TG-DTA, XRF, XRD, TEM および CV で行い, ORR 活性を RDE 法で評価した. 触媒の耐久性を加速耐久性試験 ADT(矩形波 0.6 V (3 秒)-1.0 V (3 秒), 80℃の Ar 飽和した 0.1 M $HClO_4$ 中 10,000 サイクル)により評価した．

### ３．結果および考察

図 1 に，二種類の Pd/C コアを用い DDR で合成した Pt/Pd/C 触媒について ADT 後の TEM 像を示す．(b)の Pd 担持率 46 wt.%の Pd/C コアを用いた場合, Pd 金属担持率が(a)の約 1.5 倍に増加しているにもかかわらず，ADT による触媒粒子の凝集が抑制されていることがわかる．(a)と(b)の初期の電気化学的表面積(ECSA)は約 100 $m^2$/g-Pt であり, ADT 後に(a)と(b)の ECSA はそれぞれ 46 $m^2$/g-Pt(-56%)と 56 $m^2$/g-Pt(-46%)に減少した．図 1 に示した TEM 像に対応し，(b)の触媒が高い ADT 耐久性を示した．

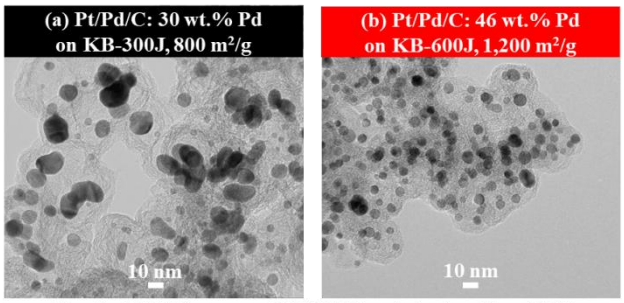



**Fig. 1. TEM images of Pt/Pd/C catalysts after ADT performed at 80°C for 10,000 cycles.**

図 2 に，ADT による ORR 質量活性の変化をまとめた．両触媒の初期 ORR 質量活性は 1,000 A/g-Pt 前後であるが，(b)の比表面積 1,200 $m^2$/g の炭素担体(Ketjen black EC-600J)を用いた触媒は，ADT 後においても 917 A/g-Pt と標準 Pt/C 触媒の約 3 倍の高い ORR 質量活性を維持した．(b)の触媒は比表面積が大きい炭素担体を用いた Pd/C コアで合成されている．このため，微細孔内に存在する触媒粒子の割合が増加し, 図 1 に示した様に ADT による触媒粒子の移動/凝集が抑制されて ECSA 減少が緩和され，電位サイクルによって Pd@Pt 触媒粒子が高活性化したと考えられる [1]．発表ではこれらの触媒を用いた電池特性についても報告する．

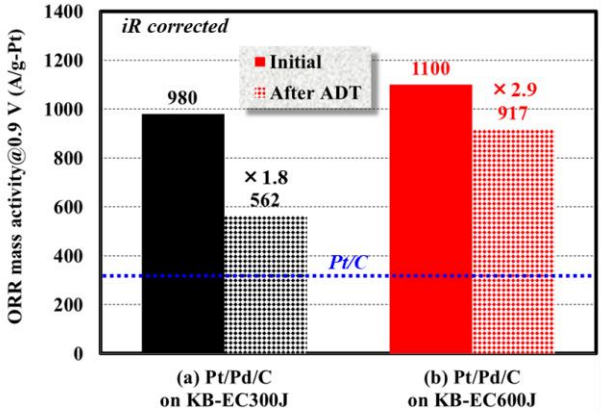



**Fig. 2. Change in ORR mass activity of Pt/Pd/C catalysts with ADT performed at 80°C for 10,000 cycles.**

本研究は NEDO の支援の下に行われた．関係各位に感謝の意を表する．

### 参考文献

(1) N. Aoki *et al.*, *Electrocatal.*, **9**, 125 (2018). (2) N. Aoki *et al.*, *Electrochim. Acta*, **244**, 146 (2017).
(3) N. Aoki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, Submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A21

## Cl フリー白金前駆体を用いた Pt/Pd/C コアシェル触媒の合成

○佐藤優美，大門英夫，土井貴之，稲葉 稔（同志社大）

Synthesis of Pt/Pd/C Catalyst by Direct Displacement Reaction Using Cl Free Pt Precursor

Yumi Sato, Hideo Daimon, Takayuki Doi, and Minoru Inaba (Doshisha Univ.)

### １．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒に用いられる Pt は高価な貴金属であるため，その使用量を削減し低コスト化を図ることが必要である．我々は高い Pt 利用率と酸素還元反応(ORR)活性が同時に得られる Pt/Pd/C コアシェル触媒に着目して検討を進め [1-3]，現在，簡便で量産化に適した直接置換法(DDR)で Pt/Pd/C 触媒を合成している．これまで DDR で使用する Pt 前駆体には $K_2PtCl_4$ を用いてきたが，この前駆体は腐食性を有する $Cl^-$を含んでおり，残留して電池劣化を招くことが懸念される．本研究では $Cl^-$を含有しない前駆体として $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ を選択して Pt/Pd/C 触媒を合成し，$K_2PtCl_4$ を用いた場合と電気化学特性を比較した．

### ２．実験

直接置換法により Pt/Pd/C 触媒を合成した [3]．300 mg の Pd/C コア(平均粒径 5 nm, Pd 担持率 45 wt.%，石福金属興業製)を 200 mL の純水に分散し，液温 5℃，$N_2$ 雰囲気下，2 M $H_2SO_4$ で pH を 1 に調整後，1 モノレイヤー相当の $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ の硝酸水溶液あるいはアンモニア水溶液を添加して 30 分撹拌し，液温を 70℃に昇温して 3 時間撹拌することで Pt/Pd/C 触媒を得た．触媒のキャラクタリゼーションを TG-DTA, XRF, XRD, TEM および CV で行い，ORR 活性を RDE 法で評価した．触媒を高活性化プロトコル HAP(矩形波 0.05 V (5 分)-1.0 V (5 分), 80℃の Ar 飽和 0.1 M $HClO_4$ 中，50 サイクル)で高活性化し，触媒の耐久性を加速耐久性試験 ADT(矩形波, 0.6 V (3 秒)-1.0 V(3 秒) *vs*. RHE, 80℃の Ar 飽和 0.1 M $HClO_4$ 中，10,000 サイクル)で評価した．

### ３．結果および考察

$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ のアンモニア水溶液を用いた場合，DDR は起こらなかったが，硝酸水溶液を用いた場合，DDR が進行した．しかし，硝酸水溶液で合成した Pt/Pd/C 触媒の Pt 還元率は約 60%で低かった($K_2PtCl_4$ では＞90%)．図 1 に，$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ 硝酸水溶液で合成した触媒と従来の $K_2PtCl_4$ で合成した触媒の XRD 回折パターンを示す．$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ 硝酸水溶液で合成した場合，PdO の存在が確認された．硝酸の酸化能により PdO がコア表面に生成し，DDR による $Pt^{2+}$の還元を阻害したと推測される．

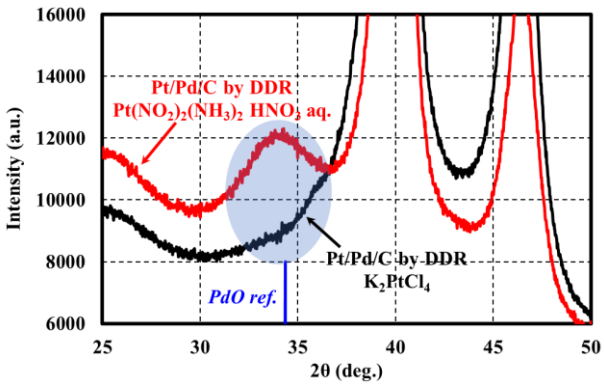



**Fig. 1. XRD patterns of Pt/Pd/C catalysts synthesized by DDR.**

図 2 に，HAP による ORR 質量活性の変化をまとめた．$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ 硝酸水溶液で合成した Pt/Pd/C 触媒は標準 Pt/C 触媒の 2 倍の活性を示し，HAP により 2.5 倍に向上した．Pt 還元率が $K_2PtCl_4$ を用いた Pt/Pd/C 触媒と同等まで増加し，Pt シェル被覆率が高まれば ORR 質量活性がさらに向上すると考えられる．発表では PdO の生成を抑制し，Pt 被覆率を高めた Pt/Pd/C 触媒についても報告する．

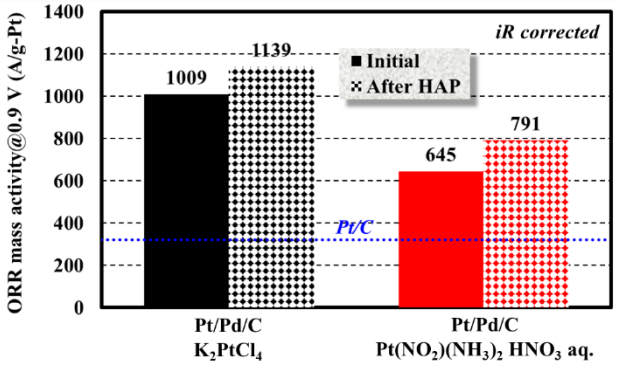



**Fig. 2. Change in ORR mass activity of Pt/Pd/C catalysts with HAP.**

本研究は NEDO の支援の下に行われた．関係各位に感謝の意を表する．

### ４．参考文献

(1) N. Aoki *et al*., *Electrocatal*., **9**, 125 (2018).
(2) N. Aoki *et al*., *Electrochim. Acta*, **244**, 146 (2017).
(3) N. Aoki *et al*., *J. Electrochem. Soc*., Submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

# セッション7（学生講演）

2020年3月17日(火) 15:30 ～ 16:30 A1会場(燃料) (2311)

主催：燃料電池研究会

## [1A22(学生講演)] 酸素還元活性に対するカーボンナノチューブへの銅–鉄共ドーピング効果

○藤林 那月[1]、松原 直啓[1]、加藤 優[1]、保田 諭[2]、八木 一三[1] （1. 北海道大学、2. 日本原子力研究開発機構）

15:30 ～ 15:45

## [1A23(学生講演)] Pt-Ni Alloy Nanoparticle-Supported MWCNT Electrocatalysts Prepared by One-Pot Pyrolytic Method in Ionic Liquids with Different Ni Precursors

○姚 宇[1]、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学）

15:45 ～ 16:00

## [1A24(学生講演)] PEFC用白金担持マリモカーボン触媒の調製における白金源と還元剤の影響

○桂 佑依[1]、江口 美佳[1]、郡司 浩之[1]、加藤 友人[2]、渡邊 秀人[2]、下村 周一[3]、安藤 寿浩[3]、蒲生西谷 美香[4] （1. 茨城大学、2. 小島化学薬品株式会社、3. 物質・材料研究機構、4. 東洋大学）

16:00 ～ 16:15

## [1A25(学生講演)] ORR活性の向上のための金属酸化物担持体と Ptナノ粒子の電子的な相互作用による Pt *d*-バンドセンターのコントロール

○安藤 風馬[1]、郡司 貴雄[1]、大坂 武男[1]、松本 太[1] （1. 神奈川大学）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1A22

## 酸素還元活性に対するカーボンナノチューブへの銅-鉄共ドーピング効果

○藤林那月[1]，松原直啓[1]，加藤　優[1,2]，保田　諭[3]，八木一三[1,2]（北海道大学[1]，GREEN[2]，日本原子力研究開発機構[3]）

Codoping Effects of Iron and Copper into Carbon Nanotubes on Oxygen Reaction Reduction Activity

Natsuki Fujibayashi,[1] Naohiro Matsubara,[1] Masaru Kato,[1,2] Satoshi Yasuda,[3] and Ichizo Yagi[1,2] (Hokkaido Univ.,[1] GREEN,[2] JAEA[3])

### １．目的

酸素還元反応 (oxygen reduction reaction, ORR) は燃料電池自動車などに搭載されている固体高分子形燃料電池のカソードにおいて起こる．ORR 電極触媒に使用されている希少かつ高価な白金系電極触媒の代替物として，安価で高活性な非白金触媒の開発が進められている．例えば，遷移金属の鉄，炭素と窒素の混合物の高温短時間加熱処理[1,2,3]により，高活性な鉄系 ORR 電極触媒が合成できる．また，金属酵素 cytochrome *c* oxidase (C*c*O) は活性中心に鉄と銅を含有し，生体内においてほとんど過電圧なしで ORR を駆動する．しかし酵素は安定性と単離精製の難しさから実用的ではない．本研究では，C*c*O の活性部位構造からヒントを得て，銅-鉄共ドープカーボンナノチューブ (*n*Cu/Fe/CNT)電極触媒 (*n* は合成時の化学量論比)を新規合成した．最適化を行った後，電気化学測定により酸性水溶液中での触媒活性を調べた．また，酸素還元反応の速度論解析を行い，銅-鉄の共存が反応速度定数へ及ぼす影響を調べた．

### ２．実験

出発物質として，鉄錯体 Hemin，多核銅錯体 Cutrz，垂直配向単層カーボンナノチューブ (日本ゼオン) の混合物を用い，過去の報告[2,3]を参考に加熱処理温度 1073 – 1273 K で *n*Cu/Fe/CNT 電極触媒を調製した (Figure 1)．化学状態と元素組成は X 線光電子分光法，元素分析および高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法で確かめた．ORR 活性は酸素飽和 0.05 M 硫酸水溶液中での回転リングディスク電極を用いたリニアスイープボルタンメトリー (LSV)により評価し，鉄または銅のみをドープした電極触媒 の活性と比較した．

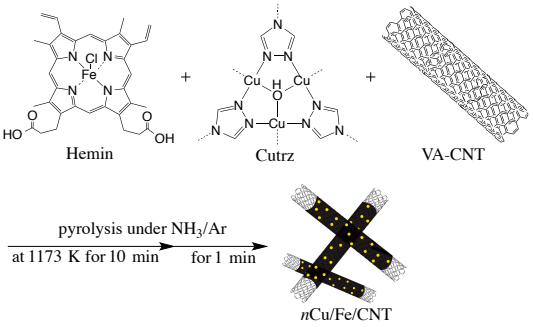



Fig. 1. Synthesis of Cu–Fe co-doped electrocayalysts.

### ３．結果および考察

LSV 測定により仕込み金属比および熱処理温度と ORR 活性の関係を調べ，Cu:Fe = 2:1 で 1173 K において加熱処理した 2Cu/Fe/CNT が最高活性 (反応開始電位 +0.95 V *vs.* RHE) を示した．これは非共ドープ電極触媒に比べて高活性であった．また， 4 電子，2×2 電子および 2 電子還元パスが共存する ORR 機構[4]に基づき，各反応速度定数を調べた結果，銅–鉄の共存が 4 電子還元速度定数を大きくし，過酸化水素発生の選択率を低下させることが確認された．

(1) M. Kato, T. Murotani, I. Yagi, *Chem. Lett.*, **45**, 1213–1215 (2016).
(2) M. Kato, M. Muto, N. Matsubara, Y. Uemura, Y. Wakisaka, T. Yoneuchi, D. Matsumura, T. Ishihara, T. Tokushima, S. Noro, S. Takakusagi, K. Asakura, I. Yagi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 2358–2364 (2018).
(3) S. Yasuda, A. Furuya, Y. Uchibori, J. Kim, K. Murakoshi, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 738–744 (2016).
(4) A. Muthukrishnan, and Y. Nabae, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 22515−22525 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A23

## Pt-Ni Alloy Nanoparticle-Supported MWCNT Electrocatalysts Prepared by One-Pot Pyrolytic Method in Ionic Liquids with Different Ni Precursors

Yu Yao, Reiko Izumi, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata (Osaka Univ.)

### 1. Introduction

Pt-Ni alloy nanoparticle-supported multi-walled carbon nanotubes (Pt-Ni/MWCNTs) are produced by a novel one-pot preparation method using metal precursors pyrolytic decomposition reactions in the *N*,*N*,*N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide ionic liquid (IL) containing Pt and Ni precursors[1]. In this study, in order to understand the details of nanoparticles in the formation process, we attempted to slow down the heating process by a step-up heating process. The effect of Ni precursor species on the size and composition of Pt-Ni alloy nanoparticles was examined. The electrocatalytic activities of the resulting Pt-Ni/MWCNTs toward oxygen reduction reaction (ORR) were also estimated.

### 2. Experimental Section

*N*,*N*,*N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($[N_{1113}][Tf_2N]$) was used as a reaction medium after completing the appropriate purification process. A mixture of platinum acetylacetonate ($Pt(acac)_2$) and $Ni[Tf_2N]_2$, $Ni(acac)_2$ or $NiC_2O_4$ was dissolved in $[N_{1113}][Tf_2N]$, and then, 2.5 mg of MWCNTs was added to the IL solution. The concentration of Pt and Ni precursors in 2 mL IL was 5 mmol $L^{-1}$. Prior to the heating process, the IL mixture was stirred overnight. The Pt-Ni/MWCNT fabrication was conducted by the one-pot pyrolytic process under $N_2$ atmosphere with a step-up heating process from room temperature up to 573K. After washing the crude specimens by acetonitrile and water, those were characterized by TEM and ICP and evaluated by several electroanalytical methods[2].

### 3. Results and discussions

**Figure 1** shows TEM images of the PtNi/MWCNTs prepared in the IL solution with three kinds of Ni precursors at the time that nanoparticles were firstly observed (**a-c**) and at the end of step-up heating (**d-f**), respectively. In the mixture with $Ni[Tf_2N]_2$, the Pt-Ni nanoparticles appeared at the temperature exceeding 473 K (**Fig. 1a**). The mean particle size was 1.2 nm, which was half of the one (2.4 nm) after 4 hrs heating at 573 K (**Fig. 1d**). A common feature of all the Pt-Ni/MWCNTs obtained in this mixture is that the highly-monodispersed particles were fixed on MWCNTs. As for the PtNi/MWCNTs prepared from the solution with $Pt(acac)_2$ and $Ni(acac)_2$, the size of particles firstly appeared increased from 1.1 nm (just exceeding 573 K, **Fig. 1b**) to 3.8 nm (after 4 hrs keeping at 573 K, **Fig. 1e**), suggesting that the particle growth proceeds in a short time. Besides, the distribution of nanoparticles became not uniform. **Figure 1c** shows that the PtNi/MWCNTs prepared with $NiC_2O_4$ contained larger nanoparticles (3.9 nm) when they are, for the first time, observed after 1 h keeping at 473 K. The finally formed nanoparticles (**Fig. 1f**) are also larger (4.4 nm) than former specimens.

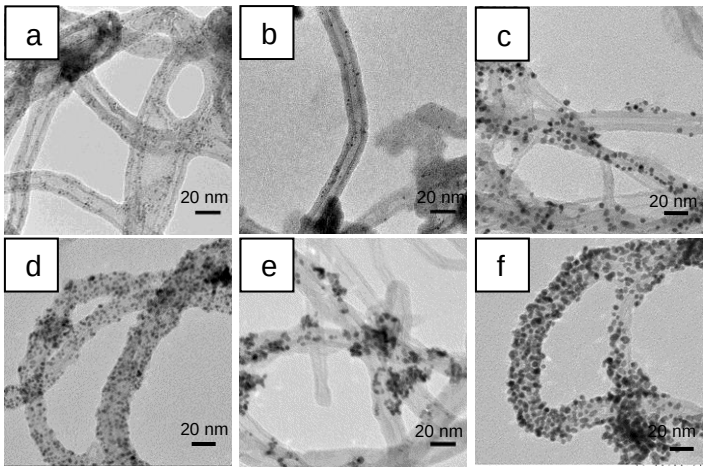



**Figure 1** TEM images of the Pt-Ni/MWCNTs produced with $Pt(acac)_2$ and $Ni[Tf_2N]_2$, $Ni(acac)_2$ or $NiC_2O_4$ at the time when nanoparticles were firstly observed (**a-c**) and finally formed (**d-f**) during the step-up heating, respectively.

In addition to the influence on the size of nanoparticles, Ni species also have the influence on the composition during the particle growth. For example, ICP-AES measurements revealed that the variation in Ni proportion of Pt-Ni/MWCNTs prepared in the solution with $Ni[Tf_2N]_2$ and $Ni(acac)_2$ are very different. Pt nuclei appear in the IL solution with $Ni[Tf_2N]_2$ firstly on the MWCNTs and gradually the Ni deposition become dominant. However, in the one with $Ni(acac)_2$, the process is opposite. Probably the difference in thermal stability of Ni precursors used in this process causes this behavior. The further discussion for electrocatalytic activity toward ORR of the resulting Pt-Ni/MWCNTs will be given in the presentation, too.

1. Y. Yao, R. Izumi, T. Tsuda, A. Imanishi, N. Oda, S. Kuwabata, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 4865 (2019).
2. K. Yoshii, K. Yamaji, T. Tsuda, S. Kuwabata, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 12512 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A24

## PEFC 用白金担持マリモカーボン触媒の調製における白金源と還元剤の影響

○桂佑依[1]，江口美佳[1]，郡司浩之[1]，加藤友人[2]，渡邊秀人[2]，下村周一[3]，安藤寿浩[3]，蒲生西谷美香[4]
（茨城大[1]，小島化学薬品(株)[2]，NIMS[3]，東洋大[4]）

Investigation of platinum precursors and reducing agents in preparation of platinum catalyst supported on the marimo-like carbon for PEFC

Yui Katsura,[1] Mika Eguchi,[1] Hiroyuki Gunji,[1] Tomohito Kato,[2] Hideto Watanabe,[2] Shuichi Shimomura,[3] Toshihiro Ando,[3] Mikka Nishitani-Gamo[4]
(Ibaraki Univ.,[1] Kojima Chemicals Co., Ltd,[2] National Institute for Materials Science,[3] Toyo Univ.[4])

### １．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は，一般に多孔質カーボンに白金を担持させた触媒が使用されている。白金の資源量に限りがあることから，燃料電池の普及のために白金使用量の削減が求められている。そこで，触媒担体にマリモカーボン(MC)を用いた。MC は，酸化ダイヤモンドを核としてカーボンナノフィラメント(CNF)が放射状に成長した球状構造を有する。また，グラファイトシートが積層した繊維状炭素であるため，白金の高分散担持が可能であり，高い排水性と耐久性にも期待ができる。本研究では MC 上への小粒径で高分散な白金担持を目指して，触媒調製時の白金源と還元剤の組み合わせを検討した。

### ２．実験

Ni 担持酸化ダイヤモンドを触媒核とし，反応ガスにメタンを用いて，化学気相蒸着法により，MC を合成した。MC への白金担持には，ナノコロイド溶液法を用いて行った。まず蒸留水に MC と水酸化ナトリウムを入れ，白金源を添加後，還元剤を加えることにより MC を構成する CNF 表面上に白金微粒子を担持した。この溶液を遠心分離した後，洗浄，乾燥を行い，Pt/MC を調製した。白金源として塩化白金酸($H_2PtCl_6$)とジクロロテトラアンミン白金(TPC)の 2 種類，還元剤には水素化ホウ素ナトリウム(SBH)，ジメチルアミンボラン(DMAB)，ヒドラジン，トリメチルアミンボラン(TMAB)の 4 種類を比較検討した。

### ３．結果および考察

Figure 1 に還元剤に SBH を用いた時の Pt/MC の TEM 像を示す。白金源に $H_2PtCl_6$ を用いた場合，白金が小粒径で高分散にカーボン上に担持され，白金の平均粒径は 3.09 nm であった。TPC を用いた場合では白金の粒成長が著しく，平均粒径が 16.8 nm と大粒径になった。同じ還元剤を使用した場合，白金源の違いが粒径に影響を与えたことが示唆される。Figure 2 は白金源に $H_2PtCl_6$ を用い，還元剤を変更して調製した触媒による電気化学的有効表面積(ECSA)の結果を示す。還元剤に SBH を用いた触媒が最も高い性能を示した。これは，Fig. 1(a)に示すように，白金が小粒径で高分散に担持されたことにより，白金 1 g あたりの表面積が大きくなったことが原因であると考えられる。また，還元剤の還元力の強さにより，白金の粒径や分散度に影響を及ぼすと考えられる。

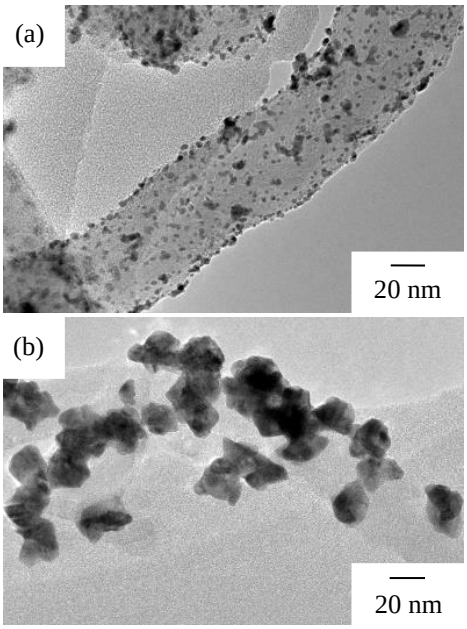



Fig.1. TEM images of Pt/MC using SBH as a reducing agent, (a) $H_2PtCl_6$, (b) TPC as platinum precursors

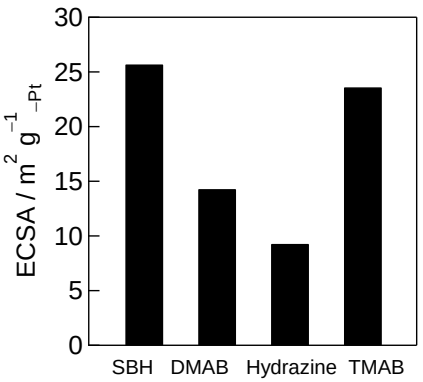



Fig.2. ECSA given by the catalysts prepared with different reducing agents

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A25

## ORR 活性の向上のための金属酸化物担持体と Pt ナノ粒子の電子的な相互作用による Pt *d*-バンドセンターのコントロール

○安藤 風馬[1]、郡司 貴雄[1]、大坂 武男[1]、松本 太[1] (1.神奈川大学)

Control of Pt *d*-band center based on electronic interaction between Pt nanoparticles and metal oxide support to improve ORR activity

○Fuma Ando[1], Takao Gunji[1], Takeo Ohsaka[1], Futoshi Matsumoto[1].(1. Kanagawa University)

### １．目的

我々のこれまでの研究において、カップスタックカーボンナノチューブ(CSCNT)触媒担持体の表面に $TiO_2$ を析出させ、さらに $TiO_2$ 上に Pt を析出させた $Pt/TiO_2$/CSCNT は従来の Pt/CB よりも高い ORR 活性を有することを明らかにしている[1]。また、白金鉛金属間化合物ナノ粒子 $PtPb/TiO_2$/CSCNT 触媒では、電位を掃引することで Pb が溶出し、それに伴って ORR 触媒活性が変化し、ORR 活性と Pt の *d*-バンドセンターとの間に Volcano 型の相関関係があることが確認されている[2]。これらは、Pt-$TiO_2$ および Pt-Pb 間における電子的相互作用により Pt の電子状態が変わり、その結果、ORR 活性が変化していることを示しおり、これまでも同様の報告がある[3]。本研究では、Pt の *d*-バンドセンターを任意に制御することを目的として、種々の元素($M_1$, $M_2$)を含む複合金属酸化物($M_1M_2O_x$)上に Pt を担持させた $Pt/M_1M_2O_x$/CSCNT 触媒を合成し、その ORR 触媒能を評価し、さらに、XPS, EELS による Pt-M 間における電子的相互作用の変化を測定し、Pt の *d*-バンドセンターと ORR 触媒活性との相関性を明らかにすることを目的とした。

### ２．実験

酸処理したCSCNTと$M_1M_2O_x$の前駆体である各金属アルコキシドを2-プロパノール中で1 h 攪拌した後、加水分解し、Ar雰囲気下で焼成を行うことで$M_1M_2O_x$/CSCNTを得た。$M_1M_2O_x$/CSCNTを分散させた水溶液に$H_2PtCl_6$と犠牲試薬としてのメタノールを加え、Ar雰囲気下で紫外光($\lambda$ < 400 nm)を6 h 照射することによって$Pt/M_1M_2O_x$/CSCNTを得た。合成した触媒を、Nafion をバインダーとしてグラッシーカーボン(GC)電極上に塗布し、触媒被覆電極とした。0.1 M $HClO_4$水溶液($O_2$飽和)中で、回転電極ボルタンメトリー法(1600 rpm, 5 $mVs^{-1}$)によりORR触媒活性を評価した。

### ３．結果および考察

価電子帯領域における Pt/ $M_1M_2O_x$/CSCNT 触媒と担持体である $M_1M_2O_x$/CSCNT の XPS スペクトルを測定し、それらのスペクトルの差から Pt の *d*-バンドに関するスペクトル得た。そのスペクトルから *d*-バンドセンターの値を算出した。各サンプルの *d*-バンドセンターの位置と ORR 活性の関係を示すプロットを Fig. 1 に示す。従来提案されているような Volcano 型のプロットが確認できた。最大活性の位置は、Pt/CB の *d*-バンドセンター値よりも約 0.2 eV だけずれた位置にあることが確認され、これまで報告されている理論的な結果と一致している[3]。最大活性を示す場合の担持体は、$Nb_{6.6}TiO_x$ の時であった。担持体を構成する遷移金属の種類と量を調整することで、様々な電子状態を有する Pt ナノ粒子が形成できることが分かった。また、電子状態の変化に対応して ORR 活性も変化させることできることが明らかとなった。

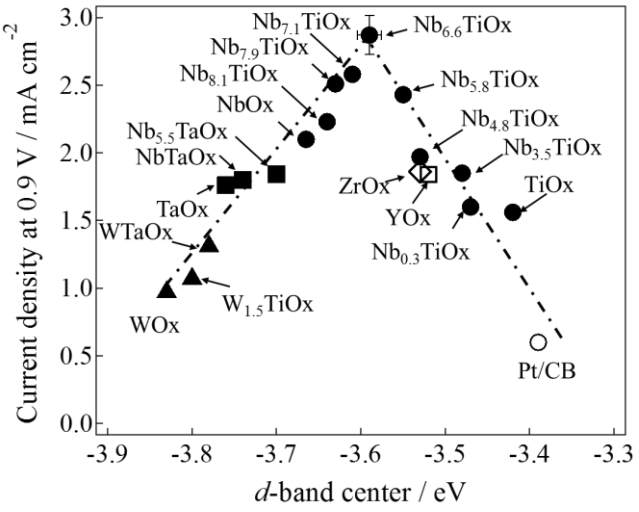



Fig. 1. Pt / $M_1M_2O_x$/CSCNT の *d*-バンドセンターと ORR における 0.9 V（*vs.* RHE）での電流密度との関係。

### 参考文献

(1) F. Ando, *et. al.*, *Electrochimica Acta*, **232**, 404 (2017), (2) F. Ando *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 2844 (2018), (3) V.R. Stamenkovic, *et. al.*, *Nature Matt.*, **6**, 241 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

# セッション8（学生講演）

2020年3月17日(火) 16:30 ～ 17:30 A1会場(燃料) (2311)

主催：燃料電池研究会

## [1A26(学生講演)] スズ酸化物モデル担体上白金の構造と酸素還元反応特性

○千田 祥大[1]、濱田 里久[2]、轟 直人[1]、和田山 智正[1]（1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 東北大学工学部材料科学総合学科）

16:30 ～ 16:45

## [1A27(学生講演)] タンタル酸化物ナノシートを利用したグラフェン担持 Ptカソード触媒の高耐久化

○鈴木 智博[1]、竹中 壮[1,2]（1. 同志社大学、2. 京大触媒電池）

16:45 ～ 17:00

## [1A28(学生講演)] 層状複水酸化物固体電解質のイオン伝導度に対する金属カチオン種の影響

○谷口 雄介[1]、山田 裕久[1]、森下 華寿美[1]、前田 和樹[2]、酒井 智香子[1]、片倉 勝己[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 共栄社化学(株)）

17:00 ～ 17:15

## [1A29(学生講演)] 無機固体酸 CHS-WSiAを適用したリン酸ドープ型中温無加湿 PEFCの挙動解析と特性評価

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

17:15 ～ 17:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1A26

## スズ酸化物モデル担体上白金の構造と酸素還元反応特性

○千田祥大，濱田里久，轟直人，和田山智正（東北大）

Micro-structures and Oxygen Reduction Reaction Properties for Pt-deposited Tin Oxide Model Supports

Yoshihiro Chida, Riku Hamada, Naoto Todoroki, and Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

### １．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒として、白金ナノ粒子を炭素担体上に担持した Pt/C 触媒が実用されている。しかし Pt/C 触媒は、PEFC 動作時の電位変動や低 pH 環境のため構造安定性の面で課題がある。最近、スズ酸化物が炭素に代わる高耐久担体材料として注目されている。[1] しかし、$Pt/SnO_2$ 触媒におけるスズ酸化物と Pt との界面のミクロ構造が及ぼす酸素還元反応(ORR)特性への影響については未解明な部分も多い。そこで本研究では、$Pt/SnO_x$ モデル触媒を気相法で作製し、その ORR 特性を検討した。

### ２．実験

超高真空(UHV;~$10^{-8}$Pa)中で表面清浄化した Pt(111)基板上に、堆積基板温度 100 ℃、約 $1.0\times10^{-1}$ Pa の $O_2$ 分圧下で Sn をその膜厚(*y*-nm)を制御してアークプラズマ堆積(APD)した。その後、大気曝露の影響を避けて電気化学測定環境に搬送し、基板表面を作用極として $N_2$ 脱気 0.1 M $HClO_4$ 中で 1.0 V(vs. RHE)に電位保持しながら 10 分間浸漬し堆積 Sn 層の酸化を行った。その上で基板を UHV 中に再搬送して、室温で Pt(膜厚;*z*-nm)を電子ビーム蒸着し、$Pt/SnO_x$ モデル触媒($Pt_{_znm}/SnO_{x_ynm}/Pt(111)$)とした。得られた $Pt/SnO_x$ について、上述の条件下でサイクリックボルタモグラム(CV)を、溶液を $O_2$ 飽和後にリニアスイープボルタモグラム(LSV)を取得した。ORR 活性は、LSV の 0.9 V(vs.RHE)における活性化支配電流密度($j_k$)から Koutecy-Levich 式を用いて評価した。この電気化学測定用モデル触媒とは別に、Pt とスズ酸化物界面ミクロ構造解析には、異なる面方位((110), (101), (111))をもつルチル型 $SnO_2$ 単結晶基板上に室温で 1.6 nm 厚の Pt を電子ビーム蒸着後、真空中で 200℃および 400℃で熱処理した試料($Pt/SnO_2$)を作製し、その断面構造の原子分解能像と Pt/Sn 組成比の深さ方向変化を STEM－EDS で評価した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に Pt(111)基板上に 2 nm 厚の Sn を APD した $SnO_{x_2.0nm}/Pt(111)$の XPS スペクトル($Sn3d_{5/2}$バンド)を $SnO_2$単結晶のそれと比較して示した。両者とも $Sn^{4+}$が主成分となっており、$SnO_{x_2.0nm}/Pt(111)$の APD_Sn 層は電気化学的酸化処理により 4 価の $SnO_2$ にまで酸化されることがわかる。Fig. 2 に、$SnO_{x_2.0nm}/Pt(111)$(紫)とその上に Pt を 1.6nm 蒸着した $Pt_{_1.6nm}/SnO_{x_2.0nm}/Pt(111)$(赤)の CV を Pt(111)(灰)と比較して示す。$Pt_{_1.6nm}/SnO_{x_2.0nm}/Pt(111)$の場合、とくに 0.6 ~ 1.0 V の $OH^-$吸・脱着領域が Pt(111)に比較して大きく変化しており、電気化学的酸化後の $SnO_x$ 層上の Pt は、その構造や電子状態が Pt(111)と比較して大きく変化していることがわかる。さらに、$Pt_{_1.6nm}/SnO_{x_2.0nm}/Pt(111)$の 0.9 V における ORR 活性は Pt(111)に比較して高かった。講演では異なる条件で作製した試料の電気化学特性評価と、$Pt/SnO_2$(110),(101),(111)試料の断面構造解析結果についても報告する。

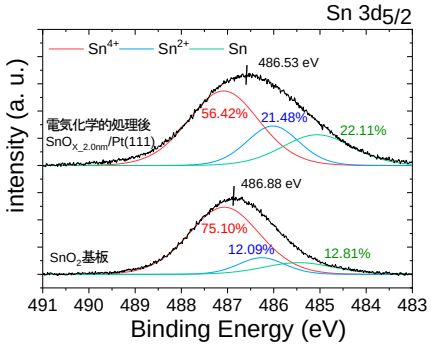



Fig. 1 $SnO_{x_2.0nm}/Pt(111)$と $SnO_2$ 基板の XPS スペクトル($Sn3d_{5/2}$)

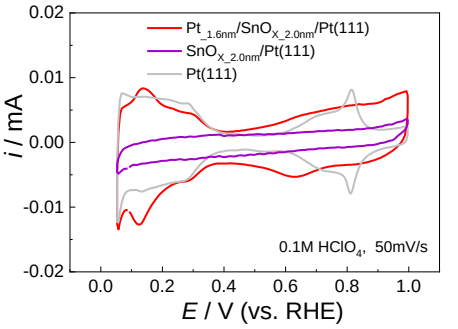



Fig. 2 $SnO_{x_2.0nm}/Pt(111)$と $Pt_{_1.6nm}/SnO_{x_2.0nm}/Pt(111)$の CV

### 参考文献

(1) K. Kakinuma *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, J3083 (2018).

### 謝辞

本研究は NEDO の委託により実施されました。
関係各位に感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A27

## タンタル酸化物ナノシートを利用したグラフェン担持 Pt カソード触媒の高耐久化

○鈴木　智博[1]，竹中　壮[1,2]（同志社大[1]，京大触媒電池[2]）

Improvement of the durability of graphene-supported Pt cathode catalysts using tantalum oxide nanosheets

Tomohiro Suzuki[1] and Sakae Takenaka[1,2] (Doshisha Univ.,[1] ESICB, Kyoto Univ.[2])

### １．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は NOx や CO 等の環境汚染物質を排出しない為，クリーンな発電装置であり，家庭用や自動車用に利用されている．現行の PEFC カソードで使用されているカーボン担持白金触媒（Pt/C）は強酸性，酸素雰囲気，正電位等の厳しい環境にさらされる為，Pt のシンタリングや溶解・再析出による白金粒子の粗大化に加え，担体であるカーボンの酸化劣化が進行する．そのため高耐久性を有する担体の開発が求められている．その一例として金属酸化物の利用が挙げられる．多くの金属酸化物は絶縁体であるため担体への応用は難しいが，Nb ドープ $SnO_2$ や Ta ドープ $TiO_2$ が担体へ応用されている[1,2]．これらに Pt を担持した触媒は高耐久性を有することが報告されている．

本研究では二次元構造体である金属酸化物ナノシートに着目した．酸化物ナノシートは厚さが数原子程度であるため，トンネル効果により電流が流れることに加え，高比表面積であるため，酸素欠陥を多く有していることが期待される．我々は既に酸化グラフェン（GO）を鋳型とした金属酸化物ナノシートの調製に成功しており，本研究では Pt と GO 界面にタンタル酸化物ナノシートを導入した．

### ２．実験

タンタル酸化物ナノシートは GO と $Ta(OC_4H_9)_5$ をオートクレーブに入れ，180℃に加熱することで調製した．Pt 粒子の担持では，エチレングリコールと塩化白金酸水溶液の混合溶液に GO とタンタル酸化物ナノシート複合体を加えて還流操作を行った．Pt 触媒の酸素還元活性は三電極式電気化学セルを用いた回転ディスク電極法により評価した．電解質として 0.1 M $HClO_4$ を用いた．

### ３．結果および考察

Fig. 1 は GO－タンタル酸化物複合体上に Pt を担持した試料（Pt/TaOx/GO）の TEM 像である．(a)から試料はシート構造であることがわかる．これは GO によるものである．GO 上にはタンタル酸化物あるいは Pt と思われる粒子状物質が確認できた．一方 GO 上にタンタル酸化物のみを担持した試料の TEM 像では酸化物粒子の存在は確認できなかった．また Pt/TaOx/GO の XRD より金属 Pt の存在を確認した．以上の結果より，Pt/TaOx/GO では GO 上に極めて薄いタンタル酸化物ナノシートが存在し，その表面に大きさ数 nm の Pt 粒子が担持されているといえる．

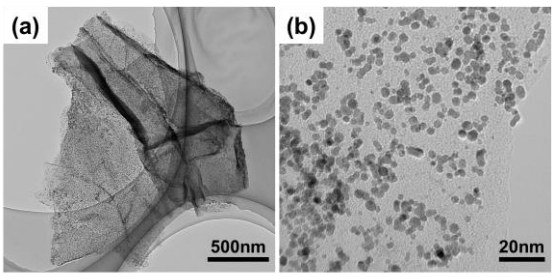



Fig.1 TEM images of Pt/TaOx/GO.

Fig. 2 には Pt/TaOx/GO と Pt/CB（TEC10E50E）上での酸素還元の分極曲線を示した．Pt/CB（350mA/mg-Pt@0.9V）に比べ活性は劣るものの，Pt/TaOx/GO は酸素還元活性を示した（230mA/mg-Pt@0.9V）．一方タンタル酸化物粒子に Pt を担持した試料は極めて触媒活性が低かった．ナノシート化したタンタル酸化物に Pt 粒子を担持することで Pt 触媒の活性が保持されたと考えている．

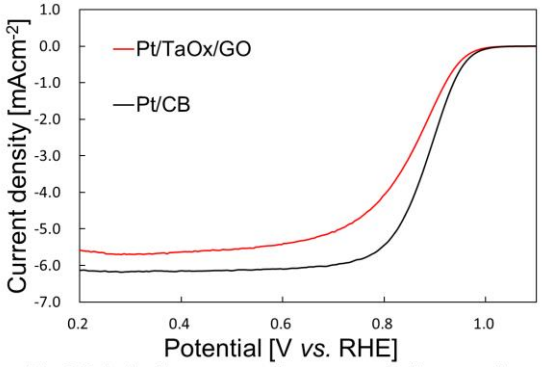



Fig.2 Polarization curves of oxygen reduction reaction over Pt/TaOx/GO and Pt/CB.

(1) C. Takei, R. Kobayashi, Y. Mizushita, Y. Hiramitsu, K. Kakinuma, M. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **165** F1300-F1311 (2018).
(2) M. T. Anwar, *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 30750-30759 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A28

## 層状複水酸化物固体電解質のイオン伝導度に対する金属カチオン種の影響

○谷口雄介[1]，山田裕久[1]，森下華寿美[1]，前田和樹[2]，酒井智香子[1]，片倉勝己[1]（奈良高専[1]，共栄社化学(株)[2]）

Effect of Trivalent Cation Element in layered double hydroxide for Ionic Conductivity
Yusuke Taniguchi[1], Hirohisa Yamada[1] Kasumi Mirishita[1], Itsuki Maeda[2], Chikako Sakai[1] and Katsumi Katakura[1]
(NIT, Nara College.[1], KYOEISHA CHEMICAL Co., LTD[2])

### 1. 目的

層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide : LDH)は組成式 $[ M^{2+}_{1-x} M^{3+}_{x} (OH)_2 ] [ A_{n-x}{}^{n-} \cdot yH_2O ]$ で示される不定比化合物である。特に、層間に $CO_3^{2-}$がインターカレートした $CO_3^{2-}$型 Mg - Al LDH について活発に研究が行われており、高い $OH^-$伝導性を示すことから AFC、金属空気二次電池用電解質材料として期待されている。しかしながら、LDH のイオン伝導度は、層間アニオンの種類、カチオン組成比、粒子形態に影響を受けることが報告されているが、イオン伝導メカニズムは未だ明確にはされていない。[1)-2)] これまでに、我々の研究室では種々の前駆体アニオン種をインターカラントとする一段階合成法として、脱炭酸-尿素法を開発し、そのイオン伝導度を評価してきた。その結果、$NO_3^-$型 Zn-Al LDH において約 20mScm$^{-1}$ もの非常に高い伝導度を示すことを報告している。そこで本研究では、3 価カチオン種として Al に加え Ga について脱炭酸-尿素法を用いて合成し、そのイオン伝導度を評価した。

### 2. 実験

各種 $NO_3^-$型 LDH は脱炭酸-均一沈殿法を用いて合成した。$M^{2+}(NO_3)_2$、$M^{3+}(NO_3)_3$、$NaNO_3$ および Urea を $[ M^{2+} + M^{3+} ] = 0.15$、$[ M^{2+} : M^{3+} : NO_3^- : Urea ] = 2 : 1 : x : 9$ になるように水溶液を調製した (x = 7, 10, 20, $M^{2+} = Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, $M^{3+} = Al^{3+}$, $Ga^{3+}$)。この溶液を油浴で、還流下、120 °C、850 rpm、24 時間 Ar 雰囲気で加熱した。得られた沈殿物を遠心分離後、超純水で洗浄し、75 °C で 24 時間乾燥させた。各種アニオンについて同様にして合成した。得られた沈殿物を遠心分離後、超純水で濾液のイオン伝導度が数十 μS cm$^{-1}$ になるまで十分に洗浄し、75 °C で 24 時間乾燥させた。合成した試料は XRD、ICP により同定および定量した。また、交流インピーダンス法を用いてイオン伝導度を測定した。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に脱炭酸-均一沈殿法を用いて作製した Co-Ga 系 LDH の XRD パターンを示す。すべての条件において、LDH 特有の(003)と(006)の倍角ピークがみられることから Co-Ga LDH の合成を確認した。一方、$NO_3^-/Ga^{3+}$ = 7 の条件では単相で炭酸型 LDH が生成したが、$NO_3^-/Ga^{3+}$ 比を上げることによって $NO_3^-$型の LDH の割合が増加し、$NO_3^-/Ga^{3+}$ = 20 条件下においてもっとも不純物の少ない $NO_3^-$型 LDH の合成に成功した。また、ICP 測定結果より、本合成法で合成した試料の $M^{2+}/M^{3+}$比は約 2 と一定であった。Fig. 2 に $NO_3^-$型各種 LDH の SEM 像を示す。Al 系では、$Co^{2+}$、$Ni^{2+}$ともに粒径が 2～3 μm 程度の六角板状の粒子が得られたが、$Ga^{3+}$系では粒子が粗大化した。各種 LDH のアレニウスプロットを Fig. 3 に示す。$NO_3^{-1}$型 LDH は 2 および 3 価金属種の影響は小さく、約 20 mS cm$^{-1}$ と非常に高いイオン伝導度を示した。また、Co-Ga 系では Al 系と比較してイオン伝導度の低下がみられたが、これは残存した $CO_3^{2-}$相によるものと考えられる。以上の結果より、$NO_3^-$型 LDH のイオン伝導度は金属種の影響が小さい可能性が示唆された。

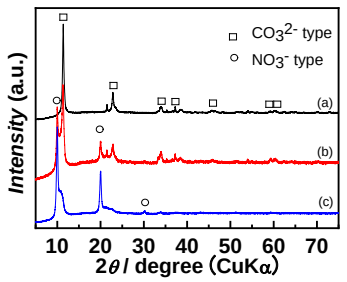



Fig. 1 XRD patterns of the obtained Co-Ga LDHs of (a) x = 7 (b) x = 10 (c) x = 20.

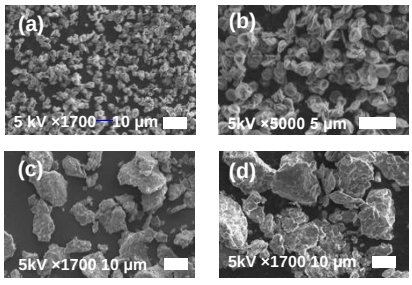



Fig. 2 SEM images of the obtained $NO_3^-$ type LDHs of (a) Ni-Al (b) Co-Al (c) Ni-Ga (d) Co-Ga.

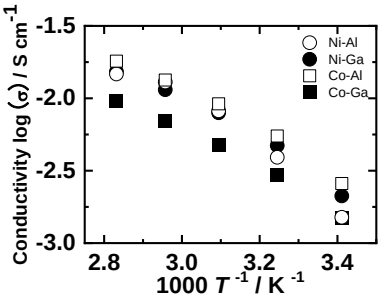



Fig. 3 ion conductivities on LDHs of under R.H. 80 %.

(1) Y. Furukawa, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M. Tsumisago, *Solid State Sci.* **192**(2011) 185-187.
(2) K.Miyazaki, Y. Asada, T.Fukutsuka, T. Abe, and L.A. Bendersky, *J. Mater. Chem. A* **1**(2013) 14569-14576

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1A29

## 無機固体酸 CHS-WSiA を適用したリン酸ドープ型中温無加湿 PEFC の挙動解析と特性評価

○前川啓一郎[1]，河村剛[1]，武藤浩行[1]，松田厚範[1]（豊橋技科大[1]）

Performance evaluation and analysis of the inorganic solid acid material (CHS-WSiA)-applied phosphoric acid-doped type medium temperature anhydrous fuel cell

Keiichiro Maegawa,[1] Go Kawamura,[1] Hiroyuki Muto,[1] and Atsunori Matsuda[2] (Toyohashi Univ. Tech.,[1])

### 1．目的

燃料電池車の水素ステーションの設備コストが問題視される中、バイオメタノール等からの改質燃料を用いることができる、中温無加湿固体高分子形燃料電池 (PEFC) が注目されている。性能向上に向け、当研究室では中温無加湿条件で高プロトン伝導性を持つ、硫酸水素セシウム - ケイタングステン酸複合体 (CHS-WSiA) を開発し、PBI 電解質へ添加することで発電性能向上を確認している[1]。本研究では更なる性能向上を目指し、電子・ガス・イオンが反応する電極三相界面にも着目した。円滑な反応機構形成のため、電極三相界面でもイオン伝導パスの確保が重要となる。従って、イオン伝導体を電解質と電極三相界面の両方に適応し評価を行った。また、電極界面においては電解質から浸出するリン酸によっても大きく影響を受けるため、CHS-WSiA を適用した際の、電極界面内におけるリン酸の挙動について経時変化も追跡した。

### 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 (CsHSO4: CHS) を出発物質とし、720 rpm, 1h の条件で遊星型ボールミルを用いて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 を全体の 20 wt%になるように PBI 溶液へ添加し、攪拌・超音波処理後、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。得られた膜は 5h の温水処理を行い、リン酸 (85%) に浸漬してリン酸をドープした (PADL: 8mol)。三相界面への適用では、CHS-WSiA を EtOH に分散させてサスペンジョンを調製した。サスペンジョンを Pt 触媒付の電極 (Pt: 0.5 mg $cm^{-2}$) 上に塗布・乾燥させ(CHS-WSiA: 1.3 mg $cm^{-2}$)、カソード側電極への適用を行った。得られた電極・電解質膜を用いて膜電極複合体 (MEA) を作製し、無加湿、150°C の条件下で性能を評価した。

### 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、別々に燃料電池セルに適用し評価を行った。なお、電極に適用する CHS-WSiA は最も高いプロトン伝導性を示す、混合比 80:20 のサンプルを適用し、電解質には、既報[1]に従い混合比 50:50 のサンプルを適用した。Fig.1 に、発電開始直後の試験結果を示す。CHS-WSiA を電解質に適用した CHS-WSiA/PBI では大幅に電力密度の向上を示したが、電極に適用した CHS-WSiA/PtC では確認されなかった。それぞれのサンプルで電流値を 0.2A $cm^{-2}$ に保ち、24 時間にわたって試験を行った結果を Fig.2 に示す。結果より、CHS-WSiA 適用前の Normal では、時間経過による出力低下が見られた。一方で、CHS-WSiA を適用したサンプルは安定した値を 24 時間に渡って示し、特に電極に適用した際には非常に高い安定性を示した。これらの原因を調査するため、過電圧の解析や交流インピーダンス解析を行った結果、CHS-WSiA の適用によってリン酸の電解質からの浸出および電極への浸入の特性に変化が現れたことが原因であると推察された。特に、電極に適用した際には、電極表面でリン酸が CHS-WSiA に吸着されることで、電極内部への過剰なリン酸浸入を防ぐとともに、吸着されたリン酸と CHS-WSiA が電解質/電極間でのイオン伝導を促進し、カソード反応における活性化過電圧を抑制することで性能向上に繋がったと考えられる。

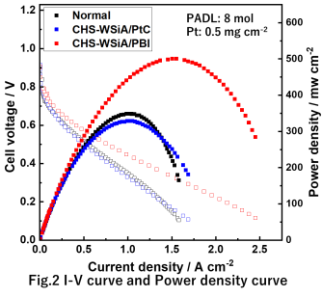


Fig.2 I-V curve and Power density curve

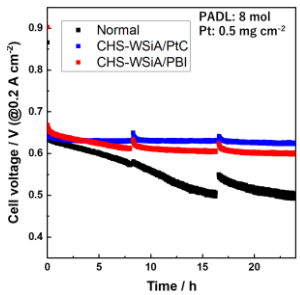


Fig.1 Maximum power density over time

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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2.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/学生講演）

2020年3月17日(火) 10:00 ～ 11:00 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

主催：分子機能電極研究会

[1B01(学生講演)] Pd電極によるキトサンゲルの電気化学的体積制御

○榎本 秀幸[1]、安井 孝志[1]、高田 主岳[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

10:00 ～ 10:15

[1B02(学生講演)] ボロンドープダイヤモンド電極を用いためっき浴中の有機添加剤の分析に関する研究

○大貫 孝浩[1]、吉原 佐知雄[1] （1. 宇都宮大学）

10:15 ～ 10:30

[1B03(一般講演)] θ型キャピラリを用いたナノ白金/SICMデュアルプローブによる距離制御 SECM測定

○山田 弘[1]、南 駿[1]、安永 健治[1]、山中 信敬[1] （1. 防衛大学校）

10:30 ～ 10:45

[1B04(一般講演)] ラット好塩基球様 RBL-2H3から遊離されたヒスタミンの電気化学モニタリング

○小森 喜久夫[1,2]、小松 唯人[2]、酒井 康行[2] （1. 近畿大学、2. 東京大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1B01

## Pd 電極によるキトサンゲルの電気化学的体積制御

○榎本秀幸[1]，安井孝志[1]，高田主岳[1]（名工大院[1]）

Electrochemical Control of Chitosan Gel Volume Using Pd Electrode
Hideyuki Enomoto,[1] Takashi Yasui,[1] and Kazutake Takada[1] (Nagoya Inst. Tech.[1])

### 1．目的

本研究室ではポリアクリル酸ゲルを用いたアクチュエータなどの電気化学デバイスの開発を行ってきている．しかしゲルのモノマーであるアクリル酸は有害であり、生体への応用が難しい．そこで甲殻類由来の多糖であり、生体適合性が高いキトサンに着目した．キトサンはアミノ基を有するため、それを利用して架橋することでゲル化が可能である．このゲルは、低 pH ではアミノ基がプロトン化され正電荷を持ち、親水性が増加するため膨潤する．一方、高 pH では脱プロトン化により電荷を失い、親水性が低下するため収縮する．したがって、pH によりこのゲルの体積が制御可能であり、電気化学的に pH を制御することで、ゲルの体積変化を制御可能と考えられる．これに基づき本研究では、キトサンゲルの体積変化を電気化学的に制御し、更にアクチュエータや薬物放出制御などへの応用を目指している．今回は Pd 電極の水素吸放出によって pH を制御し、ゲル体積制御を行った．

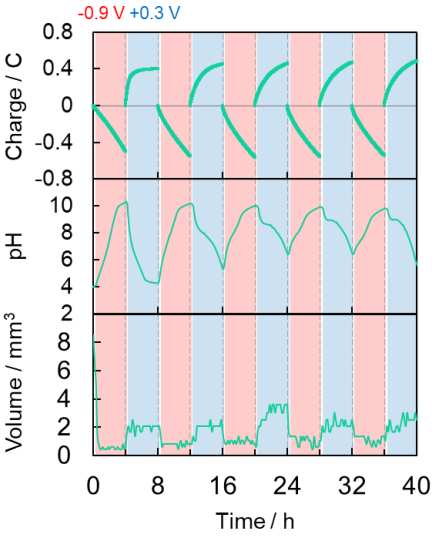



Fig. 1　ゲル体積の電気化学的制御時の電気量、pH およびゲル体積の経時変化

### 2．実験

*キトサンゲルの合成* 59 mM キトサン、5.9 mM コハク酸および 25 mM 塩酸を含むプレゲル水溶液を調製した．5 mL のプレゲル水溶液を常圧下で 40 から 80 ℃まで 60 分毎に昇温し、更に乾燥するまで 80 ℃で加熱した．その後、0.1 MPa 減圧し、80 ℃で 3 時間加熱した．得られたゲルを純水に 4 日間以上浸漬させて未反応物を除去した．これを約 2×2 $mm^2$ にカットし、2 μM ブロモクレゾールグリーン(BCG)を含む 0.1 mM $HClO_4$ 水溶液に 2 時間浸漬した．

*ゲル体積の電気化学的制御* Pd 板(30×5 $mm^2$)をアルミナ懸濁液(粒径 0.05 μm)で研磨し、超純水中で超音波洗浄(5 min)した．その後、両面をプラズマエッチング(7 mA, 5 min)し、ニトフロンテープで片面当たり 20×5 $mm^2$ に面積規制した．10 mM $H_2SO_4$ 水溶液中において Pd 板に+0.3 V vs. Ag/AgCl を少なくとも 1.5 時間印加し、水素を放出させた．その後、100 mV $s^{-1}$ のサイクリックボルタモグラムから電極の清浄さを確認し、再び+0.3 V を印加して水素を放出させた．その電極を用いて 2 μM BCG を含む 0.1 mM $HClO_4$ 水溶液中(7 mL)で-0.9 V を印加して水素を吸蔵させ、その後+0.3 V を印加して水素を放出させて、溶液の pH を変化させた．キトサンゲルは 2.8×2.8×1.1 $mm^3$ のものを用いた．ゲルの体積は 1 分毎に撮影した写真を基に評価した．

### 3．結果および考察

Pd 電極を用いた 0.1 mM $HClO_4$ 水溶液の pH 制御において、-0.9 V 印加時(水素吸蔵)では pH は 10 まで増加し、+0.3 V 印加時(水素放出)では pH は 4 まで低下した．キトサンゲルは pH 4 以下で膨潤し、pH 6 以上で収縮するため、この結果は Pd 電極を用いてキトサンゲルの体積制御が可能であることを示す．2 μM BCG を含む 0.1 mM $HClO_4$ 水溶液中において-0.9 および+0.3 V を交互に印加した際の電気量、pH およびゲル体積の経時変化を Fig. 1 に示す．+0.3 V 印加時における最低の pH は+0.3 V を印加する毎に増加した(pH 4.0 → 6.4)．これらに対応している電気量は増加している(0.40 C → 0.49 C)ため、水素の放出以外の酸化反応が関与していると考えられる．-0.9 および+0.3 V 印加時の両方において電気量に対するプロトン濃度の変化効率は同程度(最大 38 %)であった．効率が低いのは、生じたプロトンや水酸化物イオンの流出等に起因すると考えられる．-0.9 および+0.3 V 印加時の両方において、電極反応によるプロトン濃度変化効率はサイクルを繰り返すにしたがって単調に低下した(38 % → 8 %)が、詳細は不明である．

キトサンゲルは、-0.9 および+0.3 V を交互に印加した際、収縮(2.4 倍)および膨潤(2.8 倍)を繰り返した．以上の結果より、Pd 電極によりキトサンゲル体積の制御が可能であることが示された．これにより本系はアクチュエータや薬物放出制御などへの応用が可能と期待される．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B02

## ボロンドープダイヤモンド電極を用いためっき浴中の有機添加剤の分析に関する研究

○大貫孝浩[1]，吉原佐知雄[1]，（宇都宮大院工[1]）

Study on the Analysis of Organic the Additives in Plating Bath using Boron-doped Diamond Electrode
Takahiro Onuki,[1] Sachio Yoshihara,[1] (Graduate School.of Eng,Utsunomiya Univ.[1])

### 1．目的

ボロンドープダイヤモンド(BDD)とは、本来絶縁体であるダイヤモンドにホウ素を添加することで導電性が付与された電極材料である。この BDD は高い硬度、耐腐食性、耐溶液性などダイヤモンドの特性を備えており、広い電位窓、低いバックグラウンド電流など固有の電気化学特性も有している[1]。これらの特性を生かすことによって、従来の電極では解析が不可能だった新規物質の解析を行うことができる。本研究では、ピロリン酸銅めっき浴にクアドロール($C_{10}H_{24}N_2O_4$)を添加しものを広い電位窓と低いバックグラウンド電流を有する BDD 電極によって電気化学測定し、浴中のクアドロールの定量を行った。

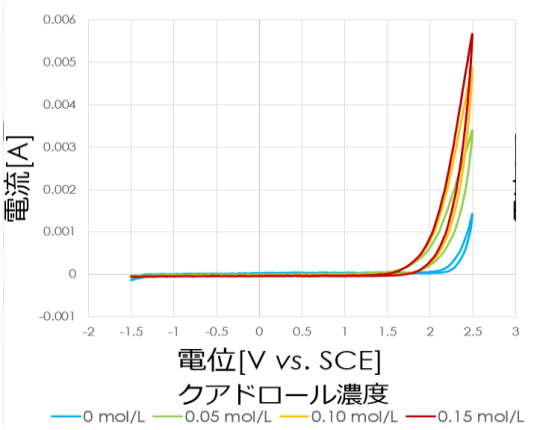



Fig. BDD 電極での CV 測定結果

### 2．実験

**・BDD の作製**

前処理として Si(111)基板に対し，マイクロ波プラズマ CVD 装置(ASTEX 社製，AX5000)を用いてマイクロ波プラズマ CVD 法で 24 時間の成膜を行い、BDD を作製した。成膜後，デジタルマイクロスコープ(キーエンス社製)による表面観察を行った。

**・BDD 電極の作製**

成膜した BDD をダイヤモンドカッターで 2×1 $cm^2$にカットし、電極面積が 0.28 $cm^2$になるように穴をあけたマスキングテープでマスキングをして金ペースト(徳力化学研究所製，8560-1A)で銅線を張り付けた。金ペーストが乾いた後、エポキシ樹脂(セメダイン製)で電極となる部分以外を固定した。

**・電気化学測定**

サイクリックボルタンメトリー(CV)測定の条件として、参照極に飽和カロメル電極(SCE)、対極に白金メッシュ、また BDD 電極との比較として白金メッシュを用い、実験には電気化学測定システム HZ-5000 を使用した。走査範囲は、-1.5~2.5 V vs SCE で走査速度は、50 mV/s とした。

電解液は、ピロリン酸カリウム 0.944 mol/L，ピロリン酸銅 0.213 mol/L のピロリン酸銅浴にクアドロールを 0.05 mol/L，0.10 mol/L，0.15 mol/L を添加したものと Blank(クアドロールの添加なし)を窒素ガスにて 20 分間脱気したものを利用した。また、ピロリン酸銅とクアドロールの関係を見るため、ピロリン酸イオンとクアドロールの濃度は、そのままにピロリン酸銅を加えない電解液の CV 測定も同様の条件で行った。

### 3．結果および考察

電気化学測定の結果から BDD 電極は、白金メッシュ電極と比較してクアドロールの添加による変化を鋭敏にとらえており、添加量が 0、0.05、0.10、0.15 mol/L 増加すると最大電位 2.5 V vs SCE での酸化電流の値が 1.3、3.3、4.8、5.6 mA に上昇している。また、ピロリン酸銅なしの電解液での CV 測定では、クアドロールの有無は明確に区別できたが、前述のような添加量ごとの変化は観測できなかった。BDD 電極はピロリン酸銅存在下のクアドロールを定量することができた。確認できた酸化電流の増加は、クアドロール自体の酸化電流もしくは、クアドロールによる酸素発生の促進であると考えられる。

(1) 瀬高 信雄 , 難波 義捷,松永 正久, 若槻 雅男, *編集:「人造ダイヤモンド技術ハンドブック」. サイエンスフォーラム* pp.13 (1989).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B03

## θ型キャピラリを用いたナノ白金/SICM デュアルプローブによる距離制御 SECM 測定

○山田　弘，南　俊，安永 健治，山中 信敬（防衛大）

Constant-Distance SECM measurement with a SICM/Pt Dual Probe
Hiroshi Yamada, Shun Minami, Kenji Yasunaga, Nobutaka Yamanaka (National Defense Academy)

### １．目的

走査電気化学顕微鏡(SECM)において，シアフォースやイオンコンダクタンスを利用することによりプローブ試料間距離のナノメートルオーダーの制御が可能となってきており，SECM の解像度向上のため，微細な電極を再現性良く，簡便に作成する必要性に迫られている．また，細胞の呼吸活性や呼吸やイオンチャネル活動を評価するためには，細胞近傍のイオン流束や酸素流束のイメージングが必要である．このためには，ナノメートルオーダーの白金電極あるいはイオン選択性電極を試料表面の距離を一定に保って走査する必要がある．ポリジメチルシロキサン(PDMS)を石英キャピラリ先端につめて熱分解・カーボンを析出させた電極に白金メッキを行うと先端内部に白金が析出し，シール部の極めて小さいナノ白金ディスク電極が作製できることを報告した．今回はこの作製法で，θ型ガラス管を用い，一方のバレルを距離制御のためのイオンコンダクタンス用，他方を白金ナノ電極としたデュアルプローブを作成し，距離制御 SECM として機能することを確かめた．

### ２．実験

外形 1.2 ㎜の θ 型石英管(QT120-90-7.5, Sutter 社)をプーラー(P-2000, Sutter 社)により先端外径が約 200 nm となるキャピラリを作成した．硬化前のポリジメチルシロキサン(PDMS)(シルガード 184)をキャピラリ先端の片側バレルのみに少量吸引した後，キャピラリを石英管に挿入し，キャピラリ内に水素を流した．キャピラリ外側を減圧し，30℃/min の昇温速度で 900℃まで加熱し，片側バレルの先端に PDMS 熱分解生成物(p-PDMS)が詰まった微小キャピラリを得た．片側バレルのみにブタンガスを導入し，石英管内を水素で満たしたのち，ガスバーナーで先端部分を加熱し，炭素を析出させた．この電極を 25.0 mM $H_2PtCl_6$/0.1 M HCl 溶液内で白金メッキした．SICM 側のバレルには 0.14 M NaCl 水溶液を入れた後，Ag/AgCl 電極を挿入し，SICM 電極とした．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．Pt くし型電極(バンド幅 3 μm, 間隔 3 μm, 膜厚 100 nm)(012263, BAS 社)を開路電位とし，この表面を 1.0 mM $FA^+$水溶液中で SICM 側の電流減少が一定となるよう走査し，形状・SECM イメージを得た．電極先端は走査電子顕微鏡(SEM) (JCM-6000,日本電子社)で観察した．

### ３．結果および考察

θ型デュアルプローブの SEM 像を Fig. 1 に示す．ガラス部分が薄く加速電圧が大きいので，内部に析出した白金が透けて見えており，明るい部分が白金である．上側のカーボン電極側先端内部のみに析出していること，プローブ全体径は約 200 nm であることがわかる．1.0 mM $FA^+$溶液中で測定したナノ白金電極側(上)および SICM 側(下)の CV を Fig. 2 に示す．白金を析出させることにより，還元側では，酸素還元による電流が観測された．このデュアルプローブを用い，SICM 側の電流減少が 3%となるよう走査して得られた，くし型電極の一部の形状 (上)・SECM (下) イメージを Fig. 3 に示す．形状イメージでは Pt 部分がガラス部より 70 nm 程度低く観測された．これは，ガラス表面と Pt 表面との表面電荷の違いに起因すると考えられる．Pt 部分では，正のフィードバックにより電流が大きく観測され，Pt 部分とガラス部分の電気化学的特性の違いを明確に観測できた．

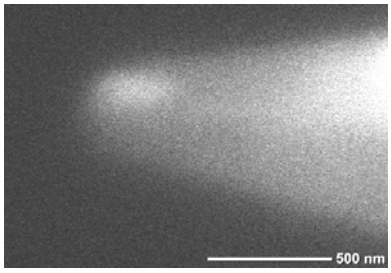



Fig. 1 SEM image of a Pt-plated p-PDMS carbon dual probe.

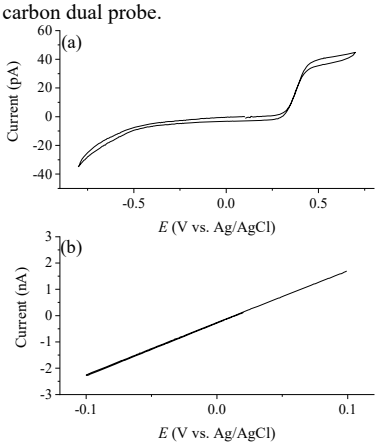



Fig. 2 Cyclic voltammograms of a Pt-plated p-PDMS carbon (a) and SICM electrodes in a 1.0 mM $FA^+$/0.14 M NaCl solution.

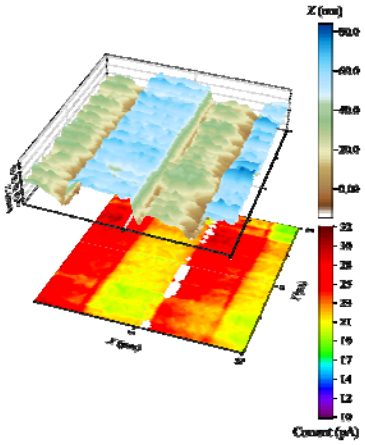


Fig. 3 Topographic and SECM images (10×10 μm$^2$) of a Pt band array electrode. $E_{tip,Pt}$ =0.5 V, $E_{tip,SICM}$ =0.15 V, $E_{substrate}$ =open circuit.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B04

## ラット好塩基球様 RBL-2H3 から遊離されたヒスタミンの電気化学モニタリング

○小森喜久夫[1,2]，小松唯人[2]，酒井康行[2]（近大工[1]，東大院工[2]）

Electrochemical Monitoring of Histamine Release from Rat Basophilic Leukemia Cell Line RBL-2H3
K. Komori,[1,2] Y. Komatsu,[1] and Y. Sakai[2] (Kindai Univ.,[1] Univ. Tokyo[2])

### １．目的

ヒスタミンは、生理活性物質の一つであり、生体内では肥満細胞や好塩基球内に貯留されている。それら細胞がアレルゲンによって活性化されると、ヒスタミンなどの炎症メディエータが脱顆粒現象により遊離され、その結果、アレルギー症状を誘発する。しかしながら、この脱顆粒反応機構は未だ不明確なことが多く、その理解のためには、細胞応答の時空間的解析手法の確立が必要とされている。

我々は以前より、化学種との電子移動反応が早いとされるグラフェンエッジを露出したカップ積層型カーボンナノファイバー（CSCNF）を電極材料として、その表面にヒスタミン脱水素酵素（HmDH）を修飾した直接型電気化学ヒスタミンセンサの開発を検討してきている。今回、IgE 抗体非依存型および依存型のアレルゲンでラット好塩基球様細胞株 RBL-2H3 を活性化させたときの脱顆粒現象の経時変化を、脱顆粒により遊離されるヒスタミンを指標として、HmDH 修飾 CSCNF 電極でモニタリングできることを明らかにした。

### ２．実験

CSCNFs をグラッシーカーボン（GC）電極に被覆し、その表面に HmDH を Nafion で包括固定化することで電極を作製した。作製した電極を、ポリスチレン製培養皿で接着培養させた RBL–2H3 細胞表面近傍に設置し、ハンクス平衡塩溶液中で+0.5 V を印加した。バックグランド電流が安定した後、IgE 非依存型アレルゲンとして化学物質 A23187 を RBL-2H3 に、または IgE 依存型アレルゲンとして DNP-BSA を抗 DNP-IgE 抗体で感作させた RBL-2H3 に暴露し、電流変化を計測した。参照電極には Ag/AgCl 電極を，対極には白金線を用いた。

### ３．結果および考察

まず、RBL-2H3 または抗 DNP-IgE 抗体で感作させた RBL-2H3 を高密度に接着させた培養皿に、A23187 または DNP-BSA をそれぞれ添加してから 30 分後のハンクス平衡緩衝液を回収し、そこに含まれるヒスタミン量を、市販の分光法に基づくヒスタミン計測キットで調べた。その結果、A23187 は 1.0 $\mu$g mL$^{-1}$、DNP-BSA は 3.0 $\mu$g mL$^{-1}$ のとき、細胞 1 個あたりのヒスタミン放出量が多くなることが分かった。

次に、先に検討した濃度の A23187 や DNP-BSA での刺激後に RBL-2H3 から遊離されるヒスタミンを、HmDH 修飾 CSCNF 電極で直接計測できるか調べた。A23187 を添加したところ、約２分後から明らかに電流値が増大し、15 分後には一定になった（右図）。また、抗 DNP-IgE 抗体で感作させた RBL-2H3 に DNP-BSA を添加したところ、同様に電流値が増大し、一定となった。一方、感作させていない細胞では、電流値は増大しなかった。一定になった電流値から、細胞 1 個あたりの遊離ヒスタミン量を算出したところ、市販されている比色法のヒスタミン計測キットとほぼ同様の値を示した。このことから、ここで得られた電流値はヒスタミンに基づくものであり、RBL-2H3 の脱顆粒現象を HmDH 修飾 CSCNF 電極で直接モニタリングできることが明らかになった。

以上より、本研究で開発した電極を細胞培養デバイスに組み込めば、肥満細胞や好塩基球の脱顆粒現象、およびそれに基づくアレルギー反応の速度論的解明や理解につながるものと期待される。

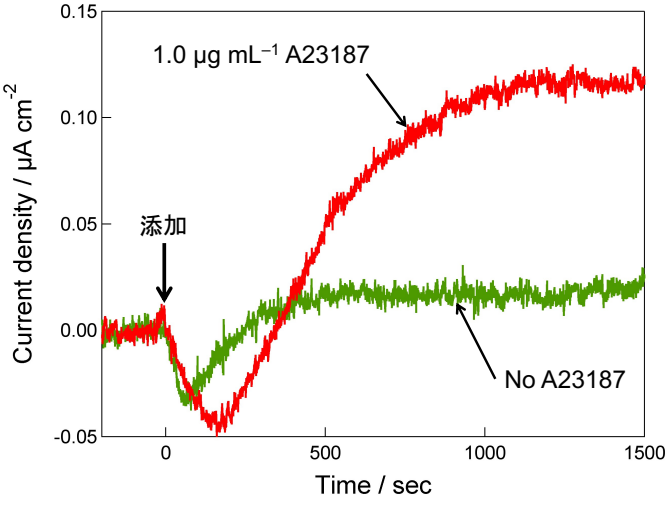



図　A23187をRBL-2H3に暴露したときの電流値変化

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2.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（学生講演）

2020年3月17日(火) 11:00 ～ 12:00 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

主催：分子機能電極研究会

[1B05(学生講演)] 金属有機構造体薄膜の電解析出を利用したコバルトドープ酸化亜鉛薄膜の作製

○中村 天彰[1]、工藤 華[1]、津田 勇希[1]、吉田 司[1] （1. 山形大学）

11:00 ～ 11:15

[1B06(学生講演)] 溶液中とヒドロゲル中におけるビオロゲンの表面増強 Raman散乱分光測定とキャラクタリゼーション

○王 博[1]、daFonseca Bruno[2]、Brolo Alexandre[2]、相樂 隆正[1] （1. 長崎大院工、2. ビクトリア大学）

11:15 ～ 11:30

[1B07(学生講演)] バーネサイト型層状二酸化マンガンの酸素欠陥操作による酸素/塩素発生選択性の制御

○村上 愛[1]、岡田 拓弥[1]、清水 智仁[1]、阿部 光[2]、若林 徹[2]、中山 雅晴[1,3] （1. 山口大院創成科学、2. ナカボーテック、3. ブルーエナジーセンター）

11:30 ～ 11:45

[1B08(学生講演)] スピネル型電極触媒の酸素生成反応活性と in situ XASによる構造評価

○小手川 福笑[1]、桑 雅子[1]、原田 雅史[1] （1. 奈良女子大学　生活環境学部）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1B05

## 金属有機構造体薄膜の電解析出を利用したコバルトドープ酸化亜鉛薄膜の作製

○中村天彰，工藤　華，津田勇希，吉田　司（山形大学）

Electrodeposition of Zn-Co-Terephthalate MOF and its conversion to Co-doped ZnO thin films

Tensho Nakamura, Hana Kudo, Yuki Tsuda, and Tsukasa Yoshida (Yamagata University)

### １．目的

エネルギーの持続可能性と安定供給は、我々が 22 世紀を迎えるうえで、解決すべき重要な課題である．再生可能エネルギーが安価となった一方、これを貯蔵可能な化学燃料に変換するために、白金等の貴金属に依存しない安価な電極触媒の開発が急務となっている．我々は、マイクロ波水熱反応によって、酸化亜鉛ナノ微粒子にコバルトを微量ドープすると、$Co_3O_4$ よりも優れた水酸化触媒活性を示すことを見出した[1]．しかし、微粒子ペーストの塗布による電極は膜強度が低く、ガス発生によって剥離する問題があった．

本研究では、自己組織的電析による層状構造の亜鉛-テレフタル酸金属有機構造体(Zinc-Terephthalate Metal Organic Frameworks, Zn-TPA MOF)の製膜手法[2]を応用し、MOF 構造中亜鉛の一部をコバルトに置換することで両者の複合膜が得られると期待し、その熱分解によってコバルトドープ酸化亜鉛薄膜を得ることを試みた．

### ２．実験

Zn-TPA MOF 薄膜電析浴となる 5.0 mM $ZnCl_2$, 0.05 M KCl, 200 μM TPA 酸素飽和水溶液（70℃）に、$CoCl_2$ を 0-25 mM 添加し、コバルト濃度による影響を調べた．また TPA の添加の有無による影響も調べた．回転電極（500 rpm）に取り付けた FTO ガラスを作用極、白金線を対極とし、-1.0 V vs. Ag/AgCl、30 分の定電位電解により薄膜を得た．得られた膜を大気下、450℃、1 時間アニールした．

### ３．結果および考察

コバルトの添加の有無によらず、白色の薄膜が得られたが、コバルト濃度 25 mM では電解電流値が大幅に増大すると共に黒色薄膜となり金属コバルトが優先析出した．薄膜の XRD パターンは $2\theta$ = 6.12, 12.30° (Cu Kα)に強い回折ピークを示し、コバルトを添加しても先行研究で明らかとなった $Zn_3(OH)_4(TPA)\cdot 6H_2O$ 組成の層状構造 MOF と同様の薄膜となることが分かった．これらの薄膜をアニールするとウルツ鉱型酸化亜鉛の回折ピークが表れたことから、MOF 構造中のテレフタル酸が焼失し、酸化亜鉛することが確認された．

アニール後の薄膜の吸収スペクトルはコバルト添加によって大きく異なった(Fig. 1)．コバルトを添加しない薄膜は、酸化亜鉛のバンドギャップ吸収に基づく 390 nm からの吸収を示すのに対し、コバルト添加量の増大に連れてバンド吸収端が長波長側にシフトする共に 560, 610, 650 nm に酸化亜鉛にドープされたコバルト(II)の d-d 遷移に由来する特徴的な 3 つの吸収ピークが現れ、膜は緑色を呈した．しかしコバルト濃度 10 mM 以上ではこの吸収ピークは不明瞭になり、膜は茶色になった．すなわち、コバルト濃度 5 mM 程度までは膜中にコバルトが導入され、アニールによってコバルトがドープされた酸化亜鉛へと変化するが、より高濃度ではコバルトが水酸化物として分相し、アニールによって酸化コバルトへと変化したものと思われる．

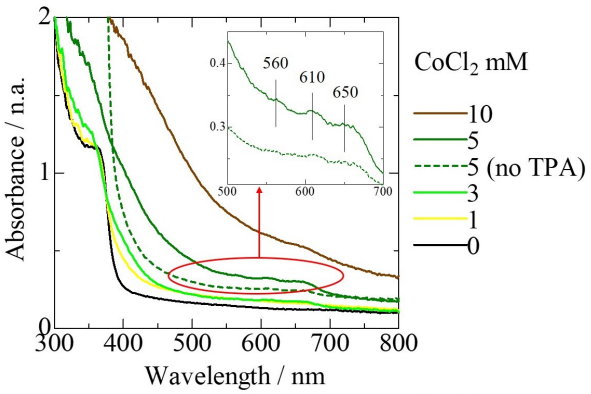



Fig. 1. Absorption spectra of the annealed Zn-Co-TPA MOF film at 450°C for 1hour, under air, and annealed ZnO film with no TPA.

比較のため、TPA を添加しない条件、すなわち結晶性 ZnO が電析される浴中へも $CoCl_2$ を添加したところ、概ねコバルト濃度 5 mM までは白色の結晶性 ZnO 薄膜となり、それ以上では金属コバルトと思われる黒色の析出物が確認された．コバルト 5 mM では、酸化亜鉛の他に水酸化コバルトの XRD ピークも現れ、これをアニールするとコバルト由来の回折ピークが消失し、吸収端の長波長シフトと可視域の吸収ピークも若干現れる(Fig. 1)．しかし MOF 中にコバルトを導入した場合に比較して明らかにその程度は小さく、主としてコバルト酸化物として分相し、ドープされていないと判断された．構造的柔軟性の高い MOF を前駆体として薄膜を得る戦略によって、溶解度が大きく異なる亜鉛とコバルトを共存させることが可能となり、コバルトドープ酸化亜鉛が得られたものと考えている．

(1) N. Nishiumi, H. Sun, H. Shiroishi, Y. Matsushima, P. Stadler and T. Yoshida, *ECS Trans.*, **88**(1), 259 (2018).
(2) T. Nakamura, S. Ueda, K. Uda, Y. Tsuda, Y. Hirai, H. Sun and T. Yoshida, *ECS Trans.*, **88**(1), 343 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B06

## 溶液中とヒドロゲル中におけるビオロゲンの表面増強 Raman 散乱分光測定とキャラクタリゼーション

○王 博(D2)[1], daFonseca Bruno[2], Brolo Alexander[2], 相樂 隆正[1]（長崎大院工[1], ビクトリア大学[2]）

Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Characterization of Viologen in Solution and in Incorporated Hydrogel

Bo Wang[1], Bruno daFonseca[2], Alexander Brolo[2], Takamasa Sagara[1] (Nagasaki Univ.,[1] Victoria Univ.[2])

### １．目的

我々は、α-ポリ(*L*-リジン) (PLL)の側鎖ε-アミノ基にアミド結合を介してカルボン酸ビオロゲン（BCV）をペンダントして得たポリマー（PLLV）を、グルタルアルデヒドで架橋したヒドロゲル（**Fig. 1**、**PLLV gel**）を合成した。PLLV gel は、水中浮遊状態で、ビオロゲンジカチオン $V^{2+}$をラジカルモノカチオン $V^{\bullet+}$へ一電子還元することによって、100 秒で 93 %、最大で 97 %の体積収縮を示した[1]。還元によるビオロゲンサイトからの対アニオンの解離と脱水和、$V^{\bullet+}$のラジカルカチオン環の二量化、浸透圧差が相乗的に駆動したものと理解できる。しかし、このヒドロゲルの再酸化膨張は遅い。高速化のためには、酸化還元している領域を分光電気化学的に構成要素レベルで分析し、伸縮機構を明らかにすることが基礎になる。

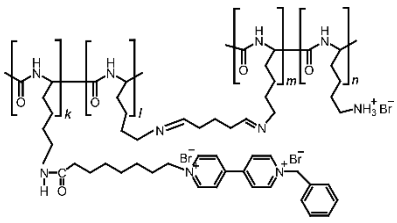


Fig. 1. Molecular structure of PLLV gel.

この目的のため、大量に水が共存する環境でも解剖学的に振動スペクトルを高感度かつ高速に得る唯一の手段である表面増強ラマン散乱（SERS）分光測定を、電位制御下で *in situ* に行った。

### ２．実験

PLLV gel には、ビオロゲンのペンダント率（**Fig. 1** の $\xi = k/(k+l+m+n)$）$\xi = 0.4$ の試料を用いた。0.1 M KCl 中で ORC 処理して得た粗い Au 電極（凹凸は高々1 μm）を得た。粗い Au 電極とガラスセル内面との間に挟み込んだ PLLV gel に 785nm のレーザー光を照射した。SERS 測定は対象電位で 5 分以上保持してから行った。支持電解質は 50 mM リン酸緩衝液（pH 7.0）を用いた。参照極には Ag/AgCl(1 M KCl)、対極には Au コイルを用いた。

### ３．結果および考察

サイクリックボルタモグラム（CV）から求めた PLLV gel 中の $V^{\bullet+}/V^{2+}$対の中点電位 $E_m$ は、ゲル合成時の前駆体ビオロゲン (BCV) 水溶液の平滑 Au での値よりも 120 mV 以上 positive であり、$V^{\bullet+}$の相対的な安定化が、$V^{\bullet+}$ダイマーの生成またはゲル内環境によって起こっている。ORC-Au に電極を代えると $E_m$ はわずかながら negative にシフトした。荒らした Au 表面により高密度に吸着したアニオンと $V^{\bullet+}$の相互作用が、平滑な Au での相互作用より親和的であると推定できる。

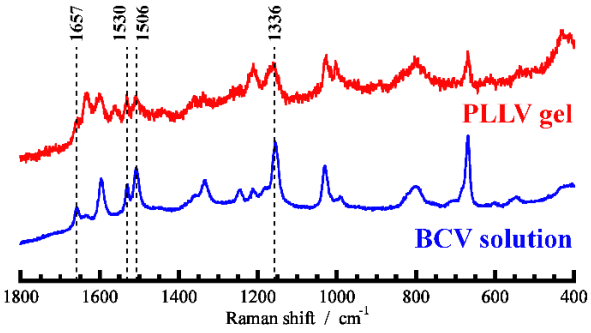



Fig. 2. SERS spectra of PLLV gel and precursor viologen (BCV) solution on a roughened Au electrode (0.02 $cm^2$) at -700 mV in a 50 mM phosphate buffer (pH 7.0).

**Fig. 2** の SERS スペクトルから、gel と BCV 水溶液とで、ビオロゲンに由来するバンド位置はほぼ同じであったが、相対強度は異なった。1506 $cm^{-1}$ の $V^{\bullet+}$ダイマーバンド[2]は、gel では電位を $E_m$ から negative にするにつれて強くなったが、BCV 水溶液では反対に弱くなった。また、ビオロゲンが二段目の還元を起こす電位では、BCV 水溶液では消失したダイマーバンドが gel では残った。これらから、gel では表面から内部へ還元が進み、gel 内部の $V^{\bullet+}$ダーマーの一部は二段目の還元電位近くでも安定に存在することがわかった。

BCV 水溶液の SERS スペクトルに pH 依存性はなかったが、gel では $V^{\bullet+}$の相対強度が pH 11 では増大し、バンド位置もシフトした。pH 11 ではε-アミノ基が-$NH_2$型になって PLL の構造を変えたと推定できる。また、KBr 水溶液中の SERS スペクトルは PBS 中のよりも $V^{\bullet+}$の相対強度が弱かった。gel が接する電極表面への $Br^-$の特異吸着が原因であると推定できる。

**４．参考文献**：(1) [1] B. Wang, H. Tahara, T. Sagara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 36415. [2] T. Lu, T. Cotton, *J. Phy. Chem.*, **1987**, *91*, 5978.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B07

## バーネサイト型層状二酸化マンガンの酸素欠陥操作による酸素/塩素発生選択性の制御

○村上　愛[1]，岡田拓弥[1]，清水智仁[1]，阿部　光[2]，若林　徹[2]，中山雅晴[1,3]
（山口大院創成科学[1]，ナカボーテック[2]，ブルーエナジーセンター[3]）

Control of Oxygen/Chlorine Evolution Selectivity by Tuning Oxygen Vacancy in Birnessite-Type Layered Manganese Dioxide

Ai Murakami,[1] Takuya Okada,[1] Tomohito Shimizu,[1] Hikaru Abe,[2] Toru Wakabayashi,[2] and Masaharu Nakayama[1,3]
(Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.,[1] Nakabohtec,[2] Blue Energy Center[3])

### 1．目的

食塩電解においてカソードで発生する水素は，最近，エネルギーキャリアとしての重要性が高まっている。アノードで発生する塩素もまた重要な工業製品であるが，毒性・腐食性を有するため，水素製造を目的とした海水電解では，無害な酸素を生成するプロセスの方が好ましい。しかし，4電子・4プロトン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)よりも速度論的にはるかに不利であり，従来の工業用貴金属アノード($IrO_2$，$RuO_2$)では $Cl^-$存在下で選択的 OER を達成することは困難である。今回，OER にも CER にも不活性な層状 $MnO_2$ 薄膜を電極基板上に析出させ，次いで熱処理を行った。このようにして得られた熱処理 $MnO_2$ 被覆電極の OER/CER 特性を調べた。

### 2．実験

2 mM $MnSO_4$ および 50 mM NaCl を含む水溶液を+1.0 V vs Ag/AgCl で電解することにより，フッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス電極上に $Na^+$をインターカレートした積層 $MnO_2$ 薄膜を析出させた。次いで，得られた薄膜を 400℃で 2 h 熱処理した。以後，熱処理前後の薄膜をそれぞれ $Na/MnO_2$ および $Na/MnO_2$-400 と略記する。得られた電極の OER/CER 特性を 0.5 M $NaClO_4$ および 0.5 M NaCl 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。また，発生 $Cl_2$ 量をヨウ素滴定法により，発生 $O_2$ 量をオンラインガスクロマトグラフィーによって測定し，OER のファラデー効率を決定した。

### 3．結果および考察

Fig. 1 は電析 $Na/MnO_2$ を熱処理する前(a)と後(b)の XRD パターンと Mn 3s 領域の XPS スペクトルである。電析直後では 12.1°，24.4°に積層 $MnO_2$ 由来のピークが観察された。$d_{001}$= 0.73 nm は，層間に $Na^+$イオンと一層の水分子を収容したバーネサイト型積層 $MnO_2$ に特有である。この薄膜を熱処理すると，積層構造由来のピークは消失した。このとき，新たな結晶相は現れておらず，$MnO_2$ の積層周期性が崩れたと理解される。熱処理後，Mn 3s ピークの分裂幅($\Delta E$)は増大し，Mn の平均酸化数が減少したことが分かった。O 1s 領域において酸素欠陥由来のピーク(530.8 eV)が出現したことから，Mn 酸化物の酸素が欠損し，酸素アニオンの電子が Mn サイトに移動したことが示唆された。

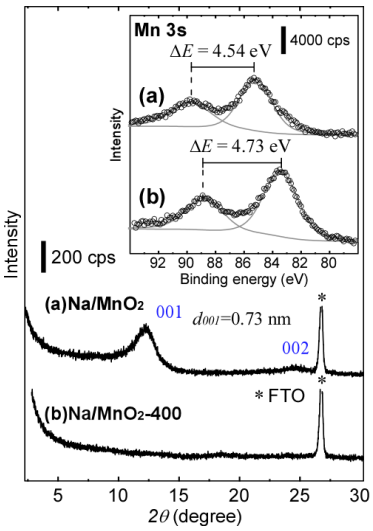



**Fig. 1** XRD patterns and Mn 3s XPS spectra of the indicated films.

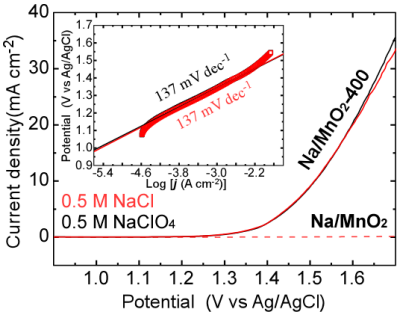



**Fig. 2** LSVs and the corresponding Tafel plots of the indicated films in 0.5 M $NaClO_4$ and NaCl solutions at 1 mV/s.

Fig. 2 は $Na/MnO_2$-400 の 0.5 M $NaClO_4$ および NaCl 水溶液中での LSV と対応するターフェルプロット(挿入図)である。$ClO_4^-$はこの電位領域では酸化されないため，$NaClO_4$ 中で観測された電流は OER のみに由来する。熱処理前の積層 $Na/MnO_2$ は OER にも CER にも不活性であった。他方，積層 $Na/MnO_2$ を熱処理すると，OER 電流は著しく増大した。これは $MnO_2$ 中に生じた酸素欠陥が OER を促進したことを反映している。興味深いことに，$Na/MnO_2$-400 の $Cl^-$存在下の LSV は非存在下でのそれと完全に一致した。また，生成物の定量に基づく OER のファラデー効率は 90%と見積もられた。以上より，熱処理後の電析 $Na/MnO_2$ は，含 $Cl^-$水溶液においても OER を選択的に触媒することが明白である。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B08

## スピネル型電極触媒の酸素生成反応活性と in situ XAS による構造評価

○小手川福笑，桑雅子，原田雅史（奈良女子大）

In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of Spinel $MCo_2O_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni and Zn) Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction

Fukue Kotegawa, Masako Kuwa, and Masafumi Harada (Nara Women's University)

### 1．目的

2 種類の金属を組み合わせた複合型のスピネルナノ粒子は化学式 $AB_2O_4$ で表され、酸素生成反応(OER)の電極触媒として広く注目されている。スピネルの複雑な構造が OER 触媒活性の影響因子の 1 つであると考えられており、2 種類の陽イオンの配置の詳細な理解が重要となる。本研究では、マイクロ波急速加熱で合成したスピネル構造の $Co_3O_4$ をベースに 2 価の陽イオンを他金属で置換した $MCo_2O_4$(M = Mn, Fe, Co, Ni and Zn) ナノ粒子を用いた OER 活性の評価を行い、2 種類の陽イオンの配置と活性との相関を調べた。また、蛍光 in situ XAS 測定を用いて OER 前後の触媒表面の構造変化についても検討した。

### 2．実験

$MCo_2O_4$(M = Mn, Fe, Co, Ni and Zn)ナノ粒子は、OA, OAm, TOPO の 1-ドデカノール溶液に出発原料のアセチルアセトナート錯体を添加後、高圧下で 800 W のマイクロ波を照射することで合成した。合成されたナノ粒子を精製後、300℃で 3 時間焼成することで触媒粉末を得た。HRTEM, XRD, XRF, XPS, XAS 測定による構造解析と、三極式電解槽を用いた CV, LSV, CA, EIS 測定などにより OER 触媒活性を評価した。また、電気化学処理を行う前後での構造変化を蛍光 in-situ XAS 測定で調べた。

### 3．結果および考察

XRD, XRF 測定より仕込み金属組成比(Co:M = 2:1)をほぼ保持した平均粒径が 5.4～14.3 nm のスピネル型 $MCo_2O_4$ ナノ粒子であることが分かった(Fig. 1)。XPS 測定から $ZnCo_2O_4$ のみ価数を分離できた($Zn^{2+}$ と $Co^{3+}$)が、その他は M と Co 原子の 2 価と 3 価が混在していた。電気化学特性は印加電位 1.7 V (vs RHE) で $NiCo_2O_4$ が高活性、$MnCo_2O_4$ が低活性であった。蛍光 XAFS 測定からスピネル構造内の反転度を算出することができ、$ZnCo_2O_4$ が正スピネル、$NiCo_2O_4$ が逆スピネルであることが明らかとなった。また in-situ XAS 測定(Fig. 2)より、電気化学処理前後のスペクトルは $Co_3O_4$ で変動し、一方 $ZnCo_2O_4$ では無変動であった。これより四面体サイトの $Co^{2+}$の存在が変動に起因し、この時 Co-OOH 活性種の形成 [1,2] が推測された。

(1) S. Palmas et al., *Electrochim. Acta.* **53**, 400 (2007). (2) H. -Y. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 36 (2016).

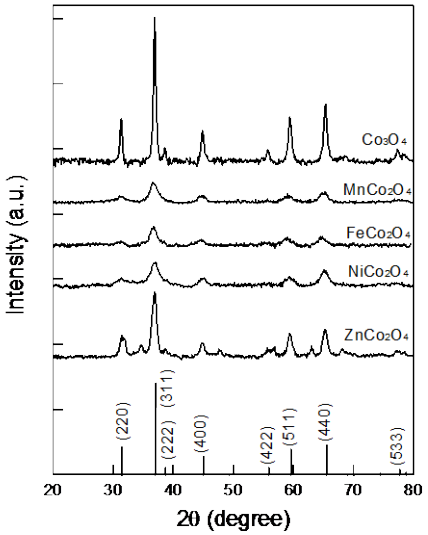



Fig. 1 XRD patterns of $MCo_2O_4$ (M = Co, Mn, Fe, Ni and Zn) nanoparticles.

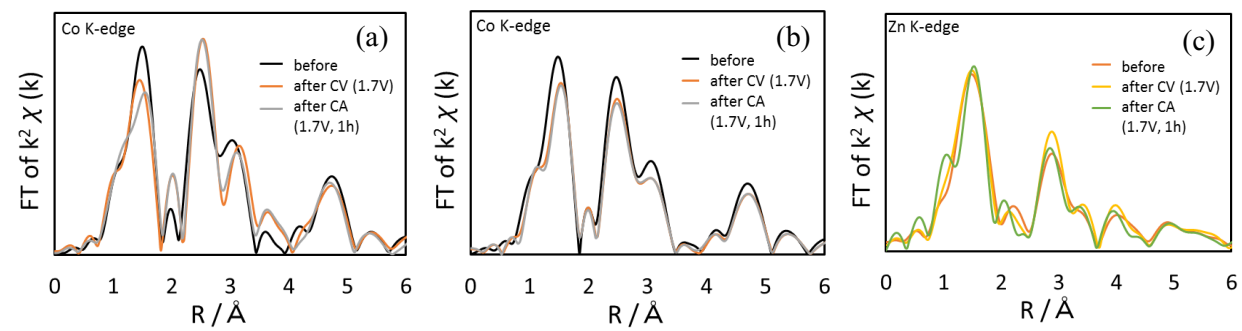



Fig. 2 Fourier transforms of (a) Co K- edge for $Co_3O_4$ and (b) Co K-edge and (c) Zn K-edge for $ZnCo_2O_4$ electrocatalysts.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2.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）

2020年3月17日(火) 13:00 ～ 14:00 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

主催：分子機能電極研究会

[1B09(一般講演)] チオシアン酸銅（ I）／スチルバゾリウム色素ハイブリッド薄膜の電気化学的自己組織化機構

○鈴木 透[1]、津田 勇希[1]、中村 天彰[1]、宇田 恭太[1]、山門 陵平[1]、岡田 修司[1]、吉田 司[1] （1. 山形大学）

13:00 ～ 13:15

[1B10(一般講演)] ビオロゲンの機能性反応系の開拓

○相樂 隆正[1]、綾部 達也[1]、養父 龍介[1]、川野 有柚[1]、Bun Chan[1] （1. 長崎大院工）

13:15 ～ 13:30

[1B11(一般講演)] 吸着レドックス種の CV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）

13:30 ～ 13:45

[1B12(一般講演)] Pt/C触媒表面の分子修飾による電極触媒活性への影響

○村松 舜[1]、庄 宇[1]、加藤 優[1]、八木 一三[1] （1. 北海道大学）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1B09

# チオシアン酸銅（I）／スチルバゾリウム色素ハイブリッド薄膜の電気化学的自己組織化機構

○鈴木透[1]，津田勇希[1]，中村天彰[1]，宇田恭太[1]，山門陵平[1]，岡田修司[1]，吉田司[1]（山形大[1]）

Electrochemical Self-Assembly of CuSCN/Stilbazolium Dye Hybrid Thin Films
Toru Suzuki,[1] Yuki Tsuda,[1] Tensho Nakamura,[1] Kyota Uda,[1] Ryohei Yamakado,[1] Shuji Okada,[1] and Tsukasa Yoshida[1]
(Yamagata Univ.[1])

## １．目的

電気化学的自己組織化(ESA)によって得られた CuSCN/4-*N*,*N*-ジメチルアミノ-4’-(*N*’-メチル)スチルバゾリウム(DAS)ハイブリッド薄膜は CuSCN から DAS へのエネルギー移動に基づく、協奏的蛍光特性を示す[1]。電析浴中の DAS 濃度($C_{DAS}$)が増加するにつれ、DAS の析出量($P_{DAS}$)も直線的に増加するが、色素導入が拡散律速から表面反応律速に変化することに呼応して、その傾きが穏やかになる屈曲点が現れる[2]。色素導入機構がスイッチする境界は CuSCN の前駆体となる$[Cu(SCN)]^+$錯体濃度($C_{comp}$)と $C_{DAS}$ の比に依存し、$C_{comp}$ / $C_{DAS}$ = ca. 31 だった[3]。表面反応律速条件では、CuSCN と DAS がナノスケールで相分離し、効率的な蛍光を示す。DAS より強く CuSCN に吸着する色素では $C_{comp}$ /$C_{dye}$ は上記 DAS の値より小さく、弱ければ大きくなると予想される。本研究では、強い電子吸引性のシアノ基のために、CuSCN と強固に結合すると予想される 4-シアノ-4’-(*N*’-メチル)スチルバゾリウム(CNS, Fig. 1)と CuSCN の ESA を試み、上記概念を検証した。

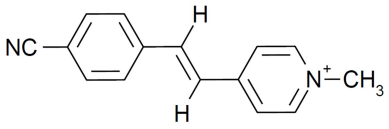



Fig. 1 CNS の構造

## ２．実験

2.5 mM $Cu(ClO_4)_2$, 2.5 mM LiSCN, 0.1 M $Li(ClO_4)$を含むメタノール溶液中に CNS を 30-1000 μM 添加し、FTO ガラス回転ディスク電極($\omega$ = 500 rpm)を作用極とする、+0.2 V vs. Ag/AgCl, 180 s のカソード定電位電解により薄膜を得た。CuSCN 析出量は電解電気量から求め、CNS 析出量($P_{CNS}$)は膜をアンモニアに溶解し、吸光度法により求めた。

## ３．結果および考察

CuSCN/CNS 薄膜の ESA について得られた CNS 析出量と $C_{CNS}$ の関係を DAS の場合と対比して Fig. 2 に示した。CNS は DAS と同様に拡散律速から表面反応律速へのスイッチング挙動を示したが、勾配の屈曲点は $C_{CNS}$ = 200 μM 付近に現れ、高濃度域では飽和傾向を示した。低 $C_{CNS}$ の拡散律速領域の勾配から求めた拡散係数は $D_{CNS}$ = 1.49×10$^{-6}$ cm$^2$ s$^{-1}$ で、DAS ($D_{DAS}$ = 1.25×10$^{-6}$ cm$^2$ s$^{-1}$)にほぼ等しいが、高 $C_{CNS}$ の表面反応律速領域での色素析出量が DAS の約 3 倍になっており、その傾きも大きいことから、CuSCN に対する CNS の吸着安定性が DAS よりも高いことがわかる。それぞれ拡散律速と表面反応律速に対応する、$C_{CNS}$ = 60, 800 μM で得られた薄膜を、CuSCN を溶解せず色素を溶解するジメチルアセトアミドに浸漬すると、前者では CNS が部分的に抽出され、後者では完全に抽出された。DAS と同様に、拡散律速では色素が CuSCN 粒内に取り込まれ、表面反応律速ではナノ相分離することが確認された。

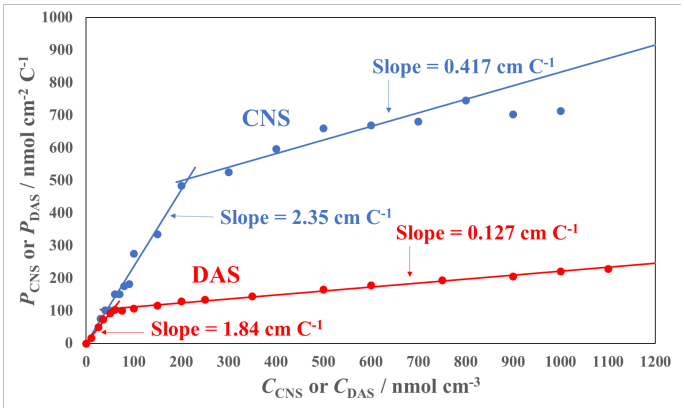



Fig. 2 電解浴中色素濃度と色素析出量の関係

(1) K. Uda et al., *ACS Omega*, **4**, 4056-4062 (2019).
(2) Y. Tsuda et al., *Monatsh. Chem.*, **148**, 845 (2017).
(3) Y. Tsuda et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, B3096-B3102 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B10

## ビオロゲンの機能性反応系の開拓

○相樂 隆正，綾部 達也，養父 龍介，川野 有柚，Bun Chan（長崎大院工）

Development of the Use of Redox of Viologens for Functional Systems at Electrified Interfaces

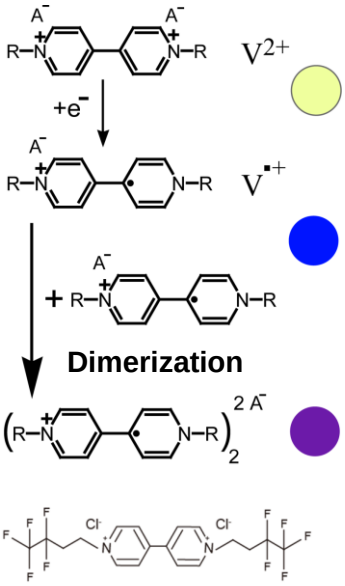
Takamasa Sagara, Tatsuya Ayabe, Ryusuke Yofu, Ayu Kawano, Bun Chan (Grad. School Engineering, Nagasaki Univ.)

### 1．目的

ビオロゲンは、安定で、電気化学的可逆性が高い 2 段階 1 電子反応を、可視域の吸収スペクトル変化を伴って起こす。電気化学系での強力な電子アクセプタ能をもつメディエータや、エレクトロクロミック材料としての応用が半世紀に亘って研究されてきただけでなく、超分子組織体における重要な構成要素としても、広く応用されている。最近では、レドックス型スーパーキャパシタやフローセルの活物質としてもあらためて注目されている。また、レドックス活性イオン液体のカチオンサイトとして組み込む検討も盛んである[1]。

ビオロゲンは動的組織体の「動き」の駆動要素にもなる。アゾベンゼン部位の cis-trans 光異性が多様な動きや相変化を生むのに対比できる。ビオロゲンジカチオン($V^{2+}$)が 1 電子還元されて生じるビオロゲンラジカルカチオン($V^{\bullet+}$)のダイマー化が、ビスビオロゲン誘導体の Tweezer motion に代表されるような動きをもたらす機序は、もっと注目され応用されるべきものである。ダイマー化は、電極表面過程も多様化する。さらには、ビオロゲン単分子層の特性についての研究は散漫であり、センサーなどへの応用に本格的に着手されるのはこれからであろう。また、ミクロ化学環境との特異的相互作用を組み込んだビオロゲン誘導体には、ユニークなレドックスプローブとしての優位性もある。

これらの観点は、本研究室で進めているビオロゲンの電気化学に関する研究の重要な一部であり、具体例で議論したい。




*Upper*: Redox scheme of viologen;
*Lower*: Partially perfluorinated viologen (**1**, see text)

### 2．実験

(1) 高水溶性ビスビオロゲンを用い、$V^{\bullet+}$の水中ダイマー化による駆動力を評価した実験をレビューする[2]。
(2) Nafion 膜内に取り込ませたときに、スルホン基だけでなく、パーフルオロ鎖領域とも同時に親和的相互作用するレドックスプローブとして *N*,*N*'-di(1H,1H,2H,2H-perfluorobutyl)-4,4'-bipyridinium dichloride (**1**)を合成し[3]、膜中における電気化学および分光電気化学手法により精査した結果を述べる。
(3) 平滑性が比較的高い ITO 電極表面への SAM 作製方法を検討した結果を述べる。
(4) $V^{\bullet+}$のダイマー化が重要な役割を示す電極反応例を見渡す。

これら報告するすべての実験で、参照極は Ag/AgCl(sat-KCl)である。

### 3．結果および考察

(1) C4 アルキル鎖でつないだビスビオロゲンのダイマー化駆動力は、メチルビオロゲンと同等で、かつボルタンメトリ測定の時間スケールより速い[2]。ダイマー化駆動は急速還元収縮ヒドロゲルにも応用した[4]。
(2) 閾値を超える濃度の **1**-水溶液と接した Nafion 膜中に **1** が浸透すると、当初は成長した準可逆レドックス応答が急激な減少に転じ、不可逆応答となった。これは膜内でイオン移動を阻害する構造を **1** と側鎖末端スルホン酸基が形成し、膜全体が抵抗として働くためであると推定できる。相互作用を調整すれば、有効なプローブと成り得ることを示している。
(3) 末端アミンのシロキサン膜を介してアミド結合でビオロゲンを修飾し、準可逆な表面酸化還元波を得た。
(4) 水溶性が高いビスビオロゲンでは、分子内 $V^{\bullet+}$ダイマー化が HOPG 表面への析出を防いだ。

**参考文献**： [1] N. Bodappa, P. Broekmann, Y. Fu, J. Furrer, Y. Furue, T. Sagara, H. Siegenthaler, H. Tahara, S. Vesztergom, K. Zick, T. Wandlowski, *J. Phys. Chem. C.*, **2015**, *119*, 1067. [2] T. Sagara, H. Eguchi, *Electrohim. Acta*, **2019**, *295*, 215. [3] T. Ayabe, B. Chan, T. Sagara, *J. Electroanal. Chem.*, **2020**, *856*, 113691: 1-6. [4] B. Wang, H. Tahara, T. Sagara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 36415.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B11

## 吸着レドックス種の CV 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 Electroactive Materials Adsorbed on an Electrode Surface based on Multi-electron Transfer Process

Fusao Kitamura[1] (Tokyo Tech.[1])

### １．目的

電極表面に吸着した酸化還元種のサイクリックボルタモグラム（CV）では，吸着種間に作用する引力あるいは斥力に応じて，酸化還元波の“鋭さ”が変化することは周知のとおりである．そのプロトタイプとして，われわれはアルキルビオロゲンの吸着波に注目してきた．水銀や金単結晶、高配向性グラファイト表面に吸着したアルキルビオロゲンは，典型的な引力型で説明できる，鋭い形状の吸着波を与える．従来，これを理論的に再現するには吸着種間における相互作用エネルギーをパラメータとした取り扱いがなされてきた[1]．われわれのグループにおいても，吸着分子の二次元幾何配列を考慮したより厳密な取扱いによるボルタモグラムの再現を試みてきたが，吸着波の細かい形状などにおいて完全に実験値を再現することは困難であった．

一方，こうした鋭い吸着波が観測されるのは、表面構造が“よく規定された” 電極においてのみであることから、吸着分子の表面配列はよく整った二次元格子を形成していると考えられる．前回の大会においてわれわれは，固体の三次元結晶を形成する酸化還元種の反応を多電子移動の観点から解析することを提案したが[2]、本報告は、この考え方を二次元結晶系である吸着分子に適用した結果について述べる．

### ２．方法

酸化還元反応にともない，吸着種 1 分子あたり 1 個の電子を授受するものと仮定し，それらが $n$ 個集まって 1 つのユニットを形成する場合，つまり $(\mathrm{O_{ads.}}) + ne^- \rightleftharpoons (\mathrm{R_{ads.}})$ を想定した．ここでカッコはユニットを表す．CV は，以下の式に基づいて計算した[3]．

$$I = nF\Gamma_{\mathrm{T}}k^0\left[(1-X)\exp\{-(1-\alpha)X\}\exp\left\{\frac{(1-\alpha)nF(E-E^0)}{RT}\right\} - X\exp\{\alpha X\}\exp\left\{\frac{-\alpha nF(E-E^0)}{RT}\right\}\right]$$

ここで $\Gamma_{\mathrm{T}}$ は吸着種の全表面濃度，$k^0$ は標準速度定数，$X$ は吸着種総数に対する還元体の割合を表し，他の記号は通常の意味をもつものとする．ここでは $n$ および $k^0$ を主な変数として計算を行った．

### ３．結果および考察

Fig.1 に，可逆反応の場合の $n$ 値依存性を示す．$n$ 値が大きくなるにつれてピーク形状が鋭くなった．一方 Fig.2 は，準可逆反応の場合の掃引速度依存性である（$n = 40$ を仮定）．吸着分子間での相互作用パラメータを用いずとも、実測値に近い挙動が再現されている．

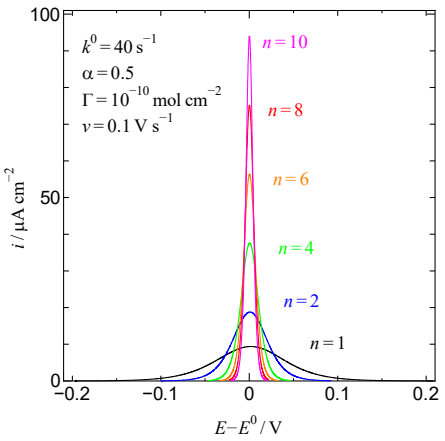



Fig.1 Calculated voltammograms for various $n$ values. Other parameters are shown in the figure.

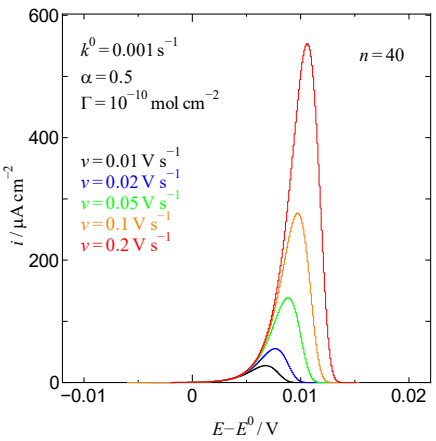



Fig.2 Calculated voltammograms as a function of sweep rates. Other parameters are shown in the figure.

(1) E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **63**, 245 (1975).
(2) 北村，2019 年電気化学秋季大会講演要旨集 1D17.
(3) M.D. Levi and D. Aurbach, *Electrochim. Acta* **45**, 167 (1999).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B12

## Pt/C 触媒表面の分子修飾による電極触媒活性への影響

○村松舜，庄宇，加藤優，八木一三（北大）

Effect of molecular grafting onto Pt/C catalyst surface on electrocatalytic activity

Shun Muramatsu, Yu Zhuang, Masaru Kato, and Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

### １．目的

固体高分子形燃料電池の触媒層は、白金ナノ粒子を炭素担体に担持させた Pt/C 触媒とプロトン伝導体およびバインダとしてはたらくアイオノマーから構成されている。触媒／アイオノマー界面の構造は触媒層の特性に大きく影響し、三相界面の構造制御による触媒活性向上が期待されている。一方、白金ナノ粒子表面に分子修飾を行うことで酸素還元反応（ORR）活性が向上することが報告[1,2]されている。また、炭素担体上に特定の官能基を導入することでアイオノマー吸着量を制御できることが報告[3]されているが、Pt/C 触媒全体への分子修飾が ORR 活性に及ぼす影響は明らかにされておらず、触媒／アイオノマー界面における界面分子配向制御による ORR 活性の向上も期待できる。そこで本研究では Pt/C 触媒に種々の官能基を有する芳香族化合物を電気化学的に修飾し、分子修飾が ORR 活性に与える影響を評価した。

### ２．実験

種々の官能基を有するアニリン誘導体および塩酸をアセトニトリル:水 = 4:1 の混合溶媒にそれぞれ溶解させ、電解質として $Bu_4NBF_4$ を加えた溶液を調製して H 型電解セルを満たし、その一方に Pt/C 触媒（Pt 担持率 30 wt%）を分散させた。これに $NaNO_2$ を添加し、500 rpm で攪拌させながら氷冷下、浸漬した Au メッシュ電極に−0.2 V vs. Ag|AgCl を印加し、1 時間定電位保持することで分子修飾を行った。その後、アセトニトリル、水を用いて洗浄し、90℃で 2 時間乾燥させた。得られた分子修飾触媒については、触媒・分散媒・Nafion 分散液から成る触媒インクをグラッシーカーボンディスクに塗布し、回転ディスク電極を用いて 0.1 M 過塩素酸水溶液中にてリニアスイープボルタンメトリー（LSV）測定を行い、ORR 活性を評価した。

### ３．結果および考察

原料として用いた Pt/C 触媒と末端に-$OCF_3$ 基および-$SO_3H$ 基を持つアニリン誘導体を修飾させた触媒について LSV 測定を行った結果、分子修飾を行った触媒では未修飾の Pt/C 触媒よりも高い ORR 活性を示した (Figure 1.)。また、XPS 測定結果では触媒表面の Pt に由来するピークの結合エネルギーシフトが観測された（Figure 2.）。これらの結果より、分子修飾を行うことで触媒表面の電子状態が変化し、活性が向上したと考えられる。

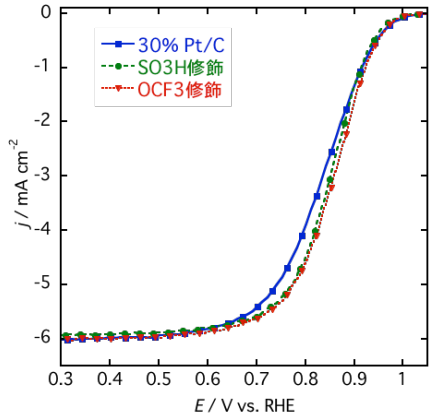



Figure 1. 酸素雰囲気下における各種触媒 LSV 測定結果。酸素飽和 0.1 M $HClO_4$ 水溶液中、Pt 塗布量：12.2 μg $cm^{-2}$、I/C 比 : 0.50、電位掃引速度 : 10 mV $s^{-1}$、回転速度：1600 rpm。

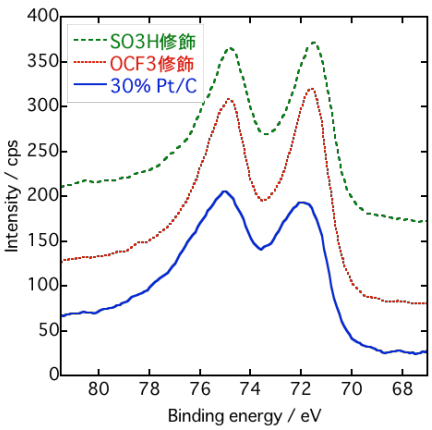



Figure 2. 各種触媒の Pt4f 領域における XPS 測定結果。

### ４．参考文献

(1) Z. Y. Zhou *et al.*, *Chem. Commun*, **48**, 3391 (2012).
(2) Z. Y. Zhou *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 10592 (2012).
(3) F. Yang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 6530 (2017).

### 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）の委託により実施されました。関係各位に感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2.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）

2020年3月17日(火) 14:00 ～ 15:00 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

主催：分子機能電極研究会

[1B13(一般講演)] アントラキノン重縮合ポリマー修飾ナノカーボンの電気二重層キャパシタへの展開

○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）

14:00 ～ 14:15

[1B14(一般講演)] グラファイト電極上における銀の電析および溶解挙動

○北村 房男[1]、坂本 紘一[1]、岡島 武義[1] （1. 東京工業大学）

14:15 ～ 14:30

[1B15(一般講演)] パルス電解による $CO_2$還元の生成物選択性

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

14:30 ～ 14:45

[1B16(一般講演)] 電気化学的 CO2還元反応のための Pd系合金触媒の合成と添加元素種と反応の選択性の検討

○郡司 貴雄[1]、落合 弘也[1]、大平 貴裕[1]、松本 太[1] （1. 神奈川大学）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1B13

## アントラキノン重縮合ポリマー修飾ナノカーボンの電気二重層キャパシタへの展開

○西山 勝彦，山口 海生，新屋 絢太，吉本 惣一郎（熊本大学）

Application of Nano Carbon Modified with Anthraquinon Polycondensation Polymer to EDLC

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] 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、またシリカナノ粒子の被覆も可能であることが報告されている。[2] 我々はこの手法をレドックス活性のあるアントラキノン誘導体に展開し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(NCs)をアントラキノンポリマー(AQP)に修飾し、電極としての機能を報告した(Fig. 1)。[3] 本研究では更なる高容量化を目的として AQP 修飾 NCs の調製条件、測定条件の検討を行った。

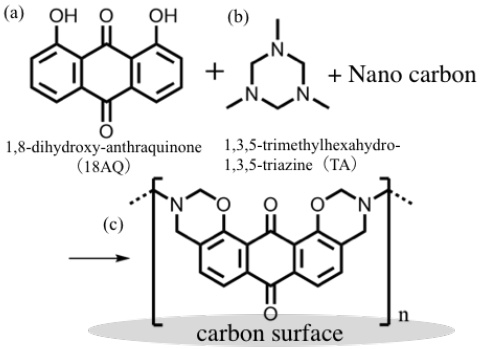



Fig. 1 Reaction scheme of anthraquinone polycondensation polymer coated nano carbon. Chemical structures of (a) 1,8-dihydroxy-anthraquinone (18AQ), (b) 1,3,5-trimethyl-hexahydro-1,3,5-triazine (TA). (c) Predicted chemical structure of anthraquinone polycondensed polymer at carbon surface.

### ２．実験

18AQ(Fig. 1(a))あるいは 1,5-dihydroxyanthraquinone (15AQ)30 mM と TA(Fig. 1(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℃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、$HClO_4$ を用いた。バインダーとしてミネラルオイルあるいはイオン性流体を用いた。

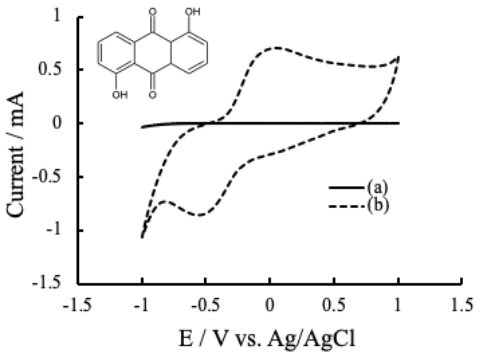



Fig. 2 CVs of (a) unmodified CB, (b) CB modified with 15AQ and TA in 0.1 M $HClO_4$. Scan rate: 50 mV/s.

### ３．結果および考察

Fig. 2 に未修飾 (a) と 15AQ と TA を 6 時間修飾した場合の CB (b) の CV を示した。AQ ポリマー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。容量は支持電解質の種類、濃度およびナノカーボンの種類等に依存した。カーボンとしてデンカブラック HS-100、支持電解質として 0.1 M $HClO_4$ を用いた場合の容量は 1.34 F/cm$^2$ となった。容量が増加した要因として HS-100 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。。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。15AQ と 18AQ の比較、イオン強度の影響等に関しては当日報告する。

【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.
3) 西山勝彦・山口海生・新屋絢太・吉本惣一郎、2019 年電気化学会講演要旨集、1D12

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B14

## グラファイト電極上における銀の電析および溶解挙動

○北村房男[1]、坂本紘一[1]、岡島武義[1]（東工大物質理工[1]）

Electrodeposition and dissolution of Silver on a Graphite Electrode
Fusao Kitamura[1], Koichi Sakamoto[1] and Takeyoshi Okajima[1] (Tokyo Tech.[1])

### 1．目的

グラファイトは様々な電気化学デバイスに活用されている有用な電極材料である．なかでも，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現象は特に興味深く，リチウムイオン電池の負極として実用されている．その一方で、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．一般に，金属イオンを層間に取り込むためには大きな印加電圧を必要とする場合が多いため，広い電位窓を有する溶媒（有機溶媒など）を利用しなければならない．一方われわれは，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の析出・溶解過程に着目し，検討を行っている．前回の大会では，グラファイトのベーサル面とエッジ面では，定電位法で析出させた銀の脱着電位に大きな相違がみられることを報告した[1]．今回はさらに，電流規制法による銀の析出を試み，脱着挙動の検討を行った．

### 2．方法

作用極には市販のパイロリティック・グラファイト電極のエッジ面およびベーサル面（それぞれPGE、PGBと略記，$d$＝3 ㎜）を用い，事前に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．補助電極にはPt 線，参照電極にはAg | AgCl | KCl sat.を用いた．0.1 M $KNO_3$水溶液に$AgNO_3$を任意の濃度溶解した溶液中において，印加する電位（定電位法）や規制電流値（定電流法），印加時間などの条件を様々に設定してグラファイト電極上で銀の電析を行った．その後，銀イオンを含まない0.1 M $KNO_3$水溶液中に電極を移して電位掃引法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 に，前処理した PGE 電極を 1 mM $AgNO_3$ を含む溶液に浸した瞬間からの開回路電位の時間変化を示す．電位は当初、+0.8 V 付近から負方向へゆるやかに変化するが，図の C 点で電位の反転が起こり+0.45 V 付近で一定となった．こうした挙動は定電流を印加した場合にも同様に観測された．一方，図中に示した A～D の各点で電極を溶液から引き上げ，CV で銀のストリッピングを行うと，Fig.2 に示すように脱着ピーク電位の異なる，いくつかの析出状態が存在することが明らかになった．講演では，電極表面の分光測定などの結果も含めて報告する予定である．

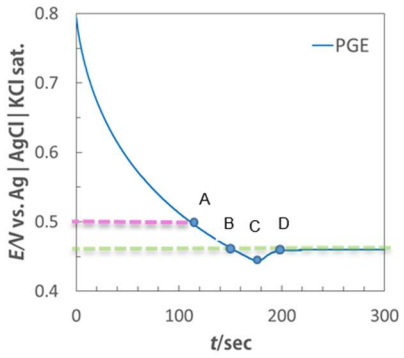



Fig.1 Chronopotentiogram of a PGE immersed in aqueous 0.1 M $KNO_3$ solution containing 1 mM $AgNO_3$.

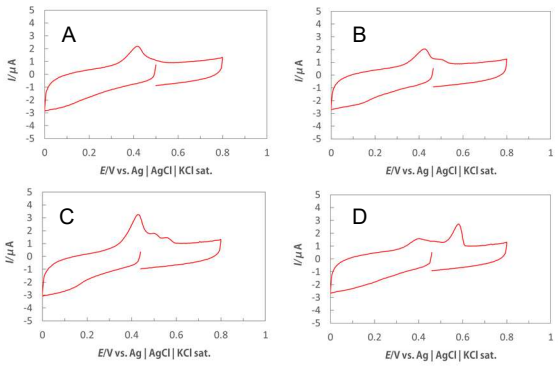



Fig.2 Cyclic voltammograms of a PGE measured in 0.1 M $KNO_3$ solution. Panels A to D correspond to the points indicated in Fig.1 at which the PGE was pulled up from the solution.
Sweep rate was 0.1 V $s^{-1}$.

(1) 坂本，岡島，北村， 2019 年電気化学秋季大会講演要旨集 1D15.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B15

## パルス電解による $CO_2$ 還元の生成物選択性

○高辻義行，森本将行，春山哲也（九工大生命体工）

Product selectivity of $CO_2$ electrochemical reduction by pulse electrolysis

Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto and Tetsuya Haruyama
(Kyutech Graduate School of Life Science and Systems Engineering.)

### １．目的

地球温暖化を進める温室効果ガスの排出量低減および削減は人類にとって解決すべき課題の一つとして世界的に認知されている。その温室効果ガスの排出量の大部分を占める二酸化炭素（$CO_2$）は世界各国の研究者が削減目的分子として、排出量低減および削減に向けて研究が進められている。しかし、世界経済や社会を維持するために化石燃料消費は避けることは難しく、$CO_2$ の排出量低減は思うように進んでいない。また $CO_2$ は安定物質であり、別物質に変換することは簡単ではない。しかし、$CO_2$ は還元することでギ酸、一酸化炭素、炭化水素化合物などの有用化合物を得ることができる。これは温室効果ガスの削減にとどまらず資源化が可能となり、再生可能エネルギーや余剰な熱および電気エネルギーを用いて $CO_2$ を電気化学的に還元し、資源化する研究が進められている [1-4]。$CO_2$ を水溶媒に溶存させ電解還元した場合、生成物は用いる電極の金属種によって異なり、ギ酸を生成する錫（Sn）、一酸化炭素を生成する亜鉛（Zn）、炭化水素類を生成する銅（Cu）などがある。水溶媒に溶存させて $CO_2$ の電解還元を行う場合、水の分解による水素発生反応が競合反応となる。溶存した $CO_2$ と比べ、圧倒的に水分子が多いため、この水素発生反応をいかに抑えることができるかが、$CO_2$ 電解還元の選択性を高めるために必要なことである。本研究では、この水素発生反応との競合反応を理解するために、$CO_2$ 電解還元反応において 2 電子還元生成物を生成する Sn と Zn に着目し、$CO_2$ のパルス電解還元を試みた。2 種類の電極の $CO_2$ パルス電解還元を、条件を変化させて行うことで、水素発生反応との競合反応について議論する。

### ２．実験

$CO_2$ パルス電解還元

Sn または Zn 電極を作用極、Ag/AgCl を参照極、Pt を対極として、作用極と対極のセルをイオン交換膜で隔てた三電極系 H 型セルを用いたガルバニックパルス電解による $CO_2$ 還元反応を行った。印可電流制御で行うガルバニックパルス電解還元は、$CO_2$ 還元される電流（ON Time）と、$CO_2$ で還元が行われない電流（OFF Time）の各印可からなる矩形波電流制御で行った。ON Time と OFF Time を変化させ、その 1 サイクルの比（ON Time と ON Time＋OFF Time の比）を Duty cycle とした。反応溶液は $CO_2$ を溶存させた 0.1M $KHCO_3$ を電解質として、5 ml/min で $CO_2$ を流入させ反応を行い、生成物分析は、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することにより、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

Sn および Zn 電極を作用極とし、Duty cycle を変化させた結果、Duty cycle の変化によって $CO_2$ 電解還元による 2 電子還元生成物と水素発生反応の比率が変化した。これは溶存している $CO_2$ が電解還元により反応するよりも水素発生反応の反応速度が速いことを示していると考えられる。また Duty cycle を一定にし、ON Time および OFF Time を変化させた場合、ON Time および OFF Time の変化によらず、Duty cycle をもとに $CO_2$ 電解還元反応と水素発生反応が変化する結果を得た。これらの結果から、Duty cycle をもとに $CO_2$ 電解還元反応と水素発生反応の競合反応が支配されていることを明らかにした。

(1) M. Morimoto, Y. Takatsuji and T. Sakakura *et.al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**(1), 3004-3010 (2019)
(2) Y. Takatsuji, M. Morimoto and T. Haruyama *et.al.*, *Electrocatalysis*, **10**(1), 29-34 (2019)
(3) M. Morimoto, Y. Takatsuji and T. Haruyama *et.al.*, *Electrochimica Acta*, **290**, 255-261 (2018)
(4) M. Morimoto, Y. Takatsuji and T. Haruyama *et.al.*, *Electrocatalysis*, **3**, 323-332 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B16

## 電気化学的 $CO_2$ 還元反応のための Pd 系合金触媒の合成と添加元素種と反応の選択性の検討

○郡司 貴雄，落合 弘也，大平 貴裕，松本 太（神奈川大）

Electrocatalytic Selectivity over Pd based bimetallic compounds in Electrochemical $CO_2$ Reduction Reaction.
Takao Gunji, Hiroya Ochiai, Takahiro Ohira and Futoshi Matsumoto[1] (Kanagawa Univ.)

### １．目的

電極触媒上での $CO_2$ 還元反応は以前から注目されており、有用資源の獲得だけではなく、光触媒用助触媒の設計指針という観点からも非常に重要な取り組みである。我々の研究グループは去年度の電気化学会(第 86 回大会)から分子機能電極のセッションで $CO_2$ 電解に関する講演をしており、これらの成果は最近論文にまとめ国際誌で発表した[1]。約 1 年間 Sn 系ナノ粒子触媒を扱ってきたが、卑金属電極触媒の場合、高い過電圧が必要などの問題点があることから、今年から新しい試みとして $CO_2$ 還元反応において過電圧の小さい貴金属である Pd に注目し、添加元素種に起因する触媒反応の選択性について詳しく検討を行った。様々な添加元素種を検討した所、非常に興味深いことに、ある Pd の電子的な変化を境に反応選択性が変化する現象を見つけたため、本講演で紹介したい。

### ２．実験

カーボンブラック担持 PdM 合金(PdM/CB : M=Zn, Cu, Sn, Ag, In, Pb)の合成は、まず Pd の前駆体である Pd(II)Acetate 及び第二元素 M の前駆体を 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 $LiEt_3BH$ を加え、さらに 12 時間攪拌した。また同様の操作で Pd/CB 及び Ag/CB も合成した。$CO_2$ 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 ~ -1.0 V *vs*. RHE)で各電位 1 時間 $CO_2$ 還元反応を行った。生成物をガス、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。

### ３．結果および考察

合成した各触媒は粉末 X 線回折を用いて評価した。目的物である PdM 合金では Pd の構造内に第二元素 M が導入されたことに起因するピークシフトを確認した。不純物のピークがほとんど観察されていないことからも、合成したサンプルは合金化していると考えられる。Figure 1 に各電極触媒の-0.4 V において $CO_2$ 還元反応を行った場合の HCOOH および CO に関するファラデー効率を示す。Pd の場合 HCOOH と CO の両方が観察されており、既報[2]と一致している。Zn および Cu を添加した場合、CO が全く観察されず、HCOOH が約 2.6 倍の効率で得られた。逆に Sn や Ag の場合では HCOOH がほとんど観察されず、CO を生成した。講演会ではこれらの触媒の電子状態との相関性などを報告する予定である。

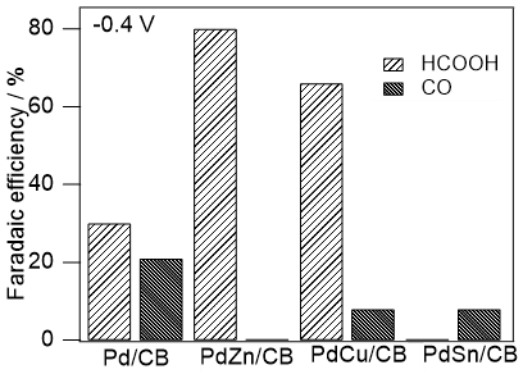



Figure 1. Pd/CB, PdZn/CB, PdCu/CB および PdSn/CB における定電位電気化学的 $CO_2$ 還元反応による HCOOH, CO 生成に関する FE

[1] T. Gunji et al., *Catal. Sci. Tech.*, 2019, **9**, 6577.
[2] D.F. Gao et al., *Nano Res*. 2017, **10**, 2181.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

# セッション5（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 15:00 ～ 16:00 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

主催：分子機能電極研究会

## [1B17(一般講演)] $Cu(OH)_2$/Cu電極における $CO_2$電気化学還元メカニズム

○飯島 剛[1,2]、猪股 智彦[2]、増田 秀樹[2]（1. 株式会社デンソー、2. 名古屋工業大学）

15:00 ～ 15:15

## [1B18(一般講演)] 表面改質した Sn電極による低電位での $CO_2$還元

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

15:15 ～ 15:30

## [1B19(学生講演)] シトシンの熱重合により合成した高分子触媒の二酸化炭素還元活性評価

○川口 楓[1]、西澤 菜々美[1]、吉田 司[2]、城石 英伸[1]（1. 東京工業高等専門学校、2. 山形大学）

15:30 ～ 15:45

## [1B20(学生講演)] Synthesis of poly-neutral red and its electrocatalytic property towards $CO_2$ reduction reaction

○黄 鑫[1]、Harada Yuya[1]、Nishiumi Nobuyuki[1]、Coskun Halime[2]、Aljabour Aziz[2]、Stadler Philipp[2]、Yoshida Tsukasa[1]（1. 山形大学、2. ヨハネスケプラー大学リンツ）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1B17

# $Cu(OH)_2$/Cu 電極における $CO_2$ 電気化学還元メカニズム

○飯島剛[1,2]，猪股智彦[2]，増田秀樹[2]（(株) デンソー[1]，名工大院工[2]）

The Study of $CO_2$ Electrochemical Reduction on $Cu(OH)_2$/Cu Electrode
Go Iijima,[1,2] Tomohiko Inomata,[2] and Hideki Masuda[2] (DENSO,[1] Nagoya Institute of Technology,[2])

## 1．目的

$CO_2$ と水とを電気化学的に反応させエチレンなどの燃料を合成する「$CO_2$ 電気化学還元」の研究は、太陽電池などの自然エネルギー由来の電力との併用により低負荷で $CO_2$ 削減できるという利点がある。$CO_2$ 還元触媒としての Cu は $CO_2$ からメタンやエチレンといった炭化水素を合成できる金属触媒であることが知られており、中でも酸化物由来の Cu 電極（Oxide-derived Cu, OD-Cu）においては付加価値の高い、炭素数 2 個以上の化合物（$C_{2+}$化合物）の合成が優位に進行することが報告されている[1]。一方、OD-Cu の示す高い $CO_2$ 活性はその原因が不明確である。そのため、反応メカニズム解明は更に高活性の Cu 電極の創出につながると期待される。本研究では、Cu 電極表面に $Cu(OH)_2$ 層を有した $Cu(OH)_2$/Cu 電極を作製し、$CO_2$ 定電位電解反応による OD-Cu 電極の基本性能を評価した。さらに活性向上のメカニズムを明確にするため、金属ナノ粒子のプラズモン共鳴現象を利用した *in situ* の表面増強近赤外分光測定（ATR-SEIRAS）を適用し、$CO_2$ の反応挙動を追跡し反応メカニズムを評価した。

## 2．実験

定電位電解用 $Cu(OH)_2$/Cu 電極の調製

3M NaOH 水溶液中において Cu 板に対し 10 mA/cm$^2$（60 秒）の条件で陽極酸化することで作製した。

ATR-SERIRAS 用電極の調製

0.25 M HCHO、0.02 M $CuSO_4$、20 mM $Na_2EDTA$ および 0.3 mM 2,2-bipyridine をメッキ試薬とし、Si ATR 半球プリズムに対し無電解メッキを施すことで表面化学状態が $Cu(OH)_2$ である Cu 電極（$Cu(OH)_2$/Cu 電極）を作製した。電極表面の化学状態がメタルである Cu 電極は、$Cu(OH)_2$/Cu 電極に対しサイクリック・ボルタンメトリーによる電気化学的クリーニング処理を行うことで作製した。また、pH 14 に調製した同メッキ試薬を用いることで $Cu_2O$ 電極も作製した。

## 3．結果および考察

定電位電解用 $Cu(OH)_2$/Cu 電極および Cu 電極を用いて電位–1.6 V vs. Ag/AgCl における $CO_2$ 電気化学還元反応を実施したところ、Cu 電極では $CH_4$ など $C_1$ 系化合物が主に合成されるのに対し、$Cu(OH)_2$/Cu 電極では $C_2H_4$ など $C_2$ 系化合物の生成促進が確認された。続いて、$CO_2$ 雰囲気下での $Cu(OH)_2$/Cu、Cu および $Cu_2O$ 電極を用いた ATR-SEIRAS により反応メカニズムの解析を行った。まず、サイクリック・ボルタンメトリーとの併用による電位依存 ATR-SEIRAS を実施した。その結果、$Cu(OH)_2$/Cu および Cu 電極においては $CO_2$ 還元中間体である CO が検出された。一方、$Cu_2O$ では CO ピークは検出されなかった。これより、過度の酸化状態である $Cu_2O$ 電極は $CO_2$ に対し不活性であることが示された。次に $CO_2$ に対し活性を示した $Cu(OH)_2$/Cu、Cu 電極を用いて、反応電位を固定し時間変化を観察する時間依存 ATR-SEIRAS 測定を行った（Fig. 1）。Cu 電極では主に 2060 cm$^{-1}$ に CO 由来の吸収が確認されたが、$Cu(OH)_2$/Cu 電極では 2020 cm$^{-1}$ および 1930 cm$^{-1}$ の低波数領域で CO が検出された。以上の結果より、電極表面に OH などの酸素由来物質を含む Cu 電極においては反応中間体である CO と OH 間で相互作用が生じやすく、OH を起点とした CO の二量化反応および $C_2$ 系化合物合成が促進されたと推測される[2]。

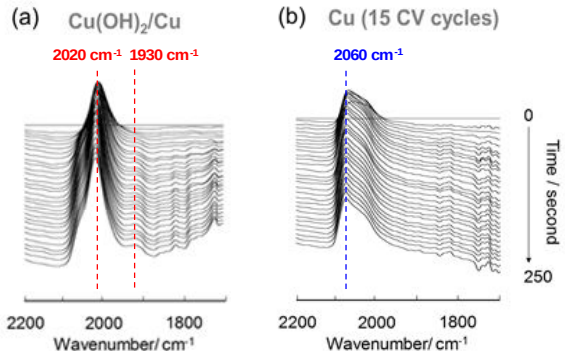



Fig. 1. Time dependent ATR-SEIRAS measurements using (a) $Cu(OH)_2$/Cu and (b) Cu electrodes in presence of $CO_2$

(1) C. W. Li, *et al.*, *Nature* **508**, 504 (2014).
(2) G. Iijima, T. Inomata, and H. Masuda, *et al.*, *ACS Catal.* **9**, 6305 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B18

## 表面改質した Sn 電極による低電位での $CO_2$ 電解還元

○藤田波輝，森本将行，高辻義行，春山哲也（九州工業大学）

Low applied potential $CO_2$ electrolytic reduction by Sn electrode with surface modified

Namiki Fujita, Masayuki Morimoto, Yoshiyuki Takatsuji and Tetsuya Haruyama (Kyushu Institute of Technology)

### １．目的

地球温暖化は生態系に大きな影響を及ぼしており、世界規模で解決すべき課題と認識されている。$CO_2$ は温暖化の原因である温室効果ガスの一つとして挙げられ、温室効果ガス排出量の大部分を占めている。しかしながら､排出される $CO_2$ を回収する技術は高い水準にあるものの､回収した $CO_2$ の利用先は多くないため、新たに $CO_2$ を利用する手段の開発が求められてきた。$CO_2$ を利用する手法の一つとして、$CO_2$ を電気的に還元する手法がある。$CO_2$ を還元することによってギ酸やメタノール、メタンなどの有価な化合物へと変換することができる。このことから $CO_2$ の電解還元は $CO_2$ の削減のみならず、炭素循環型社会の足掛かりとしても期待されている。$CO_2$ の電解還元では、流れる電流のほぼすべてが反応へと利用されることから非常に高効率で還元反応を行えることが知られている。加えて、用いる金属種によって、生成物に選択性が生じることが先行研究によって報告されており、Cu は炭化水素類、Zn や Ag、Pd などは CO、Sn や Pb、Bi などはギ酸に生成物選択性を有することが分かっている [1,2]。これら金属種の中から本発表ではギ酸に生成物選択性のある Sn を用いた実験を行っている。一般に、$CO_2$ 電解還元では、利用する電極の表面を電析や多孔質化によって改質したものを用いている場合がほとんどであり、これにより未改質電極による電極反応と比較して生成物選択性や生成量などに変化をもたらしている。そのため、本発表では、Sn の触媒性能の向上を目的として陽極酸化 Sn 電極の調製と、それによる $CO_2$ の電解還元特性の評価を行った。Sn の陽極酸化を行う前後で特性比較を行い、陽極酸化によって得られる電極表面構造の変化と触媒性能の変化の関係を考察した。

### ２．実験

陽極酸化 Sn 電極の調製

0.2 mm の Sn 板を 2.0 M 乳酸浴中で陽極酸化処理を行うことにより陽極酸化 Sn 電極を調製した。Sn 板は陽極酸化前にアセトン中、次に超純水中で 3 分間超音波洗浄を行った後、1 M HCl aq に 1 分間浸漬し洗浄を行った。陽極酸化は、作用極(WE)に Sn(5.0 $cm^2$)と対極(CE)に SUS304(10.4 $cm^2$）を用いた 2 電極系で行った。先ず、Sn 表面の酸化物の除去のために-2.0 V で 5 分間還元を行った後、7 V の電位を 1 分間印加した。調製した Sn 電極は超純水で洗浄した後、$N_2$ ガスで乾燥させてから $CO_2$ 還元に用いた。また、比較対照として用いる未改質の Sn 電極はアセトン中、次に超純水中で 3 分間超音波洗浄した後、1 M HCl aq に浸漬し洗浄したものを 2 M 乳酸浴中で-2 V で 5 分間還元処理を行い用いた。

$CO_2$ 電解還元反応と生成物分析

$CO_2$ の電解還元では、カチオン交換膜で仕切られた H 型セルを用いて実験を行った。電解液として 30 分以上 $CO_2$ ガスで置換を行った 0.4 M $KHCO_3$ aq を用い、陽極酸化 Sn 電極を作用極、Pt 板を対極、Ag/AgCl 電極を参照極とする 3 電極系で電解還元反応を行った。還元中は常に約 6 mL/min の流速で $CO_2$ ガスを電解液に通気した。気相成分はガスバックに回収し、ガスクロマトグラフィー(BID)にて定量し、液相成分はイオンクロマトグラフィーで定量を行った。

### ３．結果および考察

乳酸浴中で陽極酸化を行った Sn 電極の表面と断面を、SEM で観察した結果、その表面に、多数の細孔が出来ていることを確認した。その細孔は直径 0.6～1.8 $\mu$m、深さ 0.8～5.7 $\mu$m のサイズであった。一方、未改質の Sn 電極では、表面は殆ど平滑であった。この 2 つの電極を用いて $CO_2$ 電解還元を行ったところ、陽極酸化処理を行った Sn 電極は、未改質の Sn 電極と比較してより低い、-0.6 V vs. RHE の印加電位においてギ酸の生成が確認できた。これは、陽極酸化によって電極表面に多数の細孔が形成したことで、活性の高い部位が Sn の表面に生じたことを示している。

(1)M. Morimoto, Y. Takatsuji, T. Ohno, T. Haruyama, et.al. *Electrochimica Acta*, **290**, 255-261 (2018)
(2) Y. Takatsuji, I. Nakata, M. Morimoto, T. Sakakura, R. Yamasaki, T. Haruyama, *Electrocatalysis*, **10**, 29-34 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B19

## シトシンの熱重合により合成した高分子触媒の二酸化炭素還元活性評価

○川口楓[1]，西澤菜々美[1]，吉田司[2]，城石英伸[1]（東京高専[1]，山形大[2]）

Evaluation of the $CO_2$ electrochemical reduction activity of polymer catalysts synthesized by the thermal polymerization of cytosine

Kaede Kawaguchi[1], Nanami Nishizawa[1], Tsukasa Yoshida[2], and Hidenobu Shiroishi[1]
(NIT, Tokyo college[1], Yamagata Univ. [2])

### １．目的

カーボンアロイやポリマーをはじめとする非金属二酸化炭素還元触媒は，有害廃棄物の削減や希少資源の節約，コストダウン等が期待され，近年注目を集めている．様々な有機化合物の直接電解合成を実用化するためには多電子還元活性と電流密度の向上が必須であるが，未だその両方を実現する非金属触媒は報告されていない．本研究では，非金属触媒の合成ならびに構造解析・活性評価を通して高効率非金属触媒を開発することを目的とした．また，本発表では FTIR や XPS をもとに得られた触媒の表面構造と，電気化学的二酸化炭素還元能について報告する．

### ２．実験

触媒はシトシン(TCI)と多層カーボンナノチューブ（MWCNT，20～30 nm，和光）を重量比 1 : 1 で混合し，磁性るつぼに入れ空気雰囲気下各温度で 1 時間焼成することにより合成した．なお，焼成温度は 330°C～750°C の範囲でスクリーニングした(PCy/MWCNT-焼成温度と表記する)．キャラクタリゼーションは，XPS (X-Tools, ULVAC-PHI)，FT-IR (FT-615，日本分光)，TG/DTA（TG/DTA6200，SII）および電気化学測定により行った．触媒インクは，触媒 15 mg, 5 wt% Nafion® 2-プロパノール溶液 0.25 mL，2-プロパノール 1 mL を混合し，ジルコニアボール存在下で振盪（750 rpm，1 時間）することにより調製した．得られた触媒インクを，カーボンペーパー（TGP-H-060，Toray）上に 1 $cm^2$ となるようスプレー塗布し，2 室式電気化学セルに導入することで電気化学測定を行った．二酸化炭素還元活性の評価は，CV および擬定常状態ボルタンメトリー(SSV)を $CO_2$ 雰囲気と Ar 雰囲気の両方で測定するによって行った．また，1 時間の定電位電解を行い，その生成物を GC-TCD (GC-8A，Shimadzu，カラム：Shin-carbon ST®)および GC-MS (GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu，カラム: Rtx-1®, RESTEK)を用いて定量した．

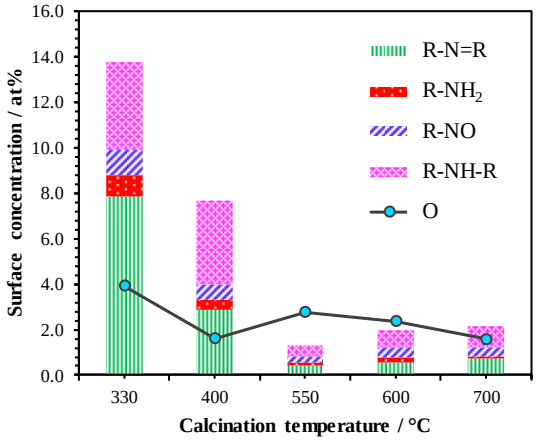



**Fig. 1** Dependence of surface concentrations of chemical species in PCy/MWCNTs on calcination temperature obtained by XPS.

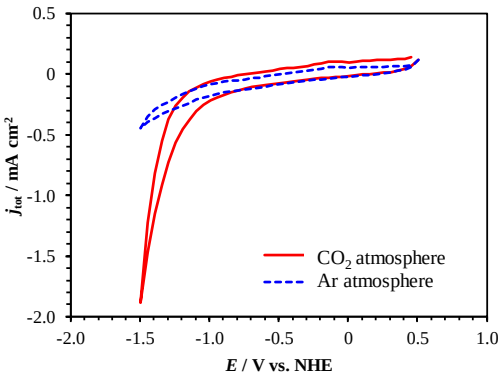



**Fig. 2** SSVs of PCy/MWCNT-600°C-60min-air in 0.1 M $TBAPF_6$-1 vol% $H_2O$-MeCN under $CO_2$ and Ar atmosphere.

### ３．結果および考察

XPS によるキャラクタリゼーションの結果，合成した触媒（PCy/MWCNT-600°C）は表面に 1.98 at%の窒素原子を有し R-NH-R, R-N=R 結合が豊富に存在することが確認された（Fig. 1）．また，FTIR 測定の結果から，強いカルボニル伸縮振動と電子–フォノン相互作用由来とみられる指紋領域の強いスペクトルが確認された．SSV による二酸化炭素還元活性の評価を行ったところ，$CO_2$ 雰囲気で大きな二酸化炭素還元電流が観測され，高い活性を有することが確認された（Fig. 2）．還元反応は−0.9 V vs. NHE 付近から観測され，質量活性は−1.5 V vs. NHE において 0.281 mA $mg^{-1}$ に達した．定電位電解の生成物に関する結果は当日報告する．

**謝辞**　本研究は科研費 B(18H02068)の支援を受けて実施した．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1B20

## Synthesis of poly-neutral red and its electrocatalytic property towards $CO_2$ reduction reaction

○X. Huang,[1] Y. Harada,[1] N. Nishiumi,[1] H. Coskun[2], A. Aljabour[2], P. Stadler[2], and T. Yoshida[1]
(Yamagata Univ.,[1] Johannes Kepler Univ. Linz.[2])

### 1. Intention

Concentration of carbon dioxide ($CO_2$) in the atmosphere has steadily increased since industrial revolution. Despite the recent significant cost reduction of renewable electricity by solar and wind, their intermittency hinders the total shift to renewable energy. It is urgently needed to develop technologies for fast conversion of electrical energy into storable chemical energy by electrolysis, e.g., by water splitting and $CO_2$ reduction. Stable and high-performance electrocatalysts are essential but must be developed without depending on precious metals for the real use and sustainability of the technology. Recently, we have demonstrated high and stable electrocatalytic properties of conductive organic polymers, such as polydopamine (PDA) and polyguanine (PGA) for hydrogen evolution reaction (HER) and $CO_2$ reduction reaction ($CO_2RR$)[1,2]). Hydrogen bonding N and O atoms introduced to these polymers are expected to stabilize the reaction intermediates for their high catalytic activities. In this study, a phenazine dye, neutral red (NR) was employed as the monomer to obtain a metal-free catalyst. NR bears many amino functions to make it electropolymerizable just like poly-aniline (electropolymerization deposition, to be called EPD). Also, oxidative chemical vapor deposition (oCVD) was employed to obtain PNR. Synthesis, characterization and comparison of the catalytic activities of PNR by EPD and oCVD are discussed.

### 2. Experiment

EPD of PNR onto carbon felt (CF) was carried out by cycling potential between -1 and +1 V vs. Ag/AgCl for 100 cycles in an aqueous solution containing 0.2 mmol/L NR and 0.5 mol/L $KNO_3$ (pH 5) at 50 mV/s. oCVD of PNR was performed in a three-zone quartz tube furnace under $N_2$ flow, while setting the temperature for NR, sulfuric acid and CF at 375, 220 and 100ºC, respectively, for 240 min. PNR-modified as well as bare CF electrodes were measured under $N_2$ and $CO_2$ in a 1 M $KNO_3$ (pH 7) for their catalytic activities for HER and $CO_2RR$.

### 3. Result

While bare carbon felt (CF) electrode does not show any catalytic activity towards $CO_2RR$, showing about -3 mA $cm^{-2}$ current at –1 V vs. Ag/AgCl, supposedly dominated by that for HER, the PNR coated CFs show enhanced current (Fig. 1a). That by EPD gives about -5 and -6 mA under $N_2$ and $CO_2$, respectively, indicating its moderate catalytic activity for HER and CO2RR. PNR prepared by oCVD, on the other hand, gives -6 and -12 mA, to demonstrate its superior activity, especially for $CO_2RR$. Chronoamperogram measured during long term electrolysis for 17 h at the oCVD PNR electrode indicates reasonable stability of the catalysis (Fig 1b). These results already nicely confirm catalytic activity of PNR for its conductivity and hydrogen-bonding ability.

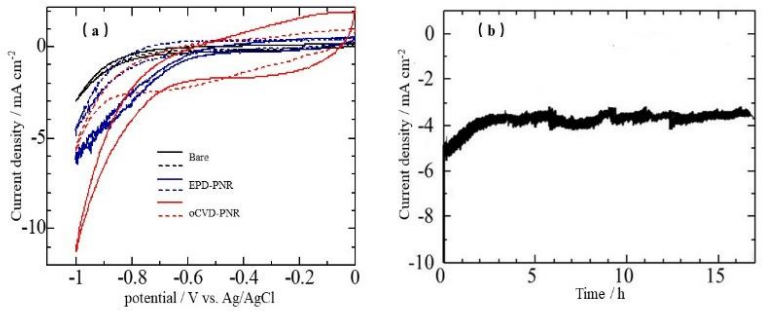



**Fig. 1 (a)** Cyclic voltammograms measured at bare, EPD-PNR and oCVD-PNR modified CF electrodes in a 1 M $KNO_3$ aq. (pH 7) under $N_2$ (dashed line) or $CO_2$ (solid line) at a scan rate = 10 mV/s. **(b)** Chronoamperogram measured at an oCVD-PNR modified CF electrode during potentiostatic electrolysis at -0.9 V vs. Ag/AgCl under $CO_2$.

(1) H. Coskun et al., *Sci. Adv*. **3**, e1700686 (2017).
(2) H. Coskun et al., *Adv. Mater. Interf.* **10**, 1901364 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

# 【光電気化学とエネルギーの変換】

## セッション1（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 09:45 ～ 10:30 A3会場(光) (2321)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C01(一般講演)] プラズモン誘起電荷分離における正孔放出とキラルナノ構造作製への応用

○立間 徹[1]、西 弘泰[1]、石田 拓也[1] （1. 東京大学）

09:45 ～ 10:00

[1C02(学生講演)] 同位体存在下における可視光励起プラズモニック水素発生系の反応特異性

○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

[1C03(学生講演)] 異種金属ナノ粒子間のプラズモンカップリングを利用した光誘起電荷分離

○青木 千佳[1]、石田 拓也[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1C01

## プラズモン誘起電荷分離における正孔放出とキラルナノ構造作製への応用

○立間 徹，西 弘泰，石田拓也（東大生研）

Hole Ejection Involved in Plasmon-Induced Charge Separation and Fabrication of Chiral Nanostructures

Tetsu Tatsuma, Hiroyasu Nishi, and Takuya Ishida (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

### １．プラズモン誘起電荷分離と正孔

プラズモン共鳴を示すナノ粒子を $TiO_2$ などの半導体と接触させると、プラズモン誘起電荷分離（PICS）が起こる[1,2]。PICS は一般に、ナノ粒子から半導体への電子注入を含み、この過程が「熱電子注入」として注目されてきた。一般に、熱電子と同時に熱正孔も生じるが、正孔はほとんど注目されなかった。しかし、正孔が重要な役割を果たす場合が多いことがわかってきた[3]。

### ２．正孔放出と光ナノ加工

プラズモン共鳴の電子振動が局在化した部位において、熱電子-正孔対が生成しやすい。電子は n 型半導体の伝導帯に注入され、正孔は失活して正電荷として蓄積して電位を正側にシフトさせ、酸化反応を起こすと考えられてきた（正電荷蓄積機構、Fig. 1a）。その場合は粒子全体の電位は一定となる。実際、ポリピロールの酸化重合は、粒子全体で一様に起きた。しかし、Ag から $Ag^+$への酸化溶解や、$Pb^{2+}$から $PbO_2$ への酸化析出は、プラズモンの電子振動が局在化する部位において、選択的に進行した[3-7]。これらの挙動は、物質輸送の効果や、局所的な熱の発生などでは説明できないが[8]、正孔放出機構（Fig. 1b）により説明できる[3]。正孔の寿命は短いことから（100 fs 以下）、粒子表面に正孔のトラップサイトがあり、これを経て反応するか、あるいは表面にトラップされた電子ドナーが反応する、などの可能性が考えられる。

正孔放出による部位選択的酸化は、回折限界を超えた、微細な光ナノ加工に応用できる[3]。直方体金ナノ粒子に右または左円偏光を照射すると、プラズモンに基づく電子振動の分布が鏡像関係になる。その部位で $PbO_2$ を酸化析出させれば、誘電体である $PbO_2$ により電子の振動方向が変調され、キラリティを持つ[9]。従来の光触媒反応も組み合わせれば、左右キラリティのスイッチングも可能である。

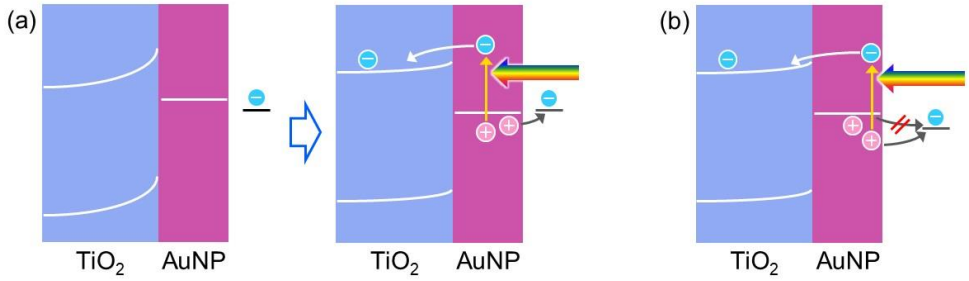



Fig. 1. (a) Schematics for photoelectrochemical reactions based on (b) charge accumulation and (c) hole ejection.

### ３．電子・正孔の段階注入

正孔を有効利用する方法の一つに、p 型半導体に注入させて失活を防ぐという方法がある。このとき、２つの電子-正孔対から n 型、p 型半導体に電子と正孔がそれぞれ注入される段階注入の方が、１つの電子-正孔対からの同時注入より、効率面で有利だとわかった[10]。これにより、原理的に電圧のアップコンバージョンも可能である。

(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) (review).
(3) T. Tatsuma and H. Nishi, *Nanoscale Horiz.*, in press (doi: 10.1039/C9NH00649D).
(4) E. Kazuma, N. Sakai, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **47**, 5777 (2011).
(5) I. Tanabe and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **12**, 5418 (2012).
(6) K. Saito, I. Tanabe, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4363 (2016).
(7) H. Nishi, M. Sakamoto, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **54**, 11741 (2018).
(8) K. Saito, K. Setoura, S. Ito, H. Miyasaka, Y. Mitsuda, and T. Tatsuma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 11064 (2017).
(9) K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **18**, 3209 (2018).
(10) T. Ishida, S. Toe, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **123**, 30562 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C02

## 同位体存在下における可視光励起プラズモニック水素発生系の反応特異性

○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]）

Unique Isotropic Selectively on Visible Light Driven Plasmonic Hydrogen Evolution Reaction

Daiki Sato,[1] Hiro Minamimoto,[2] and Kei murakoshi[2] (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University[2])

### １．目的

光により駆動させる水素発生反応は、電気化学的な水素発生反応をアップヒルにて進行させる有望な選択肢である。可視光域において大きな吸収断面積を有する金属ナノ構造を用いたプラズモニック光電変換系が太陽光の有効活用という観点から注目を集めており、これまでに多くの研究がなされている[1]。プラズモニック光電変換系をカソード電極として用いた研究例は報告されているが、その詳細な電荷移動過程や反応特異性といった詳細については未だ明らかになっていない[2]。そこで本研究では、プラズモニック金属ナノ構造をp型半導体に導入したプラズモニックカソード電極を作製し、可視光照射により水素発生反応が駆動する系を用いてその電極界面における分子挙動の詳細な議論に取り組んだ。それに向けて、特に本研究では、これまでにナノ構造電極において特異的な挙動を示すことが知られている水素発生反応における同位体効果を検証した[3]。得られた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した。

### ２．実験

p 型半導体である GaP 単結晶((111)面, Zn-dope: $4.8\times10^{18}$ $cm^{-3}$)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 $Na_2SO_4$aq.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として任意の量の $D_2O$ を含むものを使用し、Xe ランプ光源を用いて可視光($\lambda$ > 640 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。次に、同位体効果の検証に向けて、$H_2O$ と $D_2O$ のみからなる二種類の電解質水溶液を用いて光電流測定を行った。得られた実験結果を比較したところ、Fig. (b)に示すように、重水のみからなる電解質水溶液を用いた場合の光電流値(実線)が、軽水の場合(破線)と比べて大きくなるという特異な同位体効果を確認した。この結果は、プラズモン場と分子の特異的な相互作用に起因する結果であると予想される。この知見を基に同位体混合比依存性やプラズモン特性依存性の調査とともに、速度論的検証を行うことで、反応選択性に起因する電極反応素過程について検証した結果、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。

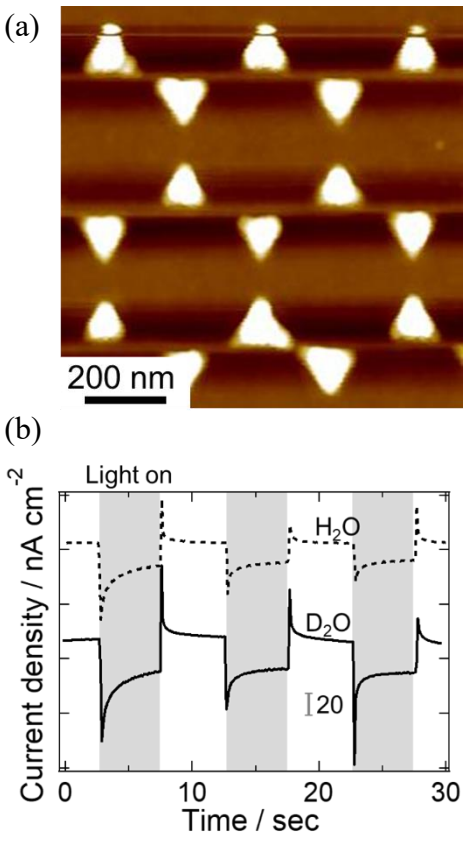



Fig. (a) AFM image of Au nanoparticles on GaP. The height of structures was 60 nm. (b) Photocurrents for GaP/Au electrode obtained under visible light illumination (1000 nm > $\lambda$ > 640 nm). The electrolyte solutions were 0.5 M $Na_2SO_4$aq. The electrochemical potential of the electrode was −0.3 V vs. Ag/AgCl.

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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C03

## 異種金属ナノ粒子間のプラズモンカップリングを利用した光誘起電荷分離

○青木千佳，石田拓也，立間 徹（東大生研）

Photo-induced Charge Separation thorough Heterometallic Interparticle Plasmon Coupling
Yukika Aoki, Takukya Ishida, and Tetsu Tatsuma (IIS, Univ. Tokyo)

### １．目的

局在表面プラズモン共鳴（LSPR）を示す金属ナノ粒子を半導体に担持した状態で LSPR を励起すると、金属ナノ粒子から半導体へと電子が注入され、電荷分離が生じる（プラズモン誘起電荷分離，PICS）[1,2]。従来の PICS では可視域に共鳴波長がある金や銀のナノ粒子が用いられてきた。一方で、触媒活性が高い白金ナノ粒子（PtNP）は共鳴波長が紫外域にあるため、PICS には適さなかった。そこで本研究では、可視域に応答を持つ金ナノキューブ（AuNC）をアンテナ部として活用し、これを触媒活性の高い PtNP とプラズモンカップリング [3] させることにより、PtNP 上で可視光による PICS を起こすという新たなアプローチを試みた（Figure 1）。従来の光触媒系では、白金は還元助触媒として使われるのが一般的であったが、本系により、白金の酸化触媒能を活用できると期待される。

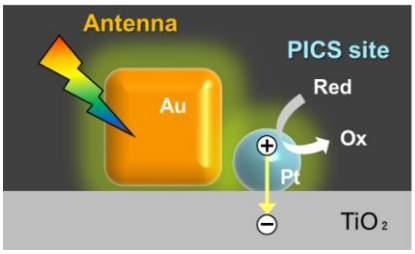



**Figure 1.** Schematic illustration of PICS based on plasmon coupling between AuNC and PtNP.

### ２．実験

透明電極上に $TiO_2$ 薄膜を製膜し、その上にサイズ約 30 nm の PtNP と約 50 nm の AuNC を担持した（$TiO_2$/PtNP/AuNC）。作製した基板に $KNO_3$水溶液中で可視光を照射し、短絡光電流応答を測定した。

### ３．結果および考察

$TiO_2$/PtNP/AuNC を SEM 観察したところ、一定の割合で、両粒子がカップリング可能な近距離に位置することが確認された（Figure 2a）。$TiO_2$/PtNP、$TiO_2$/AuNC、$TiO_2$/PtNP/AuNC について光電流作用スペクトルを求めると、$TiO_2$/PtNP/AuNC では 570 nm 付近でピークが得られ、その値は PtNP または AuNC 単独の場合の 28 倍以上であった（Figure 2b）。この波長域で Pt−Au 間のプラズモンカップリングに由来する吸収が観測されたことから、光電流応答の増強はカップリングに起因すると考えられる。次に、プラズモンカップリングを形成している AuNC と PtNP それぞれの光吸収（$P_{abs}$）スペクトルを FDTD 法により算出したところ、PtNP の吸収が $TiO_2$/PtNP/AuNC の光電流作用スペクトルと類似していた（Figure 2c）。このことから、プラズモンカップリングによって PtNP の PICS 効率が増大し、光電流応答が向上したと結論した。

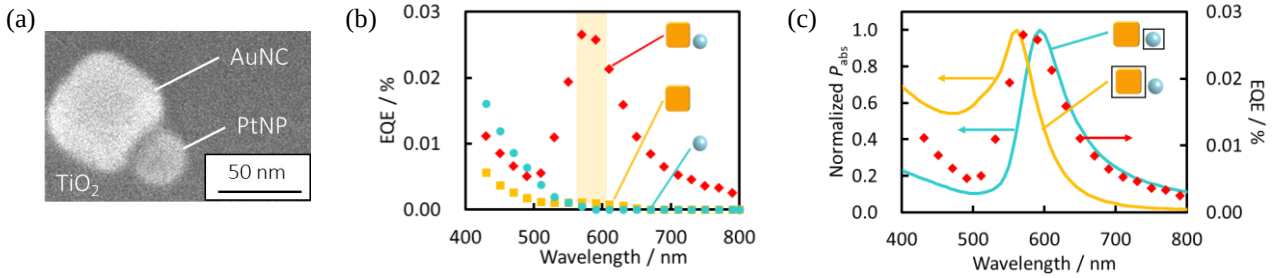



**Figure 2.** (a) SEM image of $TiO_2$/PtNP/AuNC. (b) Action spectra of $TiO_2$/PtNP (blue), $TiO_2$/AuNC (orange), and $TiO_2$/PtNP/AuNC (red). (c) $P_{abs}$ spectra of AuNC (orange) and PtNP (blue) of coupled Au-Pt and action spectrum of $TiO_2$/PtNP/AuNC (red).

(1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632−7637 (2015).
(2) T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, *Chem. Sci.* **8**, 3325−3337 (2017).
(3) T. Ishida and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C*. **122**, 26153−26159 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

# セッション2（一般講演）

2020年3月17日(火) 10:30 ～ 11:15 A3会場(光) (2321)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C04(一般講演)] 金属ナノ粒子／ p型半導体界面での新型プラズモン誘起電荷分離を利用した全固体光電変換セルの開発

○髙橋 幸奈[1,2]、村山 太郎[1]、中野 友里花[1]、山田 淳[1,3] （1. 九州大学、2. JSTさきがけ、3. 現所属：(公財)九州先端科学技術研究所）

10:30 ～ 10:45

[1C05(一般講演)] 透明電極および金属電極に担持した金属ナノ粒子における場所選択的光酸化還元反応

○西 弘泰[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

10:45 ～ 11:00

[1C06(一般講演)] ポーラスアルミナにもとづいた極微同軸ナノケーブルの形成と光化学反応場への応用

○近藤 敏彰[1]、一ノ瀬 玲皇[2]、黒沢 みずき[2]、柳下 崇[2]、益田 秀樹[2] （1. 愛知工科大学、2. 首都大環境応用）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

# 1C04

## 金属ナノ粒子／p 型半導体界面での新型プラズモン誘起電荷分離を利用した全固体光電変換セルの開発

○髙橋 幸奈[1,2]，村山 太郎[1]，中野 友里花[1]，山田 淳[1,3]（九大[1]，JST さきがけ[2]，現所属：ISIT[3]）

Development of All-solid State Photovoltaic Cells Based on Novel Type Plasmon-induced Charge Separation at the Interface between Metal Nanoparticle and p-Type Semiconductor

Yukina Takahashi,[1,2] Taro Murayama,[1] Yurika Nakano,[1] and Sunao Yamada[1,3]
(Kyushu Univ.,[1] JST-PRESTO,[2] present address: ISIT[3])

### １．目的

局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示す金属ナノ粒子は，特定の波長の光を照射することにより，光のエネルギーをナノ粒子表面近傍のナノ空間に局在化することができることから，高効率な光エネルギー利用を可能にする新技術として近年注目を集めている．さらに，酸化チタンなどの n 型半導体と接合させることで，プラズモン誘起電荷分離(PICS)という現象を起こすことが知られている[1]．プラズモン共鳴波長の光照射化で，金属ナノ粒子から n 型半導体の伝導帯に電子が移動する現象であり，光電変換デバイスや光触媒への応用が期待されている．しかし，電子受容的な性質を持つ金属ナノ粒子の側に正電荷が生じるため，電荷分離効率が低く，金属ナノ粒子自体が酸化溶解してしまうため，系や材料が限られるという問題点があった．申請者らは，金属ナノ粒子に組み合わせる半導体として p 型半導体を採用することで，従来型 PICS の問題点を克服できる，新型 PICS システムの確立を目指している．今回は，新型 PICS を利用した全固体光電変換セルの開発を行ったので，これについて報告を行う．

### ２．実験

インジウムスズ酸化物(ITO)被覆ガラス電極上に，アルミナナノマスクをディップコート法で製膜し，その孔に銀や銅の金属ナノ粒子(MNP)を電解析出した[2]．その上に，p 型半導体をスプレーパイロリシス法で製膜し，対極として金をスパッタすることで，ITO/MNP/p-type semiconductor/Au セルを得た．キャラクタリゼーションは，UV-vis スペクトル測定，走査型電子顕微鏡(SEM)観察などにより行った．光電流測定の光源として，白色光にはシャープカットフィルター(<400 nm 以下カット)を装着した疑似太陽光(100 mW $cm^{-2}$)を，単色光にはバンドパスフィルターを装着した Xe ランプ(3.5×$10^{16}$ photons $s^{-1}$ $cm^{-2}$)を用いた．

### ３．結果および考察

これまでに，アルミナナノマスクを用いることで，金および銀ナノ粒子(AuNP，AgNP)の耐熱性が向上することを報告しているが[2]，同様の手法で銅ナノ粒子(CuNP)の耐熱性も向上できることを明らかにした(Fig. 1)．これによって，スプレーパイロリシス法での p 型半導体の被覆焼成が可能となった．そこで，酸化ニッケルや酸化イリジウムなどの p 型半導体を被覆焼成してセルを作製し，光電気化学測定を行った．光電流測定の結果，従来型 PICS の全固体光電変換セル[3]とは逆向きであるアノード光電流が得られたことから，AgNP および CuNP は，いずれも新型 PICS を利用した全固体光電変換セルに利用可能であることが示された．

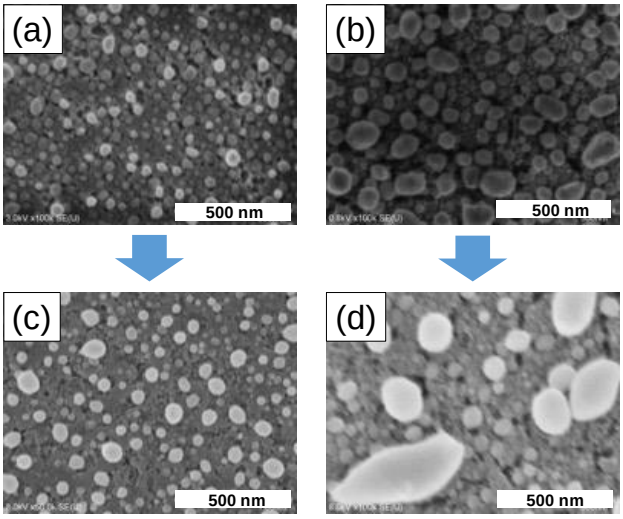



Fig. 1. SEM images of CuNPs electrodeposited on ITO electrodes (a, c) with and (b, d) without the $Al_2O_3$ nanomask (a, b) before and (c, d) after annealing at 350 °C for 5 min.

(1) Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(2) Y. Takahashi, T. Tatsuma, *Nanoscale* **2**, 1494 (2010).
(3) Y. Takahashi, T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 182110 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C05

## 透明電極および金属電極に担持した金属ナノ粒子における場所選択的光酸化還元反応

○西 弘泰，立間 徹（東大生研）

Site-Selective Photoredox Reactions at Metal Nanoparticles Deposited on Transparent and Metal Electrodes
Hiroyasu Nishi, Tetsu Tatsuma (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

### １．目的

我々は、金属ナノ粒子-半導体界面で起こるプラズモン誘起電荷分離現象（PICS）[1,2]に基づき、ナノ粒子上の局在電場の強い部分で場所選択的に酸化反応が進行することを見出し、光の回折限界以下の領域で粒子を加工する「光ナノ加工」に応用してきた[3-5]。近年、PICS と同様の光ナノ加工が、電位を制御した透明電極上で、半導体を用いなくても実現できることが明らかになった[5,6]。本研究では、光ナノ加工技術の更なる汎用化を目指し、透明電極上で場所選択的な還元反応および金属電極上で場所選択的な酸化反応を駆動することを目指した。

### ２．実験

液相合成した金ナノロッドを酸化インジウムスズ（ITO）電極上に担持し、ソックスレー抽出機を用いて熱メタノールで洗浄した。洗浄した電極を塩化白金酸を含む水溶液中に浸漬し、３電極系で+0.55 V vs. Ag|AgCl (sat. KCl)の電位を印加しながら短軸および長軸モードを励起した。液相合成した金ナノキューブを厚さ約 100 nm の金薄膜をスパッタした ITO 電極に担持し、熱メタノールで洗浄後に硝酸鉛(II)を含む水溶液中で+0.90 V vs. Ag|AgCl (sat. KCl)の電位を印加しながら Distal モードを励起した。

### ３．結果および考察

ITO 電極上で、塩化白金酸の存在下、+0.55 V の電位を印加しながら短軸モードおよび長軸モードを励起した後の、金ナノロッドの SEM 像を図 1a および b にそれぞれ示す。短軸モード励起時はナノロッドの側面部分に、長軸モード励起時はナノロッドの端部に白金とみられる析出物が観察された。励起したプラズモンモードに対応した位置に還元析出物が見られたことから、電位を制御した透明電極上では、金属ナノ粒子の局在電場の強い部分における場所選択的な酸化反応だけではなく、還元反応も駆動できることが示唆された。

金薄膜をスパッタした ITO 電極上で、鉛(II)イオンの存在下、+0.90 V の電位を印加しながら Distal モードを励起した後の、金ナノキューブの SEM 像を図 1c に示す。Distal モード励起時に電場が局在化するナノキューブの上面付近で酸化鉛(IV)と見られる析出物が観測された。以上の結果から、金属電極上でも場所選択的な酸化還元反応を駆動でき、光によって金属電極表面のモルフォロジーを制御できる可能性が示唆された。

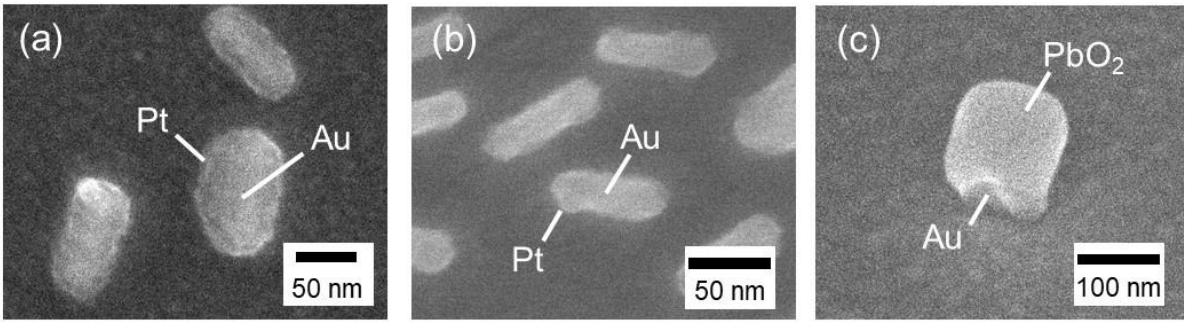



**Figure 1.** SEM images of (a,b) Au nanorods on an ITO electrode and (c) Au nanocube on a Au layer after excitation of (a) transverse and (b) longitudinal modes in the presence of $[PtCl_6]^{2-}$ and (c) distal mode in the presence of $Pb^{2+}$.

(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 and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **18**, 3209 (2018).
(4) H. Nishi, M. Sakamoto, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **54**, 11741 (2018).
(5) T. Tatsuma and H. Nishi, *Nanoscale Horiz.*, in press (doi: 10.1039/C9NH00649D).
(6) H. Nishi and T. Tatsuma, *Nanoscale* **11**, 19455 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C06

# ポーラスアルミナにもとづいた極微同軸ナノケーブルの形成と光化学反応場への応用

○近藤敏彰[1]，一之瀬玲皇[2]，黒沢みずき[2]，柳下　崇[2]，益田秀樹[2]（愛知工科大[1]，首都大都市環境[2]）

Formation of Coaxial Nanocable using Anodic Porous Alumina and its Application to Photochemical Reaction Field

Toshiaki Kondo,[1] Reo Ichinose,[2] Mizuki Kurosawa,[2] Takashi Yanagishita,[2] and Hideki Masuda[2] (Aichi Univ. Tech.,[1] Tokyo Metropolitan Univ.[2])

## １．目的

同軸ケーブルには導波管に見られるような遮断波長が存在しないため，同軸ケーブルの開口径を光波長よりも微細にすることで，光を光波長よりも小さな領域へ集光することが可能となる（図１）．このような同軸ナノケーブルは，ナノイメージングデバイスなどの新規な光機能デバイスへの適用が期待できる．デバイスの性能は，集光サイズに依存する．我々はこれまでに，代表的な自己規則化材料であるポーラスアルミナを出発構造とした同軸ナノケーブルの形成と光学特性評価に関して検討を行ってきた．本研究では，同軸ナノケーブルの開口径の更なる微細化に関して詳細な検討を実施した．加えて，得られた同軸ナノケーブルの光化学反応場への応用に関しても検討を行ったので報告する．

## ２．実験

Al に陽極酸化処理と口径拡大処理を交互に施すことで，テーパー形状を有する細孔が規則配列したポーラスアルミナを作製した．得られたポーラスアルミナをテンプレートとしてポリマーピラーアレイを作製した．ポリマーピラーアレイをテンプレートとし Ag を電解析出することで，Ag ナノホールアレイ（外部導体）を得た．原子層堆積（ALD）法により，Ag ナノホールアレイの細孔壁に $Al_2O_3$ 層（誘電体）を形成した．その後，細孔の空隙に Ag（内部導体）を電解析出させることで，同軸ナノケーブルアレイを得た．同軸ナノケーブルの開口径の微細化は，出発構造であるポーラスアルミナの細孔径を微細化することで行った．得られた試料の幾何学形状は，走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した．光学特性は，透過スペクトルを測定することで評価し，時間領域差分（FDTD）法により解析した．同軸ナノケーブルの光化学反応場への応用として，同軸ナノケーブルの伝搬光を用いた光架橋反応に関して検討を行った．同軸ナノケーブルの出射口付近にフォトポリマーを配置した後，もう一方の開口より光を入射し，伝搬光を用いて光架橋反応を誘起させた．反応後，未架橋部分を洗浄除去し，生成物の幾何学形状を SEM を用いて観察することで，集光サイズを評価した．

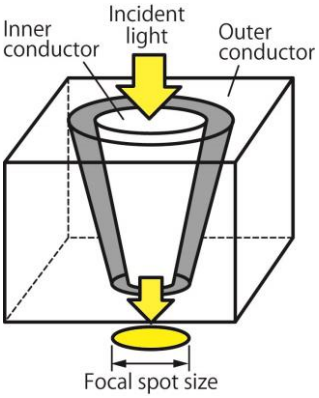



図1　同軸ナノケーブルを用いた光集光の模式図

## ３．結果および考察

図 2(a)，(b)には，本検討で得られた微細開口を有する同軸ナノケーブルアレイの(a)正面および(b)裏面の SEM 観察像を示す．SEM 像より，開口径が異なる様子が観察され，得られた同軸ナノケーブルがテーパー構造を有することが確認された．図 2(b)より，出射口の開口径は約 12nm であった．図 2(c)には，得られた同軸ナノケーブルの透過スペクトル測定結果を示す．同軸ナノケーブルアレイは，測定波長全域において光透過する様子が観察された．同軸ナノケーブルアレイの光化学反応場への応用について検討を行った．検討の結果，図 3 に示すように，同軸ナノケーブルの出射口付近において，光架橋反応による生成物の形成が観察された．本手法は，ナノイメージングデバイスなどの新規な光機能デバイス形成への適用が期待される．

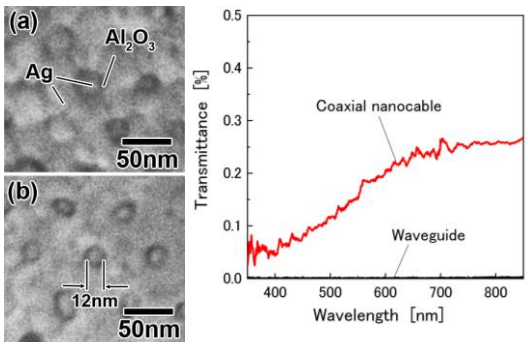



図2　同軸ナノケーブルの(a)正面，(b)裏面 SEM 像，および，(c)透過スペクトル測定結果

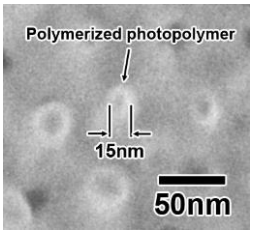



図3　光架橋反応により形成された生成物のSEM観察像

(1) 一之瀬，近藤，柳下，益田，第 9 回 CSJ 化学フェスタ，P2-106（2019）．
(2) 一之瀬，黒澤，近藤，柳下，益田，電気化学会第 86 回大会，3C08（2019）．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

# セッション3（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 11:15 ～ 12:00 A3会場(光) (2321)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C07(学生講演)] コアシェル構造をもつ Ag-In-Ga-S量子ドットの作製と水素発生反応の光触媒活性

○森 達哉[1]、亀山 達矢[1]、植松 太郎[2]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. 大阪大学）

11:15 ～ 11:30

[1C08(一般講演)] イオン液体／金属スパッタリング法による酸化モリブデンナノ粒子の合成と光電気化学特性

○秋吉 一孝[1,2]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[3]、鳥本 司[1,2] （1. 名大院工、2. 名大VBL、3. 阪大院工）

11:30 ～ 11:45

[1C09(学生講演)] 八面体 Auコアー Ag-Pt合金シェルからなる中空ナノ粒子電極触媒の作製と光照射による活性向上

○坂部 直人[1]、菅田 諒[1]、亀山 達矢[1,2]、鳥本 司[1] （1. 名大院工、2. さきがけ）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1C07

## コアシェル構造をもつ Ag-In-Ga-S 量子ドットの作製と水素発生反応の光触媒活性

○森　達哉[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]）

Synthesis of Ag-In-Ga-S nanoparticles with a core-shell structure and their photocatalytic activity for hydrogen evolution reaction

Tatsuya Mori,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Taro Uematsu,[2] Susumu Kuwabata,[2] and Tsukasa Torimoto[1]
(Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

### １．目的

クリーンエネルギーである水素を化石燃料や電力などを用いずに製造する 1 つの方法として、半導体光触媒を用いる水素生成が活発に研究されている。私たちのグループでは、Zn-Ag-In-S 固溶体量子ドットが水素発生反応に対して比較的高い光触媒活性を示し、それが粒子サイズ・形状・組成によって大きく変化することを報告した[1,2]。さらに、私たちは Ag-In-Ga-S 固溶体(AIGS)量子ドットの合成条件を精密に制御することで、粒子内部に深い結晶欠陥がなく、バンドギャップ発光を示す量子ドットの作製に成功した[3]。バルク AIGS 粒子では比較的高い水素生成光触媒活性を示すことが報告されているが[4]、ナノサイズ化することによる光触媒活性の変化は未だ知られていない。そこで本研究では、AIGS 量子ドットを作製し、その水素生成光触媒活性を評価した。さらに、量子ドット表面を異なる半導体で被覆してコアシェル構造を形成させ、光触媒活性の増大を試みた。

### ２．実験

AIGS 量子ドットおよびコアシェル構造 AIGS@$GaS_x$ 量子ドットは既報[3]に従い作製した。また、In 錯体を前駆体とすることで、$InS_x$ シェルを持つ AIGS@$InS_x$ コアシェル量子ドットを作製した。得られた量子ドットを、メルカプトプロピオン酸(MPA)と水酸化テトラメチルアンモニウムを含むエタノール溶液に加えて撹拌することで粒子表面の配位子置換を行い、親水性の量子ドットを得た。光触媒活性は、正孔捕捉剤として $Na_2S$ を含む水溶液に量子ドットを分散させて Xe ランプ光を照射(λ>350 nm)し、発生する水素量を定量することによって評価した。

### ３．結果および考察

Ga/(In+Ga)=0.65 をもつ AIGS 量子ドットは、バンドギャップエネルギーが 2.29 eV であり、大気中光電子収率分光から見積もった伝導体下端の電位は、$H^+$還元による水素発生に十分な電位を持っていた。量子ドットの吸収スペクトルは、配位子置換前後で大きな変化は見られなかった。いっぽう、発光スペクトルは大きく変化し、MPA 修飾によってバンド端発光が見られなくなり欠陥発光のみとなった。このことは、MPA 修飾によって粒子表面にキャリアのトラップサイトが形成されたことを示唆する。AIGS 量子ドットを光触媒として水素生成反応を行ったところ、光照射時間とともに水素生成量が増加したが、時間経過とともに水素生成速度が急激に減少した(Fig.1)。光触媒活性試験後の AIGS 量子ドットでは Ga/(In+Ga)=0.03 となり、Ga 含有率が著しく低下していたことから、水中における光照射によって $Ga^{3+}$が溶出することがわかった。半導体量子ドットは、コアシェル構造にすることで光学特性や耐久性が大きく向上する。そこで、コアシェル構造をもつ量子ドットである AIGS@$GaS_x$ および AIGS@$InS_x$ を光触媒として水素発生反応を行った。Fig. 1 に示すように、$GaS_x$ シェルを用いた場合では、ほとんど活性に変化はなかった。いっぽう、$InS_x$ シェルで被覆した量子ドットでは、光触媒活性の低下は見られたものの、4 時間までの光照射では、未修飾の AIGS 量子ドットと比べ約 4.5 倍の水素生成量を得た。

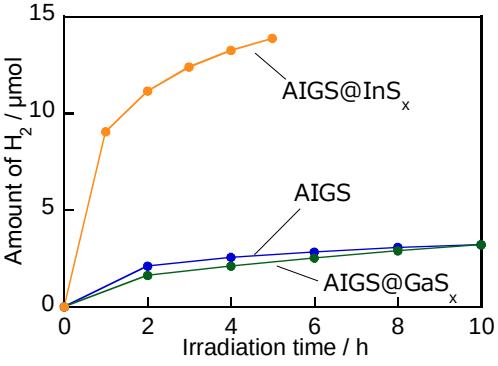



**Fig.1** Time courses of $H_2$ generation by irradiation to AIGS, AIGS@$GaS_x$, and AIGS@$InS_x$ QD photocatalysts.

(1) T. Kameyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24740 (2015). (2) T. Torimoto, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 27151 (2016). (3) T. Torimoto, et al., *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 42844 (2018). (4) J. S. Jang, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **128**, 13406 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C08

## イオン液体／金属スパッタリング法による
## 酸化モリブデンナノ粒子の合成と光電気化学特性

○秋吉一孝[1,2]，亀山達矢[1]，桑畑進[3]，鳥本司[1,2]（名大院工[1]，名大 VBL[2]，阪大院工[3]）

Syntheses and Photoelectrochemical Properties of Molybdenum Oxide Nanoparticles
by Ionic Liquid/Metal Sputtering Technique

Kazutaka Akiyoshi,[1,2] Tatsuya Kameyama,[1] Susumu Kuwabata[3] and Tsukasa Torimoto[1,2]
(Nagoya Univ.,[1] Nagoya Univ. VBL[2], Osaka Univ.[3])

### 1．目的

Au や Ag などの貴金属ナノ粒子は、光の電場振動の影響を受け、粒子表面の自由電子が集団振動を起こす。これは、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）と呼ばれ、LSPR を示す粒子と半導体を組み合わせると、光が照射された際に粒子から半導体へ電子が移動するプラズモン誘起電荷分離現象（PICS）が起こる。これを利用する光電変換や光触媒、バイオセンサの開発が進められている[1]。近年、自由電子密度を十分に有する金属酸化物についても LSPR を示すことが報告され、貴金属よりもコストが低く、可視から赤外域にかけて LSPR を制御しやすいなどの利点を有するため、注目されている[2]。しかし、粒子を液相化学還元で合成する場合、粒子の安定化のために厚い保護剤が必須であり、電子移動の阻害やセンサ感度の低下などが課題となっている。当研究室では、イオン液体に対して減圧下で金属スパッタリングすることによる簡便な金属ナノ粒子の合成法を開発している[3]。本研究では、この方法を用い、粒子表面に厚い保護剤のない酸化モリブデン（$MoO_x$）ナノ粒子を作製し、光電気化学応答への応用を試みた。

### 2．実験

イオン液体である 1-(2-ヒドロキシエチル)-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート（HyEMI-$BF_4$）に対し、Mo をスパッタリングすることで、Mo ナノ粒子を作製した。さらに、加熱処理により部分的に酸化させ、近赤外の 840 nm 付近に LSPR を示す $MoO_x$ ナノ粒子を作製した（Fig. 1）。この粒子をアセトニトリルに再分散させ、ITO 基板上に担持した電極を作用極とし、0.5 M $Na_2SO_4$ 水溶液に浸した。また、参照極に銀／塩化銀、対極に白金を用いて、作用極に電位を印加し、単色光を照射することで、各波長における電極の光電気化学応答を測定した。

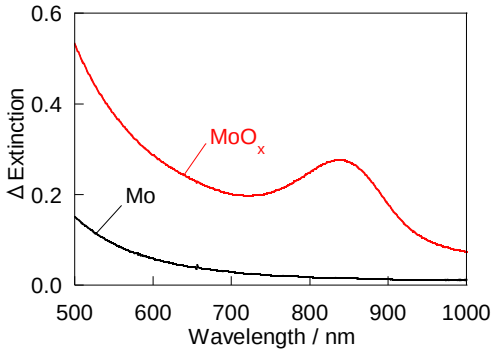



Fig. 1. Extinction spectra of Mo and $MoO_x$ NPs.

### 3．結果および考察

基板に対し、+0.5 V vs. Ag/AgCl を印加して光照射すると、Extinction スペクトルの LSPR に由来するピークに沿う形でアノード光電流が得られた（Fig. 2）。比較のため、ITO 基板のみで測定したところ、近赤外付近では光電流が観測されなかった。一方、600 nm 以下の短波長側における光電流の立ち上がりは、$MoO_3$ のバンド間遷移による吸収由来のものと考えられ、Extinction の傾向ともよく一致していた。以上から、この近赤外の応答は $MoO_x$ ナノ粒子からの電子移動を示唆する結果となった。今後、近赤外域における光電変換や光触媒、光電気化学的な LSPR センサへの応用などが期待される。

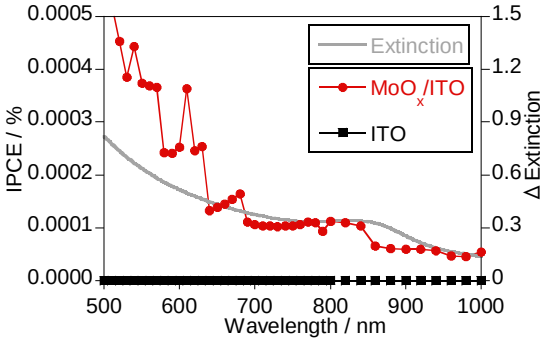



Fig. 2. Extinction (lines) and photocurrent action spectra of the $MoO_x$/ITO (circles) and ITO (squares) electrodes.

(1) T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, *Chem. Sci*., **8**, 3325 (2017).
(2) J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, and A. P. Alivisatos, *Nat. Mater*., **10**, 361 (2011).
(3) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, and S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243117 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C09

## 八面体 Au コアーAgPt 合金シェルからなる中空ナノ粒子電極触媒の作製と光照射による活性向上

○坂部直人 [1]，菅田諒 [1]，亀山達矢 [1,2]，鳥本司 [1]（名大院工 [1]，JST-さきがけ [2]）

Preparation of Octahedral Au@AgPt Hollow Nanoparticles and Their Enhanced Electrocatalytic Activity under Light Irradiation

Naoto Sakabe[1], Ryo Sugata[1], Tatsuya Kameyama[1,2], and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.[1], JST-PRESTO[2])

### １．目的

金属ナノ構造体は、サイズや形状を変化させることにより、それらの光学・電子・触媒特性を制御できる。なかでも、高価で資源リスクの高い白金触媒はナノ構造を制御することで高活性化し、その使用量の削減が期待できるため、異方形状制御、コア・シェル化や中空構造化などのナノ構造化が活発に研究されている。

一方、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）により、金属ナノ粒子表面に誘起される増強光電場は、光化学反応の促進、近接物質への電子移動を起こす。例えば、金ナノロッド表面に白金ーパラジウムシェルを形成したコアシェルナノ粒子では、LSPR を励起することで、酸素還元反応（ORR）に対する電極触媒活性が向上することが報告されている [1]。また、LSPR 特性は金属ナノ粒子の形状によって異なり、八面体金ナノ粒子ではその頂点付近に特に強い増強光電場を形成する [2]。そこで本研究では、八面体形状の Au ナノ粒子を内包する中空 AgPt 合金ナノ粒子を作製し、暗時と光照射時での ORR に対する電極触媒活性を調査することで、LSPR 励起の影響を評価した。

### ２．実験

Fig. 1 に八面体 Au コア-AgPt 中空ナノ粒子の作製スキームを示す。コアである八面体形状の Au ナノ粒子は、表面配位子としてポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド存在下でポリオール法により合成した。ここに、ポリビニルピロリドンを添加し、八面体 Au 粒子表面に Ag を還元析出させることで、立方体形状の Au@Ag コアシェルナノ粒子を得た。この粒子を塩化白金酸とガルバニック置換反応させることで、シェル部分の Ag を溶解させ、周囲に Pt を析出させた。ORR 活性評価は、酸素飽和 0.1 mol $dm^{-3}$ KOH 水溶液中でのサイクリックボルタンメトリー測定、および対流ボルタンメトリー測定により行った。照射光は LED 単色光（620 nm, 0.33 W $cm^{-2}$）を用いた。

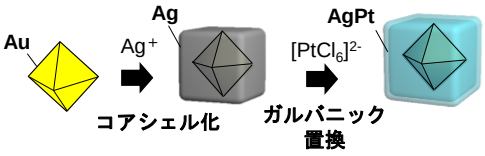



Fig. 1 Synthesis of octahedral Au@AgPt hollow nanoparticles

### ３．結果および考察

ガルバニック置換反応後の粒子を TEM 観察したところ、中心に約 80 nm の八面体粒子を内包する、平均約 110 nm の中空構造を有するナノ粒子が確認された（Fig. 2 挿入図）。ナノメートルスケールでの EDS 分析から、コア部分が八面体 Au 粒子であり、その周囲のケージ部分は Pt と Ag の合金からなることが示された。また、消光スペクトルでは Pt 析出後にもコアである八面体 Au ナノ粒子に由来する LSPR が波長 600 nm 付近に観測された。

この触媒粒子を担持して測定した酸素飽和下でのサイクリックボルタモグラムでは（Fig. 2）、620 nm 光照射の有無にかかわらず+0.9 V vs. RHE よりも負電位側で酸素還元に由来するカソード電流の増加が観察された。一方で、光照射を行わなかった場合と比較して、単色光照射することで、このカソード電流密度が大きくなり、ピーク電流密度は 1.6 倍にまで増大した。このことから、八面体 Au 粒子を内包する AgPt 中空ナノ粒子の LSPR を励起することによって、その ORR 活性が向上することが分かった。

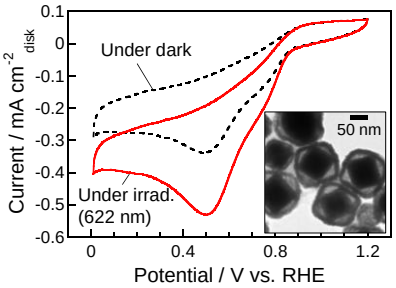



Fig. 2 Cyclic voltammograms of octahedral Au@AgPt hollow NPs (Inset) A TEM image of the particles.

(1) Z. Zheng, et al., *Nano Energy*, **41**, 233 (2017). (2) J. Heo, et al., *Chem Commun.*, 6120 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

# セッション4（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 13:30 ～ 14:30 A3会場(光) (2321)

主催：光電気化学研究懇談会

## [1C10(一般講演)] 電子トラップ密度分析解析にもとづく光触媒材料の設計と構造評価

○大谷 文章[1]、高島 舞[1] （1. 北海道大学）

13:30 ～ 13:45

## [1C11(学生講演)] 多層被覆 CdSナノロッドによる水の可視光電解酸化

○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）

13:45 ～ 14:00

## [1C12(一般講演)] 透明絶縁基板上に成膜した高性能 $Ta_3N_5$光電極による酸素生成

○東 智弘[1]、西山 洋[1]、佐々木 豊[1]、片山 正士[1]、嶺岸 耕[1]、山田 太郎[1]、堂免 一成[1,2] （1. 東京大学、2. 信州大学）

14:00 ～ 14:15

## [1C13(一般講演)] 圧力可変高温電気化学系の構築および酸素発生触媒開発への適用

○大坪 由貴[1]、山口 晃[1]、北台 紀夫[3]、中村 龍平[2,1]、宮内 雅浩[1] （1. 東京工業大学、2. 理化学研究所、3. 海洋研究開発機構）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1C10

# 電子トラップ密度分析解析にもとづく光触媒材料の設計と構造評価

○大谷文章・高島舞（北海道大学）

Design and Structural Characterization of Photocatalysts Based on Analysis of Electron-trap Density

Bunsho Ohtani and Mai Takashima (Hokkaido University)

## 1. 目的

光触媒をはじめとする固体の機能性材料の設計と調製における最大の問題点は，試料が同定されないまま議論が行われてきたことである．これは有機化合物の合成において，同定されなければどのような議論がはじまらないこととは対照的である．その結果として，おなじ原材料（といってもそれが同定されているかどうかは不明）をつかっておなじ工程で調製したものでも，ことなる特性（たとえば光触媒活性）をしめしたり，ほかの研究室からの報告を再現しようとしても期待される特性がえられなかったりということが頻発する．同定されないということは，「設計」どおりに調製されているかも確認されていないことなので，そもそも「設計」と称することが不適切であるともいえる．また，同定さえできていないのに，その試料の構造を「評価」できているとは考えられない．本研究では，光触媒などの半導体固体材料を同定する手法としての電子トラップ密度解析にもとづいた材料設計と構造評価についてのべる．

## 2. 実験

発表者らの研究室においてあらたに開発された逆二重励起光音響分光法（RDB-PAS）をもちいて電子トラップ密度のエネルギー分布（ERDT）を測定した[1,2]．RDB-PASは，比較的高強度の分光連続光によって価電子帯から空の電子トラップ（ET）に電子を励起させ，その結果あらたに生じる光吸収（可視から近赤外領域）を変調光によって光音響（PAS）測定するものである．励起連続光を長波長側から掃引すると，低エネルギー（深い）トラップから順に埋まっていくため，えられたスペクトルを長波長（低エネルギー）側から微分することによって，電子トラップのエネルギー分布をもとめることができる．酸化チタン(IV)（チタニア）試料の化学的滴定法[3]の結果をもとに密度の絶対値としたものを，価電子帯上端（VBT）基準のエネルギーの関数としてプロットしたものがERDTである．おなじ装置をつかったシングルビームのPAS測定によりえられたバンドギャップエネルギーからもとめた伝導帯下端（CBB）と電子トラップの総密度（TD）を組み合わせたERDT/CBBプロットをもちいた．

## 3. 結果および考察

金属酸化物粉末の場合，n型半導体に分類されるものはほぼすべてがCBB付近ERDTピークをあたえた（ただしチタニアをのぞいて密度は相対値）．CBBより高エネルギー側にも分布するのは，価電子帯から電子トラップへの吸光係数がきわめて小さいために，実際にはVBTではなく，VB内の高いDOS（density of states）からの励起によるため，エネルギーを過大評価していることがおもな原因である．市販チタニア試料では，TD（総密度）は比表面積とともに増大する傾向をしめしたことから，電子トラップはおもに表面に存在し，ERDTは表面構造を反映しているものと推察される．実際に，CBBに反映されるバルクの結晶構造とTDに反映される比表面積がほぼひとしい試料でも，ERDTが大きく異なる場合が多かった．ERDTのパターン形状，TDおよびCBBのそれぞれについて，2つの試料の一致度を0から1の値の一致度をもとめ，3つの一致度を乗算して全体の一致度（$\zeta$）をもとめると，おなじ製造工程でコード名だけが異なる場合には，高い一致度がえられた．さらに，3種類の光触媒反応に対する活性の一致度（$\zeta_{PC}$・0～1）を試料の一致度に対してプロットすると，$\zeta$が0.6以下では活性の一致はほとんどないが，0.6をこえると，$\zeta$とともに$\zeta_{PC}$が高くなり，$\zeta$が0.8以上では活性はほぼおなじといってよいレベルであった[4]．これらの結果をもとに，光触媒の設計と構造評価について，これまでとは異なるアプローチを解説する．

（1）Nitta, A.; Takase, M.; Takashima, M.; Murakami, N.; Ohtani, B. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12096-12099.
（2）Nitta, A.; Takashima, M.; Murakami, N.; Takase, M.; Ohtani, B. *Electrochim. Acta* **2018**, *264*, 83-90.
（3）Ikeda, S.; Sugiyama, N.; Murakami, S.-y.; Kominami, H.; Kera, Y.; Noguchi, H.; Uosaki, K.; Torimoto, T.; Ohtani, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 778-783.
（4）Nitta, A.; Takashima, M.; Takase, M.; Ohtani, B. *Catal. Today* **2019**, *321-322*, 2-8.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C11

## 多層被覆 CdS ナノロッドによる水の可視光電解酸化

○永井かなえ，石原由貴，加藤優，八木一三 (北海道大学)

Photoelectrochemical water oxidation at multilayer-coated CdS nanorods under visible light irradiation
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が普及しつつあり, 燃料としての水素の需要が高まっている. しかし現在, 水素燃料の多くは化石燃料の改質により生産されているため, 将来的には自然エネルギーである太陽光を利用した水分解による水素生成が期待される. 水分解では, 水素発生反応よりも対極で起こる酸素発生反応の方が遅く, 酸素発生効率を改善することが重要となる. 本研究では, 可視光に応答する半導体である CdS ナノロッドを多層被覆 [1] することで, 電荷分離を促進し, 被覆中間層の影響を水の光電気化学酸化挙動に基づき調査した.

### 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, 200 °C, 3.5 h 密閉した容器中で加熱処理することで, CdS ナノロッドを FTO 上に直接成長させた [2]. その試料を 0.1 M 酢酸亜鉛水溶液及び 0.1 M 硫化ナトリウム水溶液に交互浸漬を繰返すことで [3] 被覆中間層である ZnS 極薄層を形成したのち, 2 nm Pt, 4 nm Ni をそれぞれスパッタリング [1] することで多層被覆 CdS ナノロッドである 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, 電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により表面観察を行った. 光電気化学測定は, Ni/Pt/CdS 及び 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 1.0 V vs. RHE, Ar 雰囲気下の条件で, 測定中に可視光 ($\lambda \geq 450$ nm, 強度 6 mW cm$^{-2}$) を on/off することで ZnS 極薄層の有無による光電流応答を比較した.

### ３．結果および考察

調製した Ni/Pt/CdS 及び Ni/Pt/ZnS/CdS を FE-SEM により表面観察をしたところ, いずれの試料においても直径 140 nm のナノロッドが FTO 上に観察され, その形態に差異は見られなかった (Fig. 1). このことから, 交互浸漬により CdS ナノロッド上に析出した ZnS 層は極薄であることが予想される. ZnS 極薄層の有無による可視光照射下での水の酸化挙動を光電流により調査すると, Ni/Pt/CdS と比較して Ni/Pt/ZnS/CdS において高い光電流密度が観測された (Fig. 2). この結果に基づくと, Pt と CdS との界面に ZnS 層を導入することによる電荷分離の促進が示唆される.

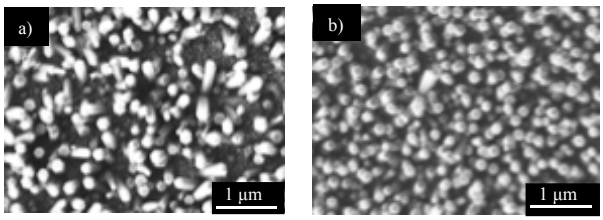



Fig. 1 (a) Ni/Pt/CdS 及び (b) Ni/Pt/ZnS/CdS の表面 FE-SEM 像

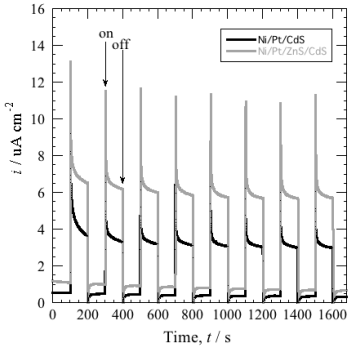



Fig. 2 Ni/Pt/CdS 及び Ni/Pt/ZnS/CdS による可視光照射下 ($\lambda \geq 450$ nm, 強度 6 mW cm$^{-2}$) における光電流応答 (電位: 1.0 V vs. RHE, 電解質: 1 M KOH 水溶液, 雰囲気: Ar)

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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C12

## 透明絶縁基板上に成膜した高性能 $Ta_3N_5$ 光電極による酸素生成

○東 智弘[1]，西山 洋[1]，佐々木 豊[1]，片山 正士[1]，嶺岸 耕[1]，山田 太郎[1]，堂免 一成[1,2]（東京大[1]，信州大[2]）

Oxygen Evolution Reaction Using Efficient $Ta_3N_5$ Photoelectrodes Prepared on Insulating Transparent Substrates

Tomohiro Higashi,[1] Hiroshi Nishiyama,[1] Yutaka Sasaki,[1] Masao Katayama,[1] Tsutomu Minegishi,[1] Taro Yamada,[1] and Kazunari Domen[1,2] (The Univ. of Tokyo[1], Shinshu Univ.[2])

### １．目的

太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する方法の一つとして、タンデム型の光電気化学（PEC）セルを用いた水分解反応による水素生成が検討されている[1,2]。タンデム型セル用の光電極に利用でき、かつ高効率に水を分解できる透明な光アノードが求められている。透明光アノード材料として吸収端波長を 600 nm に持つ $Ta_3N_5$ に着目した[2,3]。$Ta_3N_5$ の作製には、前駆体を高温のアンモニアガス雰囲気下で焼成し窒化する必要があるため、電子捕集層である透明導電性基板の電気特性が窒化反応によって劣化し、高性能な $Ta_3N_5$ 光アノードの作製をより困難にする[2,3]。そこで本研究は、窒化処理後で特性の変化しない石英を透明基板に用い、$Ta_3N_5$ 薄膜自身の導電性によって水分解反応を駆動する透明光アノードの作製を試みた。石英絶縁基板上における $Ta_3N_5$ 光アノードの半導体特性および PEC 酸素発生反応を精査した結果を報告する。

### ２．実験

両面研磨石英基板上に高周波マグネトロンスパッタリング法によって 750 nm 厚の $Ta_3N_5$ 前駆体を成膜した。前駆体薄膜をアンモニアガス雰囲気下で窒化し、$Ta_3N_5/SiO_2$ 透明薄膜を得た。酸素生成反応を促進する $NiFeO_x$ 助触媒を $Ta_3N_5$ 表面に修飾し[2]、$Ta_3N_5$ 表面にインジウムをはんだ付けしてオーミック接合を形成させた。インジウム部位にリード線を取り付け、不要な部分はエポキシ樹脂で絶縁して $NiFeO_x/Ta_3N_5/SiO_2$ 透明光アノードとした。$NiFeO_x/Ta_3N_5/SiO_2$ 透明光アノードを作用極、Ag/AgCl/sat'd KCl を参照極、Pt 線を対極にそれぞれ用い、Ar ガス雰囲気下で疑似太陽光（AM 1.5G）を照射して PEC 測定をおこなった。生成した酸素と水素をガスクロマトグラフによって定量した。

### ３．結果および考察

図 1 に $NiFeO_x/Ta_3N_5/SiO_2$ 透明光アノードの電流－電位曲線を示す。$NiFeO_x/Ta_3N_5/SiO_2$ 透明光アノードは、絶縁基板上に直接成膜されているにもかかわらず、疑似太陽光照射下で PEC 酸素発生反応による光電流を生成することができた。$NiFeO_x/Ta_3N_5/SiO_2$ 透明光アノードの酸素発生反応の開始電位は 0.65 V vs. 可逆水素電極（RHE）であり、1.23 V vs. RHE における光電流密度は 6.0 mA $cm^{-2}$ であった。既報の n 型窒化ガリウムを接合した両面研磨サファイア透明基板上に成膜した $Ta_3N_5$ 光アノードと同等の性能であり[2]、得られた光電流密度は疑似太陽光照射下における $Ta_3N_5$ の理論最大電流値の 47%に相当した。また Ta などの金属基板上に成膜した $Ta_3N_5$ 光アノードに匹敵する性能を示した[3]。窒化条件およびスパッタリング条件の最適化によって $Ta_3N_5$ の結晶性が向上し、電子と正孔の再結合を抑制し、$Ta_3N_5$ 自身の面内方向における導電性によって絶縁基板上でも高い光電流密度を示したと考えられる。

外部量子効率の入射波長依存性の結果から、$Ta_3N_5$ の吸収端波長である 600 nm までの光を用いて酸素生成していることがわかった。$NiFeO_x/Ta_3N_5/SiO_2$ 透明光アノードに 0.9 V vs. RHE の定電位を印可し、ガス発生量を測定したところ、ほぼ 100%のファラデー効率で水を分解し酸素を生成していることが明らかになった。

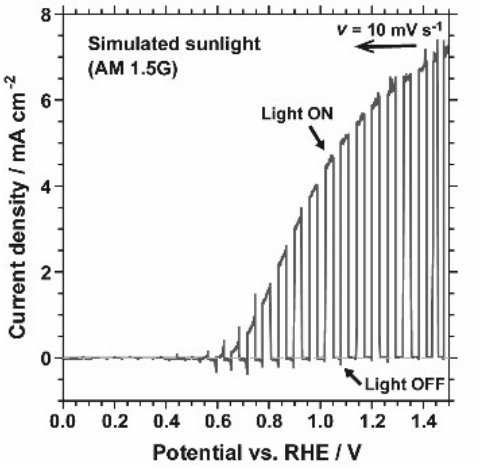



図 1. $NiFeO_x/Ta_3N_5/SiO_2$ 透明光アノードの疑似太陽光（AM 1.5G）照射下における電流－電位曲線。
$v$ = 10 mV $s^{-1}$、0.2 M リン酸カリウム水溶液（pH = 13）を電解液に用いた。

(1) J. R. McKone *et. al*., *Chem. Mater.* ***26***, 407 (2014).
(2) T. Higasi *et. al*., *Angew. Chem. Int. Ed.*, ***58***, 2300 (2019).
(3) M. Zhong *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.*, ***56***, 4739 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C13

## 圧力可変高温電気化学系の構築および酸素発生触媒開発への適用

○大坪由貴[1]，山口晃[1]，北台紀夫[2]，中村龍平[3,1]，宮内雅浩[1]
（東工大[1]，海洋機構[2]，理研[3]）

Design of pressure variable high temperature electrochemical system and application for OER catalyst
Yoshiki Otsubo,[1] Akira Yamaguchi,[1] Norio Kitadai,[2] Ryuhei Nakamura,[3,1] and Masahiro Miyauchi[1]
(Tokyo Tech,[1] JAMSTEC,[2] RIKEN[3])

### １．目的

高温電気化学を利用した物質合成は、室温大気圧下よりも広い範囲でのパラメータ設定が可能であり、触媒開発手法としての可能性を秘めている。

従来の密閉容器を用いる実験方法[1]では温度と圧力を独立に制御できないため、温度と圧力それぞれの影響を分けて議論することが困難であった。本研究では溶液をフローさせることで温度と圧力をそれぞれ独立に制御することを可能とした「圧力可変高温電気化学系」の構築を行った。

本研究では、一例としてこれを酸素発生触媒開発へと適応することで、圧力可変高温電気化学系による新規触媒開発の可能性を示すことを目的とした。

### ２．設計・製作

装置の耐圧電気化学セルの材質としては絶縁体であり、かつ化学的に不活性である PEEK を選択した。内部電極法による三電極系の構築を行い、200℃までの水溶液において電気化学測定が精度良く行えることを確認した。

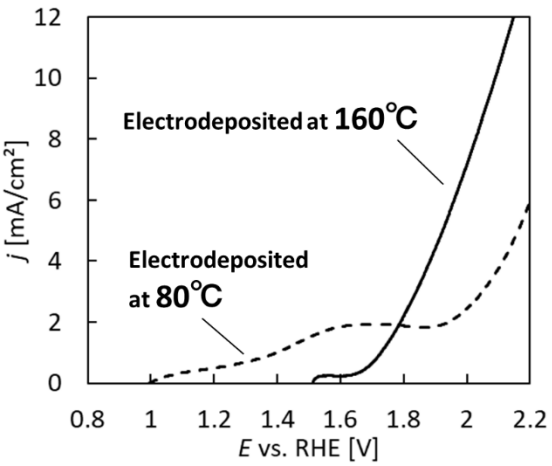



Fig. 1. 酸素発生触媒活性評価

### ３．実験

製作した圧力可変高温電気化学系を使用して $MnO_2$ の電析を行った。パラメータとして、温度、圧力、前駆体溶液のそれぞれを変化させ、電析物に与える影響について調べた。温度としては室温～160℃の範囲において電析を行った。圧力は 0.1Ma～4MPa の範囲において温度を 100℃に固定して電析を行った。前駆体溶液としては主に「0.5M 硫酸マンガン＋0.2M 硫酸水溶液」を使用したが、「0.5M 酢酸マンガン＋0.2M 酢酸水溶液」に変更した場合についても検証した。電析物は XRD、SEM、TEM、Raman によるキャラクタリゼーションを行った。また、Linear Sweep Voltammetry による酸素発生触媒活性評価を 20℃にて行った。電解質溶液としては 0.5M 硫酸ナトリウムに硫酸を pH が 2.0 になるまで加えたものを使用した。必要に応じて電析物に対して 200℃、2h の熱処理を空気中で行った。

### ４．結果および考察

XRD の結果から、高温で電析した $MnO_2$ ほど結晶性が高いことが判明した。一方で、圧力は電析物の格子定数に変化を及ぼすことが判明した。硫酸マンガン水溶液による電析では生成物は主に $\varepsilon$-$MnO_2$ であったが、酢酸マンガン水溶液による電析では $\alpha$-$MnO_2$ が主な電析物となった。前駆体溶液の違いによる電析物の変化には陰イオンの違いの他にも pH による影響があると考えられる。

160℃、1MPa で電析した $MnO_2$ は 80℃で合成された $MnO_2$ よりも高い酸素発生触媒活性を示した。(Fig. 1.) これは高温での電析が $MnO_2$ の結晶性を高め、活性向上に寄与したためであると考えられる。また、熱処理によっても酸素発生触媒活性が向上することを確認した。

本研究によって構築した圧力可変高温電気化学系は酸素発生触媒だけでなく、他の機能性材料の合成にも適用可能である。

(1) M. Yoshimura et al, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.28, No.11, 2007-2009 (1989)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

# セッション5（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 14:30 ～ 15:30 A3会場(光) (2321)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C14(一般講演)] 酸化チタンがコートされた $CaFe_2O_4$電極の作製と光電気化学的水分解

○伊田 進太郎[1]、粟屋 恵介[1]、鯉沼 陸央[1] （1. 熊本大学）

14:30 ～ 14:45

[1C15(学生講演)] 固体窒素源 $LiNH_2$を用いる InN微粒子の合成と光電気化学的評価

○濱島 光司[1]、萬関 一広[1]、杉浦 隆[1] （1. 岐阜大学）

14:45 ～ 15:00

[1C16(一般講演)] シリコンの金属援用エッチングにより形成される多孔質構造の決定因子

○古川 恭平[1]、岩本 圭史[1]、島田 祐暉[1]、松本 歩[1]、八重 真治[1] （1. 兵庫県立大学）

15:00 ～ 15:15

[1C17(一般講演)] ピレンのミリ秒時間分解電気化学発光スペクトル：エキシマー発光の速度論的解析

○石松 亮一[1]、中野 幸二[1] （1. 九州大学）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1C14

## 酸化チタンがコートされた $CaFe_2O_4$ 電極の作製と光電気化学的水分解

○伊田進太郎[1]，粟屋圭介[1]，鯉沼陸央[1]（熊本大学[1]）

Photoelectrochemical Water Splitting Using $TiO_2$-coated $CaFe_2O_4$ Electrode

Shintaro, Ida[1] Keisuke Awaya,[1] and Michio Koinuma[1] (Kumamoto Univ.,[1])

### １．目的

太陽光の可視光領域の光を利用して水を水素と酸素に分解できる光触媒がいくつか報告されるようになってきており、このような人工光合成による 水素製造も研究室レベルから産業化を見据えた研究が始まっている．しかしながら、太陽光エネルギーを水素に変換する効率は依然と低く、現在 と同価格の水素を提供するためには大きなブレイクスルーが必要とされている．$CaFe_2O_4$ の価電子帯は+1.3V vs HNE と報告があるため、水の酸化（酸素発生）の電位を考えると $CaFe_2O_4$-金属電極の組合せでは無バイアスでの水の光電気化学分解は難しい．しかしながら、最近我々が作製した $CaFe_2O_4$ の価電子帯準位を Mott-Schottky Plot により見積もると、約+1.5V vs HNE となり、$CaFe_2O_4$-金属電極の組合せでも無バイアスでの水の光電気化学分解が可能になる可能性が出てきた．しかしながら、$CaFe_2O_4$ は反応中に徐々に分解するため $TiO_2$ 層などの表面保護層の導入が必要である．そこで、本研究では、$TiO_2$-coated $CaFe_2O_4$ 電極を作製し、$CaFe_2O_4$-金属電極の組合せで無バイアスで水の光電気化学分解が可能か検討した[1]．

### ２．実験

$CaFe_2O_4$ 粉末は $Ca(CH_3COO)_2$・$H_2O$ と $Fe(NO_3)_3$・$9H_2O$ を Ca：Fe＝1.0：2.0～1.8、となるように秤量し、100mL の蒸留水に溶解させ、100℃で 15min 撹拌させた後、25mL の 5wt% ポリエチレングリコール水溶液($M_w$ = 2,000,000)を加え、150℃で蒸発乾固を行った．その後、400℃で有機成分を分解した後 1100℃で 3h 焼成することにより作製した．この $CaFe_2O_4$ の粉末をエタノールに分散させ、Pt 基板上に垂らして、80℃のホットプレート上で乾燥を繰り返し、Pt 基板に $CaFe_2O_4$ 粉末が 50mg/cm$^2$ 付着するようにした．その後、1200℃で 2h 焼成することにより $CaFe_2O_4$ 電極の作製を行った[2)]．その後、$TiO_2$ 層を $CaFe_2O_4$ 電極上に形成し、3 極式セルを用いて可視光照射下、紫外線照射下で光電気化学特性を測定した．また、$CaFe_2O_4$ 電極と $RuO_2$/Pt 電極を組み合わせ、電極間を短絡させ、光を連続照射することで、水の光分解活性を調査した．

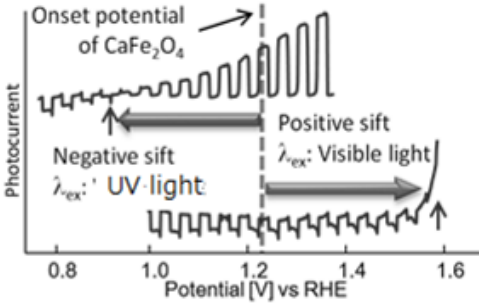



Fig.1 photoelectrochemical property of $TiO_2$-coated $CaFe_2O_4$ electrode under visible or UV light illuminations in 0.1 M NaOH aq

### ３．結果および考察

疑似太陽光源照射下で $CaFe_2O_4$ 電極のオンセット電位の $TiO_2$ の膜厚依存性を測定すると電位は卑方向にシフトし、$TiO_2$ 層を導入すると、$CaFe_2O_4$ のオンセット電位が 1.3 V から 0.9 V までシフトしたため、この条件で無バイアスでの水の光電気化学分解を達成するためには $TiO_2$ 層の導入は負の効果を示すことが分かった．しかしながら、光の照射波長を変えてオンセット電位を評価すると、$TiO_2$ のバンドギャップよりも小さいエネルギーの可視光を照射した場合、オンセット電位は貴方向にシフトし、$TiO_2$ のバンドギャップよりも大きなエネルギーをもつ紫外線を照射するとオンセット電位は卑方向にシフトすることがわかった（Fig.1）．そこで、作製した $TiO_2$-coated $CaFe_2O_4$ 電極と $RuO_2$/Pt 電極を接続し、470nm の光を照射しながら無バイアス下で水の光分解を実施すると、12 時間以上安定に光電流（約 500nA/cm$^2$）が観察され、ほぼ 100%の電解効率で水素が生成していることが確認された。

(1) Ida, S., Kearney, K., Futagami, T., Hagiwara, H., Sakai, T., Watanabe, M., Rockett, A., Ishihara, T., *Sustainable Energy and Fuels*, 1, 280 (2017).
(2) Ida, S., Yamada, K., Matsunaga, T., Hagiwara, H., Matsumoto, Y., Ishihara, T. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 17343 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C15

## 固体窒素源 $LiNH_2$ を用いる InN 微粒子の合成と光電気化学的評価

○濱島 光司[1], 萬関 一広[1],杉浦 隆[1]（1.岐阜大学）

Synthesis of InN particles using a $LiNH_2$ solid nitrogen source and their photoelectrochemical evaluation

Koji Hamajima[1], Kazuhiro Manseki[1], Takashi Sugiura[1] (1. Gifu Univ.)

### １．目的

窒化インジウム InN は LED、太陽電池等の光機能デバイスへの応用に向け注目されている半導体材料である。当研究室では塩化インジウム $InCl_3$ および固体窒素源としてリチウムアミド $LiNH_2$ を用い、窒素雰囲気下での InN の合成を報告している[1]。しかし、固体窒素源を用いた場合、固相反応となるため、反応の均一性、収率が問題となる。これを改善するため、本研究では、溶融塩法の適用を試み、固体窒素源 $LiNH_2$ を用いる InN 微粒子の合成と光電気化学的評価を行った。

### ２．実験

窒素雰囲気下、吸湿を防止するため、120℃に加熱したホットプレート上にメノウ乳鉢を置き、LiCl-KCl(0.6mol-0.4mol)溶融塩に $LiNH_2$(0.7mol)、$InCl_3$(0.1mol)を加え、混合した。試料をカーボンるつぼに移し、電気炉に入れ、試料乾燥のため真空中 200℃、1 時間保った後、窒素雰囲気下において 400℃、2 時間合成を行った。放冷後 0.1M HCl、蒸留水で洗浄し、乾燥した。XRD 測定、拡散反射スペクトル測定、SEM-EDX 測定により得られた試料を評価した。さらにペースト電極を作製し、光電気化学評価を行った。

### ３．結果および考察

Fig.1 に、400℃、2 時間の合成条件で窒化合成して得られた粉末の XRD 測定結果を示す。六方晶ウルツ甲型の InN に加えて、不純物として $In(OH)_3$ が生成することがわかった。Fig.2 に合成した粉末の SEM 像を示す。50～100 nm のサイズの微粒子が凝集していることが分かった。現在、$In(OH)_3$ の除去を試みている。ペースト電極を用いた光電流－電位測定を行ったところ、アノード光電流が観測され、n 型の半導体特性を示すことが分かった。溶融塩の有無、合成温度、合成時間による結晶サイズや形態、構造、光学特性、および光電気化学測定について報告する。

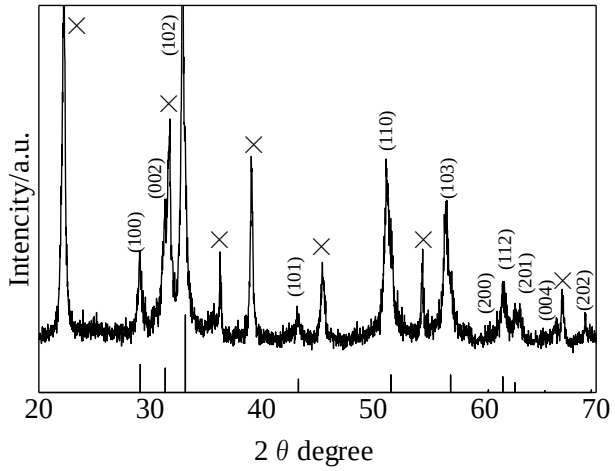



Fig.1 溶融塩法を用いて合成した InN の XRD パターン(合成条件:400℃、2 時間)
(×:$In(OH)_3$)

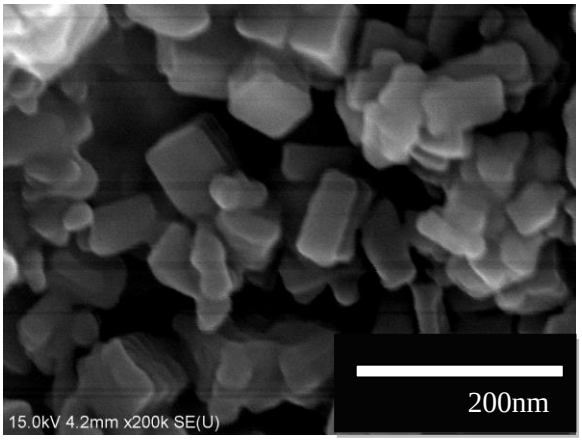



Fig.2 溶融塩法を用いて合成した粉末の SEM 像

[1] Tiansheng Zhang, Akira Kouyama and Takashi Sugiura. *JCS-Japan.* **120**, 25-29 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C16

## シリコンの金属援用エッチングにより形成される多孔質構造の決定因子

○古川恭平，岩本圭史，島田祐暉，松本 歩，八重真治（兵庫県立大）

Determinants of Porous Structures Formed by Metal-Assisted Etching of Silicon

Kyohei Furukawa, Keishi Iwamoto, Yuki Shimada, Ayumu Matsumoto, and Shinji Yae (Univ. of Hyogo)

### １．目的

貴金属粒子を担持したシリコン(Si)基板を過酸化水素($H_2O_2$)や酸素($O_2$)を含むフッ化水素酸(HF)水溶液に浸漬すると，貴金属粒子直下の Si が優先的に溶解し，多孔質 Si が形成される [1,2]．この現象を金属援用エッチングと呼んでいる．外部回路を用いない簡便なプロセスであること，触媒の形状に応じた多孔質構造を作製できることから，低コストで多様性のある半導体微細加工技術として注目されている．金属援用エッチングでは，金属触媒上で酸化剤が還元されて Si に正孔が注入される局部カソード反応と注入された正孔と HF により Si が酸化溶解する局部アノード反応の局部電池機構により反応が進行する．我々はこれまでに，担持する金属種により形成される多孔質構造が異なり，白金(Pt)を用いた場合は Si 表面近傍にメソポーラス層が形成されるとともに，Si 表面が全面腐食することを報告した [3]．本研究では，多孔質構造を形成する要因の一つとして金属触媒の被覆率に着目し，貴金属粒子の被覆率が異なる Si 基板を用いて得られる多孔質構造およびエッチング中の Si の電極電位を調べた．

### ２．実験

Si 基板には単結晶 n-Si(100)ウェーハ(CZ 法, 0.5~10 Ωcm)を用いた．前処理を施した Si 基板を HF を含む金属塩水溶液に浸漬し，貴金属粒子を析出させた．貴金属粒子の被覆率は析出時間により制御した．貴金属を担持した Si 基板を $H_2O_2$ を含む HF 水溶液に暗状態で浸漬し，エッチングを行った． また，対極に Pt リング，参照極に Ag/AgCl 電極を用いて，Si の電極電位を測定した．

### ３．結果および考察

Fig. 1 に Pt 粒子を担持した試料のエッチング後の断面 SEM 像を示す．Pt 被覆率 30%の方が 12%のものよりも粒子を底に持つ孔が短くなっている．Fig. 2 にそれぞれの試料のエッチング中の電極電位を測定時間 60~120 s で平均した値を示す．Si 電極電位は，Pt 被覆率の増加に伴い， 低下している．Pt 被覆率の高い試料の粒子を底に持つ孔が短かったことと合わせて， Pt 被覆率の増加に伴い，部分カソード反応の過電圧が上昇し，混成電位が卑にシフトしたと考えられる．このように，金属触媒の被覆率によって，形成される多孔質構造やエッチング中の Si 電極電位が変化することが分かった．

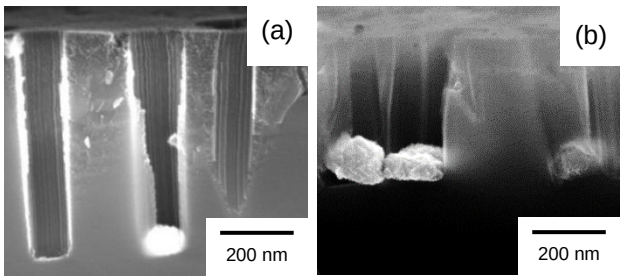



Fig. 1. Cross-sectional SEM images of Si after the etching for 60 s
Pt coverage: (a) 12%, (b) 30%

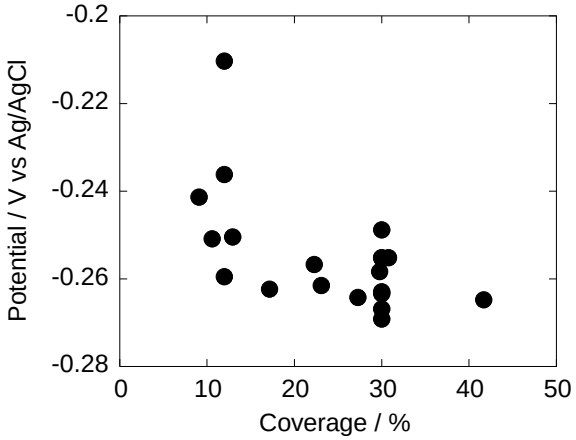



Fig. 2. Potential of Si during the etching as a function of Pt coverage

謝辞　本研究は，JSPS 科研費 JP17K14506, JP19K05082, ひょうご科学技術協会の助成を受けて行いました．

(1) S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, and H. Matsuda, *Electrochem. Commun.* **5**, 632 (2003).
(2) 松本 歩，八重真治，表面技術 **69**, 628 (2018).
(3) A. Matsumoto, H. Son, M. Eguchi, K. Iwamoto, Y. Shimada, K. Furukawa, and S. Yae, *RSC Adv.* **10**, 289 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C17

## ピレンのミリ秒時間分解電気化学発光スペクトル：エキシマー発光の速度論的解析

○石松亮一，中野幸二（九大院工）

Time-Resolved Electrogenerated Chemiluminescence Spectra of Pyrene: Kinetic Analysis of the Excimer Emission

Ryoichi Ishimatsu, and Koji Nakano (Kyushu Univ.)

### １．目的

電気化学発光（ECL）は、電極反応で生成したラジカルイオン種間の電子移動によって励起状態が形成され、放射失活することによって観測される。光励起において、ピレン溶液では、濃度の増加とともにモノマー発光に加え、エキシマー発光を示すことがよく知られている。一方、ECL では、比較的低濃度（～1 mM）においても、モノマー発光が観測されず、エキシマー発光のみが観測されることが古くから報告されている。モノマー発光が観測されない理由として、ピレンのラジカルカチオンとアニオンがイオン対を形成するのでエキシマーを形成しやすいという提案がなされている。しかしながら、このモデルでは、モノマーに由来する ECL が観測されない理由を十分に説明できない。また、この電子移動からエキシマー形成までのダイナミクスは十分に解明されていない。最近、われわれは、ピレンのミリ秒時間分解 ECL スペクトルを測定することによって、初めてモノマーECL を観測することに成功した。また、このモノマーECL は数 ms 程度の間に消失することが分かった。本発表では、ピレンのモノマーECL の減衰とエキシマーECL の速度論的考察について報告を行う。

### ２．実験

0.1 M の tetrabutylammonium hexafluorophosphate を含む 1 mM ピレンのアセトニトリル溶液を調製した。測定には作用極に白金 disk ($d$ = 3 mm)、対極に白金コイル、参照極に銀線を用いる 3 電極式セルを用いた。ピレンの還元のピーク電位を 0.2 V 程度超えるような電位を 50 ms 間印加し、その後、ピレンの酸化ピーク電位を 0.2 V 程度超える電位を 50 ms 印加し、ピレンのラジカルアニオンとカチオンをそれぞれ生成した。白金 disk 電極の下方に設置した光ファイバーを通して、分光器を備えた EMCCD カメラ(ProEM 512, Princeton Instruments)に発光を導入し、時間分解 ECL スペクトルを取得した。スペクトルの積算時間は 1 ms であった。

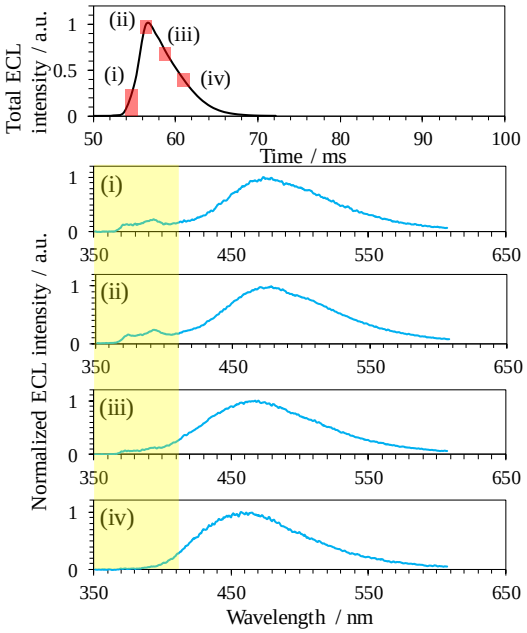



図 1. 電位ステップによって得られた ECL 強度とその各時間における ECL スペクトル.

### ３．結果および考察

図 1 に、電位ステップで得られた ECL 強度と時間分解 ECL スペクトルを示す。電位をステップさせた直後には、360～400 nm 付近に振動構造を持つモノマーECL が観測されているが、その後、モノマー成分は数 ms 程度で消失した。また、ブロードな発光成分は時間経過とともに短波長側にシフトしている。発光波長から、エキシマー状態(E*)は、モノマーの励起状態(M*)に比べ 0.6 eV 程度安定化されていることがわかる。よって、E* → M* + M の乖離はエネルギー的に不利であるので、ECL で観測されたモノマー成分は、ラジカルイオン種間の電子移動が比較的離れた距離で起こっていることを示唆している。したがって、ピレンの ECL では、まず、電子移動によって M*が形成し、その後拡散によってさらに近づいた M*と M によって E*が形成していると考えられる。また、モノマーECL の消失とブロードな ECL 成分の短波長シフトは、電極酸化で生成したピレンがラジカル重合を起こすことによってピレンのオリゴマーが生成し、この ECL を観測していることが発光スペクトルの解析によって示唆された。これらの詳細は当日発表する予定である。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

# セッション6（一般講演）

2020年3月17日(火) 15:30 ～ 16:15 A3会場(光) (2321)

主催：光電気化学研究懇談会

## [1C18(一般講演)] n-Si/Ge系増感型熱利用発電におけるフェルミ準位と出力の相関

○松下 祥子[1]、稲川 ゆり[1]、関谷 颯人[1]、池田 拓未[1]、木幡 晴輝[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]（1. 東京工業大学）

15:30 ～ 15:45

## [1C19(一般講演)] Ge増感型熱利用電池の発電特性における電解液濃度依存性 Electrolyte concentration dependence on discharging time of Ge sensitized thermal cell

○関谷 颯人[1]、池田 拓未[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、松下 祥子[1]（1. 東京工業大学大学院）

15:45 ～ 16:00

## [1C20(一般講演)] Ge増感型熱利用電池の電池特性における電極間距離依存性

○木幡 春輝[1]、池田 拓未[1]、関谷 颯人[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、松下 祥子[1]（1. 東京工業大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1C18

# n-Si/Ge 系増感型熱利用発電におけるフェルミ準位と出力の相関

○松下祥子，稲川ゆり，関谷颯人，池田拓未，木幡晴輝，磯部敏宏，中島章（東工大材料）
Electrolyte density dependence of Ge sensitized thermal cell`s battery characteristic
Sachiko Matsushita, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima (Tokyo Tech)

## １．目的

増感型熱利用発電(STC)は、色素増感型太陽電池での色素の光励起を半導体の熱励起に変えたものであり、熱源に触れるか埋めるかすると発電し [1, 2]、すでに STC による液晶作動や LED 点灯などが確認されている。一方、例えば有機ペロブスカイト増感型電池を光励起したときと熱励起したときでは、熱励起の方が必ず開放電圧が小さくなる。我々は、この差は、有機ペロブスカイト内の電子状態が、光励起では擬フェルミ準位、熱励起ではフェルミ準位になるためと考察した [3]。今回、本考察を示すために、熱励起電荷生成層である n-Si/Ge 電極のフェルミ準位を変化させた際に、電池特性がどのように変わるかを検討した。

## ２．実験

エタノールで洗浄した Si//Ge 基板(トーニック(株)製)を 5%HF 水溶液に 5 min 浸漬しイオン交換水でリンス，これを作用極とした．また対極である ITO 基板はエタノール，イオン交換水，アセトンで 1 min ずつ超音波洗浄を施し，導電面に直径 6 mm の孔を有する絶縁テープを貼り付けた．一方不活性雰囲気のグローブボックス内で，銅イオン電解液(($Cu^{+}$: $Cu^{2+}$ =1 : 1) + LiCl in PEG1g)を作製した．得られた電解液を対極のテープ孔に 1 μL 滴下し，作用極の Ge 側で被覆させることで STCs を作製した．得られたセルを恒温槽内に設置し，室温・80℃での電気化学測定からその電池特性を評価した．なお放電電流は 200，100，50，25 nA とし，作用極には n-Si のドープ量の異なる 3 種類の基板（HD : $1.5\times10^{18}$ 個/$cm^3$，MD : $2.0\times10^{15}$ 個/$cm^3$，LD : $1.5\times10^{14}$ 個/$cm^3$）を用いた．

## ３．結果および考察

電流電圧曲線(Fig. 1a)より、いずれの基板でも 80ºC においてイオン拡散律速の発電特性が伺えた。短絡電流の大きさは電極/電解液面積にも依存するため、ここでは議論を省き、目的である開放電圧に着目する。電極の面抵抗と開放電圧の関係(Fig. 1b)から、両者には相関性が見られないことが分かる。ここで作用極のフェルミ準位を計算するために n-Si，Cr，Ge の電子密度を検討する．真性半導体の熱励起電荷密度 $n_i$ は $n_i = \sqrt{N_c N_v}\exp\left(-\frac{E_g}{2k_bT}\right)$ ($N_c, N_v$: 伝導帯および価電子帯の有効状態密度、Eg: バンドギャップ、$k_b$: ボルツマン定数、T: 温度)で与えられ、Si，Ge は 80 ºC でそれぞれ $1.4\times10^{11}$ 個/$cm^{-3}$, $2.7\times10^{14}$ 個/$cm^{-3}$ と求まる．これは n-Si のドープ量に比べて小さい．Ge のフェルミ準位は，$E_f = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4}k_bT\ \ln\left(\frac{m_h}{m_e}\right)$ ( $m_h$: 有効正孔質量，$m_e$: 有効電子質量)より -4.42 eV、n-Si のフェルミ準位は中温領域の不純物半導体として，$E_f = E_C - k_bT\ \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right)$($N_D$: ドナー数)これより，各層の厚さを考慮した，作用極全体のフェルミ準位は，HD >> LD ≅ MD となり，開放電圧値と同様の傾向を示し(Fig. 1c)、本系の開放電圧が作用極のフェルミ準位を反映しているとの仮説が裏付けられた．

【謝辞】本研究を支援してくださる、三櫻工業株式会社トーニック株式会社、住友財団、に感謝いたします。

1) S. Matsushita, et al. *Mater. Horiz.*, 2017, **4**, 649–656.2., 2) S. Matsushita, et al., *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 18249-18256., 3) S. Matsushita, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**, 13-18.

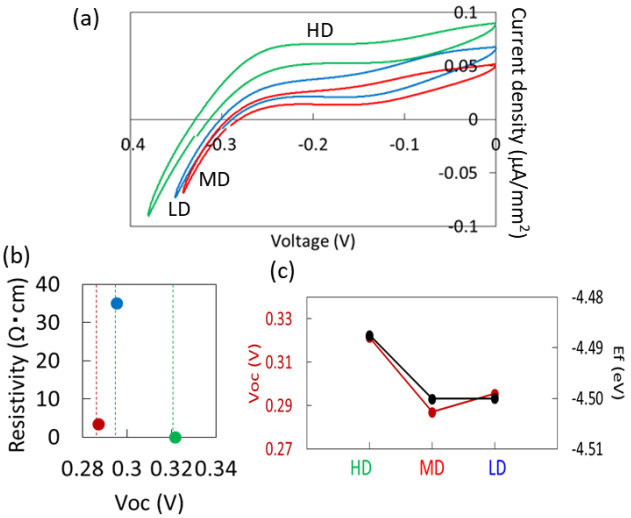



**Fig. 1.** Cyclic voltammogram at 80 ºC (a), sheet resistivity at room temperature (b), and the measured $V_{oc}$ and calculated Fermi level (c) using high-doped (green), middle-doped (red), and low-doped (blue) *n*-Si as electron transport materials.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C19

# Ge 増感型熱利用電池の発電特性における電解液濃度依存性

○関谷颯人，池田拓未，磯部敏宏，中島章，松下祥子 (東工大材料)

Electrolyte density dependence of Ge sensitized thermal cell`s battery characteristic

Hayato Sekiya, Ikeda Takumi, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Sachiko Matsushita (Tokyo Tech)

## １．目的

我々は色素増感型太陽電池に学び、熱エネルギーを利用して電気を生み出す「増感型熱利用電池(Sensitized thermal cell, STC)」を提案し検討を行っている。[1-2]本系は、色素増感型太陽電池における色素の光励起電荷の代わりに半導体の熱励起電荷を利用することで電解液内での酸化還元反応を引き起こしており、冷却部を用いることなく発電が可能であることを特徴としている。本研究では発電性能の向上を目的に、Ge 系 STC の長期動作に対し電解液内の Cu 濃度が及ぼす影響について調査を行った。

## ２．実験

Ge を用いた STC を以下の手順で作製した。Ar 雰囲気のグローブボックス内で CuCl、$CuCl_2$、LiCl、PEG を、メノウ乳鉢を用いて 10 分間混合し電解液を作製した。この際電解液は $Cu^+ : Cu^{2+}$ =1 : 1、PEG1g に対して LiCl(0.60, 1.2, 1.8 mmol/g)、Cu イオン(0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mmol/g)の条件で作製した。半導体で生成した熱励起電子を輸送する材料として *n*-Si を選定し、*n*-Si 基板上に Ge を蒸着させた基板 (トーニック(株)製) を使用した。作製した電解液を FTO 対極に滴下し、スペーサーを挟んで *n*-Si / Ge 基板を被覆させることで Ge 系 STC を作製した。得られたセルの、室温から 80 °C における *I-V* 曲線および一定電流放電下における電圧の長期動作を電気化学測定システムによって評価した。以上の測定において作用電極は *n*-Si/Ge とした。

## ３．結果および考察

Fig. 1 に電解液内の Cu イオン濃度と発電時間の関係について測定した結果を示す。電解液内の Cu イオン量増加に伴い、発電時間が減少していくことが分かった。発電後の電解液を光学顕微鏡を用いて観察したところ、発電後に Cu 粒子の生成が確認された。また Cu 粒子生成量は Cu イオン量増加に伴い増加していくことが確認された。この結果から Cu イオン量増加に伴い、期待していた $Cu^+ \leftrightarrows Cu^{2+}$の酸化還元反応のみではなく、$Cu^+$ or $Cu^{2+} \rightarrow$ Cu の反応が生じ、発電時間の減少につながったと考えられる。

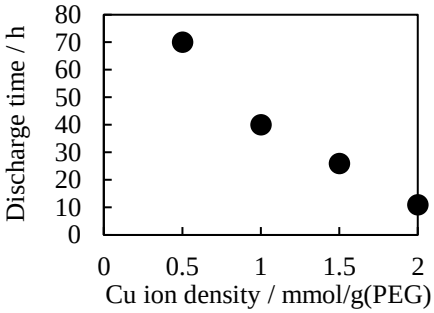



Fig. 1 Cu ion dependence on discharging time.

Fig. 2 に Cu イオン濃度(2.0 mmol/g)のセルについて I-V 曲線の温度依存性を測定した結果を示す。30ºC から 50ºC の範囲では熱励起電荷律速、60ºC～80ºC の範囲では電解液内での拡散律速となることが示された。熱励起電荷の生成数は高温になるほど増加するため、高温においてイオン拡散律速に変化したと考えられる。また Cu イオン濃度の異なる電解液について同様の測定を行ったところ、Cu イオンの濃度が低下するほど、拡散律速に移行する温度が低下した。これは電解液内の Cu イオン量が減少すると、電解液内でのイオンの拡散速度が低下するためであると考えらえる。また 80ºC において拡散律速である点から、本系の性能向上には電解液の改善が重要であることが示された。

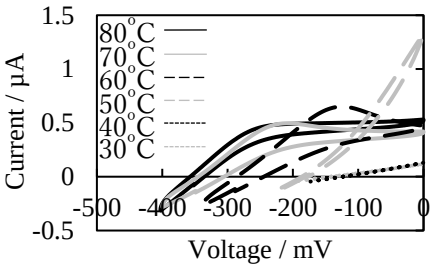



Fig. 2 Temperature dependence of I-V curve.

LiCl 濃度が本系に与える影響など、その他の結果については発表にて報告する。

【謝辞】本研究を支援してくださる、三櫻工業株式会社、トーニック株式会社、住友財団に感謝いたします。

[1] S. Matsushita, A. Tsuruoka, E. Kobayashi, T. Isobe, and A. Nakajima, *Mater. Horiz.*, 2017, 4, 649–656.
[2] S. Matsushita, T. Araki, B. Mei, S. Sugawara, Y. Inagawa, J. Nishiyama, T. Isobe, and A. Nakajima,", *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 18249-18256.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1C20

## Ge 増感型熱利用電池における電極間距離依存性

〇木幡春輝，関谷颯人，池田拓未，磯部敏弘，中島章，松下祥子（東工大材料）

Electrolyte distance dependence on Ge sensitized thermal cell's battery characteristic
Haruki Kohata, Hayato Sekiya, Takumi Ikeda, Toshiro Isobe, Akira Nakajima, and Sachiko Matsushita
(Tokyo Tech)

### １．目的

我々は、排熱など豊富に存在する熱エネルギーから電気を生み出すべく、色素増感型太陽電池に着想を得た「増感型熱利用電池(Sensitized thermal cell, STC)」を提案し、検討を行っている。[1,2]本系では、色素増感型太陽電池における色素の光励起電荷の代わりに半導体の熱励起電荷を利用することで電解液内での酸化還元反応を引き起こしており、冷却部を用いることなく発電が可能であることを特徴としている。本研究では、発電性能の向上のために電極間距離が及ぼす電気特性への影響について調査を行なった。

### ２．実験

STC の作製は Ar 雰囲気下で、以下の手順で行なった。CuCl, $CuCL_2$、LiCl、PEG を、10 分間混合することで電解液を作製した。電解液の濃度は、PEG1 g に対して LiCl(0.60 mmol/g)、Cu イオン(1.0 mmol/g, $Cu^+$ : $Cu^{2+}$ = 1:1)とした。半導体で生成した熱励起電子の輸送材料として *n*-Si を選定し、*n*-Si 基板上に Ge を蒸着させた基板(トーニック(株)製)を使用した。作製した電解液を FTO 対極に滴下し、スペーサーである絶縁テープを挟んで *n*-Si / Ge 基板を被覆させることで Ge 系 STC を作製した。この際、スペーサーである絶縁テープ(1 枚:0.114 mm 厚)の枚数を(1, 2, 3 枚)とし、それらに対し電解液量をそれぞれ(1, 2, 3 μL)として、電極/電解液面積が同一な 3 種類のセルを作製した。得られたセルに対し、電気化学測定を行い *I-V* 曲線および一定電流(1, 2, 3 spacer :に対しそれぞれ 200, 400, 600 nA)放電下における電圧の長期動作を観察することで評価を行なった。測定時の作用電極は *n*-Si/Ge 電極とした。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に作製した 3 つのセルに対して測定した *I-V* 曲線の結果を示す。開放電圧は電極間距離に依存せずほぼ一定であることがわかった。この結果は、本発電がイオンの酸化還元準位と作用極のフェルミ準位の差であるとする我々の考察を裏付ける。

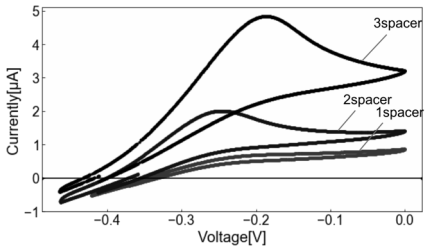


Fig. 1 Electrodes' distance dependence on *I-V* curve.

Fig. 2 にそれぞれの試料に対する一定電流放電下における電圧の長期動作測定の結果を示す。スペーサーの増加に伴いセルの放電容量が減少することから、本放電には、酸化イオン・還元イオンの各電極表面からの拡散が重要な要因を果たしていることが推察される。

電極間距離が大きい場合、電極/電解質界面の電気二重層ではない部分の割合が、電解質バルク内で増加する。その結果、電極表面への反応イオンの移動が生じにくくなるのではないかと考えられる。これらのことから、本系における放電終了は、電極界面への反応イオン供給不足であると予想できる。

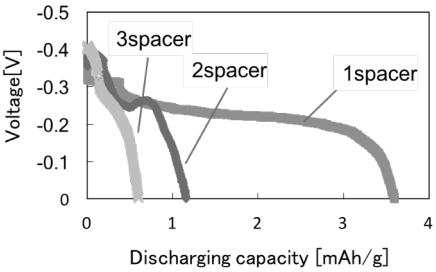


Fig. 2 Discharging capacity dependence on the electrodes' distance.

以上の結果より、本系の性能向上には、スペーサーの厚みを小さくし、両極間の拡散速度を増加させる必要があることが示された。EIS 測定等を用いた、電極間距離により変化するセルの成分の解析など、その他の結果については発表にて報告する。

【謝辞】本研究を支援してくださる、三桜工業株式会社、トーニック株式会社、住友財団に感謝いたします。

[1] S. Matsushita, A. Tsuruoka, E. Kobayashi, T. Isobe, and A. Nakajima, *Mater. Horiz.*, 2017, 4, 649–656.;
[2] S. Matsushita, T. Araki, B. Mei, S. Sugawara, Y. Inagawa, J. Nishiyama, T. Isobe, and A. Nakajima,"*J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 18249-18256

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-2.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

# 【燃料電池の展開ー材料からシステムまで（ SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）】

## セッション1（一般講演）

2020年3月17日(火) 13:00 ～ 14:00 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

主催：燃料電池研究会

### [1D01(一般講演)] Ni-Co高分散 SDC水素極の SOEC/SOFC可逆交互運転における耐久性

○西野 華子[1]、柿沼 克良[1]、内田 裕之[1] （1. 山梨大学）

13:00 ～ 13:15

### [1D02(一般講演)] 固体酸化物形燃料電池の可逆作動性に関する研究

○夏越 克哉[1]、二村 聖太郎[2]、宮良 健吾[3]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[3,4]、谷口 俊輔[3,4]、佐々木 一成[1,2,3,4,5,6] （1. 九州大学工学部機械航空工学科、2. 九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学持続的共進化地域創成拠点、6. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）

13:15 ～ 13:30

### [1D03(一般講演)] Ni合金アノードを用いた SOFCの電気化学特性

○松本 滉平[1]、石橋 悠佑[2]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[3,4]、谷口 俊輔[3,4]、佐々木 一成[1,2,3,4,5,6] （1. 九州大学工学部機械航空工学科、2. 九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学持続的共進化地域創成拠点、6. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）

13:30 ～ 13:45

### [1D04(一般講演)] 高燃料利用率下における固体酸化物形燃料電池の劣化挙動

○藤永 智己[1]、室山 広樹[1]、松井 敏明[1]、江口 浩一[1] （1. 京都大学大学院工学研究科）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1D01

## Ni-Co 高分散 SDC 水素極の SOEC/SOFC 可逆交互運転における耐久性

○西野華子[1]，柿沼克良[1]，内田裕之[1,2]　（山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター[1]，クリーンエネルギー研究センター[2]）

Durability of Ni-Co Dispersed SDC Hydrogen Electrode by Reversible SOEC/SOFC Cycling Operation
Hanako Nishino[1], Katsuyoshi Kakinuma[1] and Hiroyuki Uchida[1, 2]
( Fuel Cell Nanomaterials Center[1], Clean Energy Research Center[2], University of Yamanashi )

### １．目的

変動の大きな再生可能電力を高温水蒸気電解（Solid Oxide Electrolysis Cell : SOEC）に供給して高効率に水素製造し、必要時に固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell : SOFC）として運転して発電すると、電力の平準化が可能である。Ni-Co 高分散サマリアドープセリア（$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ : SDC）水素極は SOEC、SOFC の両モードで高い初期性能を示したが [1, 2]、SOEC 連続運転時の耐久性に課題があった [3]。この水素極と $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF)-SDC 酸素極を有するセルで SOEC/SOFC 可逆交互運転を行い、水素極の耐久性に及ぼす影響を検討した。

### ２．実験

イットリア安定化ジルコニア（YSZ）ディスク電解質 （直径 13 mm、厚さ 0.5 mm）に、既報 [3]の方法で Ni-YSZ 集電層|Ni-Co 高分散 SDC 触媒層からなる二重層水素極と、SDC 中間層|LSCF-SDC 触媒層|LSCF 集電層からなる二重層酸素極を調製した。YSZ ディスクの周囲に Pt 線を巻き付けて空気参照極とした。水素極には加湿水素（$p[H_2O]$=0.4 atm）、酸素極には純酸素を供給し、作動温度 800°C、電流密度の絶対値が 0.5 A $cm^{-2}$ の条件で、1 サイクルの総運転時間、SOEC/SOFC 運転時間比率を変えた可逆交互運転試験を行った。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に黒破線で示すように、SOEC 連続運転の初期約 200 時間に水素極電位の負方向へのシフトとオーム抵抗の急激な増大が観測された [3]。他方、SOEC と SOFC 運転モードでの保持時間 11 時間（挿入図、運転時間比率 1:1, 24 時間/サイクル）に設定した交互運転では、水素極の劣化が大幅に抑制された。試験開始から 200～600 時間で水素極電位は SOEC モードで正方向に、SOFC モードで負方向にシフトし、性能が向上していた。水素極側のオーム抵抗は初期にやや増加したが 1200 時間まで安定していた。LSCF-SDC|LSCF 酸素極の電位とオーム抵抗は、SOEC 連続運転、SOEC/SOFC 交互運転ともに、極めて安定していた。

交互運転での SOEC/SOFC 運転比率を 1:1、2:1、5:1 まで変化させたところ、SOEC モードでの運転比率が小さいほど水素極の劣化速度が緩やかになった。

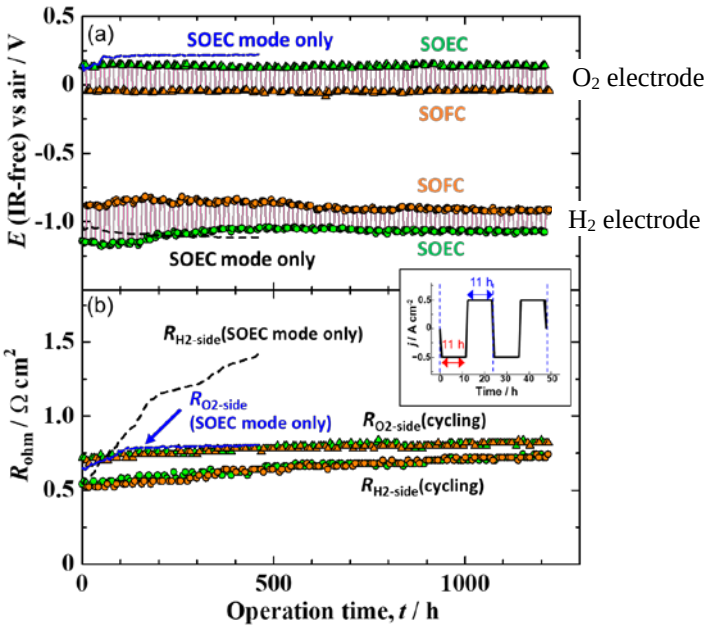



Fig. 1. Time course of (a) IR-free potential $E$ and (b) ohmic resistance $R_{ohm}$ during the operation of double-layer $H_2$ electrode ($p[H_2O]$=0.4 atm, $H_2$ balance ) | YSZ |SDC interlayer | LSCF-SDC $O_2$ electrode (pure $O_2$) at 800ºC and | $j$ | = 0.5 A $cm^{-2}$.

### 謝辞

本研究は JST-ALCA により行われた。関係者各位に感謝する。

(1) H. Uchida, P. Puengjinda, K. Miyano, K. Shimura, H. Nishino, K. Kakinuma, M. E. Brito, and M. Watanabe, *ECS Trans.*, **68** (1), 3307 (2015).
(2) P. Puengjinda, H. Nishino, K. Kakinuma, M. E. Brito, and H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F889 (2017).
(3) H. Uchida, P. Puengjinda, K. Shimura, H. Nishino, K. Kakinuma, and M. E. Brito, *ECS Trans.*, **78** (1), 3189 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1D02

# 固体酸化物形燃料電池の可逆作動性に関する研究

○夏越　克哉[1]，二村　聖太郎[2]，宮良　健吾[3]，立川　雄也[1-5]，
松田　潤子[3,4]，谷口　俊輔[3,4]，佐々木　一成[1-6]
（九州大　工学部機械航空工学科[1]，水素エネルギーシステム専攻[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]，持続的共進化地域創成拠点[5]，カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所[6]）

Fundamental Study on Solid Oxide Reversible Cells (SORCs)

Katsuya Natsukoshi,[1] Shotaro Futamura[2], Kengo Miyara[3], Yuya Tachikawa[1-5],
Junko Matsuda[3,4], Shunsuke Taniguchi[3,4], and Kazunari Sasaki[1-6]
(Kyushu Univ., Faculty of Engineering[1], Department of Hydrogen Energy Systems[2], International Research Center for Hydrogen Energy[3], NEXT-FC[4], COI[5], International Institute for Carbon Neutral Energy Research[6])

## １．目的

近年，再生可能エネルギーの主力電源化が明確になったが，太陽光発電などは天候に左右される．そこで，発電と水蒸気電解の両方を１つのセルで行え，電力の発送電の調整が可能な SORCs (Solid Oxide Reversible Cells)が注目されている．この SORCs の課題として，酸化還元（Redox）の繰り返しによる電極材料の構造変化を伴う性能劣化が挙げられる．当研究グループでは高水蒸気分圧下での長期耐久性や Redox 耐久性を有する SOFC 燃料極材料の開発に成功している[1]．本研究ではこの燃料極材料の SOEC（Solid Oxide Electrolyzer Cell）における電気化学特性を調べるとともに，SORCs の技術課題を明らかにすることを目的とする．

## ２．実験

本研究では Fig. 1 に示す 3 種セルの電気化学特性について評価を行った．まず比較のため，従来の燃料極である Ni サーメットを①Ni-SSZ 燃料極セルに用いた．さらに，先行研究から，高水蒸気分圧に対する耐久性や Redox（酸化還元）耐久性を示した，La-Sr-Ti 系酸化物（LST）と Gd ドープセリア（GDC）の複合電極骨格上に，含浸法[2,3]を用いて触媒となる金属（②Ni，③Rh）を GDC と共含浸させた②Ni-GDC 共含浸燃料極を用いたセル(Ni: 0.167 mg/cm$^2$ 担持）、③Rh-GDC 共含浸燃料極を用いたセル(Rh: 0.178 mg/cm$^2$ 担持)を評価した．本研究の電気化学特性評価は，Solatron を用いた電気化学インピーダンス (EIS)測定によって IR 損失と過電圧損失の分離評価を行った．80%加湿水素を燃料極へ供給し，電流密度は 1.2 A/cm$^2$ とし，80 h の耐久試験を行った．

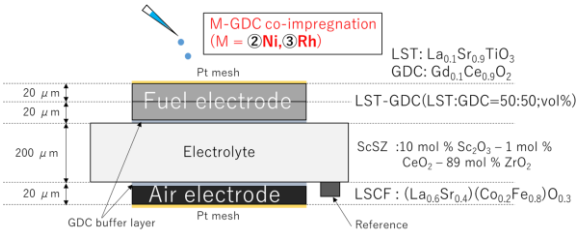



Fig. 1. Strucure of (M-GDC) co-impregnation cells(M = Ni, Rh).

## ３．結果および考察

特に SOEC 作動時の定電流長期耐久試験の燃料極電圧の経時変化について述べる．3 種セルの燃料極電圧の経時変化を Fig. 2 に示す．従来の Ni を電極骨格とする上記①のサーメットセルは電圧が経時的に増加したのに対し，上記②③の共含浸セルは安定な電解電位をとり，燃料極の性能劣化が抑制された．①セルにおいて，高水蒸気分圧下での Ni 粒子の酸化が劣化につながったと考えられる．それに対して，上記の②③のセルは高水蒸気分圧下で耐久性を有する LST-GDC 電極骨格のため，①セルにみられた劣化が現れなかった．結論として，SOFC 稼働時に高水蒸気分圧耐久性を示した共含浸燃料極材料は，高水蒸気分圧で作動する SOEC においても高い耐久性を示し，SORCs への適用が期待できる．

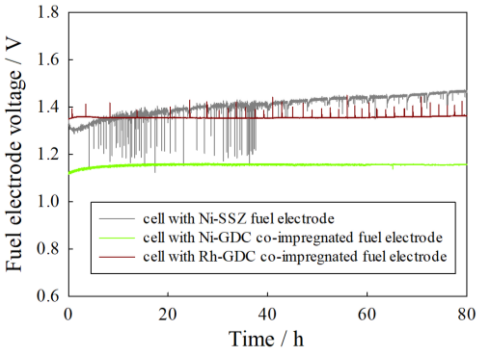



Fig. 2. Fuel electrode voltage of the 3 cells during the durability tests with a constant current density, 1.2 A/cm$^2$.

謝辞：本研究の一部は，COI プログラム，JPMJCE1318 の支援を受けたものである．

(1) S. Futamura et al., *J. Electrochem. Soc.*, **164**(10), F3055 (2017).
(2) S. Futamura et al., *J.Hydrogen Energy*, **44**(16), 8502 (2019).
(3) S. P. Jiang et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **418**, 199 (2006).
(4) J. T. S. Irvine et al., *Nature Energy*, **1**, 15014 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1D03

## Ni 合金アノードを用いた SOFC の電気化学特性

○松本　滉平[1]，石橋　悠佑[2]，立川　雄也[1-5]，松田　潤子[3-5]，谷口　俊輔[3-5]，佐々木　一成[1-6]
（九州大　工学部機械航空工学科[1]，水素エネルギーシステム専攻[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]，持続的共進化地域創成拠点[5]，
カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所[6]）

Electrochemical Characteristics of Ni-based Alloy Anodes for SOFCs
Kohei Matsumoto,[1] Yusuke Ishibashi,[2] Yuya Tachikawa,[1-5] Junko Matsuda,[3-5]
Shunsuke Taniguchi,[3-5] and Kazunari Sasaki,[1-6]
(Kyushu Univ., Faculty of Engineering,[1] Department of Hydrogen Energy Systems,[2]
International Research Center for Hydrogen Energy,[3] NEXT-FC,[4] COI,[5] I2CNER[6])

### １．目的

Ni は SOFC のアノードサーメット材料として広く使われている. その一方で, 高燃料利用率発電時の SOFC システム下流域や起動停止の際の燃料供給停止時に，金属 Ni が NiO まで酸化されてしまい [1]，体積膨張が起こる. その後再び Ni に還元される際に, 導電パスが破断されることで不可逆な劣化に至るという課題がある. 当研究グループでは, 高い発電性能と耐久性を兼ね備えた SOFC の実用化を目指して, Ni 合金を用いた SOFC アノードの研究を行っている．本研究では，特に Ni-Co 系合金に焦点を当て，電極骨格に Ni-Co 系合金を用いた新規 Ni-Co-GDC 電極を作製し，Co の添加濃度の電気化学特性に対する依存性を評価した．今回は，作製した新規アノードを用いたセルの I-V 性能評価の結果などについて報告する.

### ２．実験

本研究では, 電極の材料となる粉末とバインダーを混合し, 調製した電極ペーストを電解質板に塗布して, 熱処理･焼成することでセルの作製を行った. 電解質にはスカンジア安定化ジルコニア（ScSZ, 10 mol%$Sc_2O_3$-1 mol%$CeO_2$-89 mol%$ZrO_2$），アノードにはアンモニア共沈法により調製した Ni-Co 系複合酸化物粉末と $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$（以下，GDC）の二種類の粉末を重量比率 48.1 : 51.9 で混合した粉末，カソードには $La_{1-x}Sr_xMnO_3$（以下，LSM）粉末を用いた．このセルの電気化学特性を作動温度 800ºC，3%加湿水素をアノードに供給した条件でカレントインタラプト法などを用いて評価した.

### ３．結果および考察

Co を x mol%添加した Ni-alloy GDC アノードを，$Ni_{(100-x)}Co_x$-GDC アノードと表記する．x = 0，5，10，20，30 のアノードを作製し，作動温度 800ºC，3%加湿水素燃料供給時の I-V 特性を Fig. 1 に示す．Co の添加量が多くなると徐々に過電圧が高くなるものの，Co の添加濃度が 5 mol%のように低い場合は，その性能低下は無視できるほど小さいことが明らかとなった.

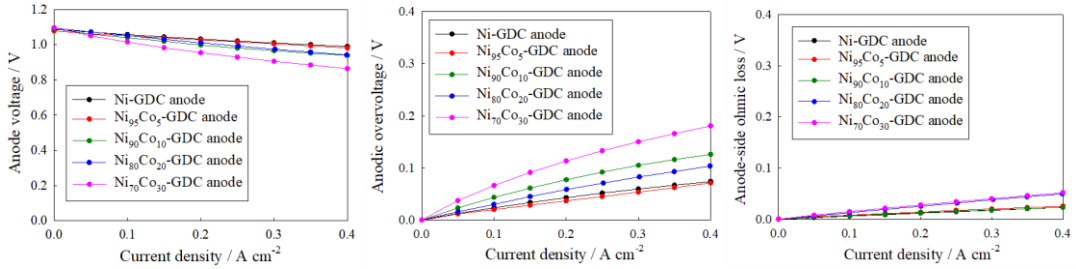



Fig. 1. Anode voltage, anodic overvoltage, and anode-side ohmic loss of the $Ni_{(100-x)}Co_x$-GDC anode.

### 謝辞

本研究の一部は，国立研究開発法人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，JPMJCE1318 の支援を受けたものである.

(1) Q. Fang, L. Blum, R. Peters, M. Peksen, P. Batfalsky, and D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 1128 (2015).
(2) Y. Ishibashi, S. Futamura, Y. Tachikawa, J. Matsuda, Y. Shiratori, S. Taniguchi, and K. Sasaki, *ECS Trans.*, **91** (1) 1889 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1D04

## 高燃料利用率下における固体酸化物形燃料電池の劣化挙動

○藤永　智己，室山　広樹，松井　敏明，江口　浩一（京大院工）

Degradation behavior of SOFCs operated under high fuel utilization conditions

Tomoki Fujinaga, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, and Koichi Eguchi (Kyoto Univ.)

### １．目的

SOFC による高エネルギー変換効率の達成には、燃料利用率の向上が必要である。しかし、高燃料利用率下では、アノードガス流路の下流部において、電気化学的な水素酸化反応で生じる水蒸気により、酸素分圧が上昇するため Ni 系サーメットアノードにとっては厳しい発電環境となる。そのため、高燃料利用率下での運転が電極性能に与える影響を解明することは重要である。本研究では、ガス流路下流部の環境を模擬するために、高燃料利用率環境に相当する模擬ガスを単セルに供給し、劣化挙動の解明を目指した。

### ２．実験

アノードに Ni–YSZ サーメット、電解質に YSZ、中間層に GDC、カソードに$(La,Sr)CoO_3$を用いたアノード支持形セルを使用した。実用サイズの平板形セルを想定した場合、流路に沿って電気化学的な水素酸化反応が進行するため、各地点におけるガス組成は異なる。そこでアノードには、Steam/Carbon (S/C) = 2 とした $CH_4$ 水蒸気改質ガスまたは任意の燃料利用率のガス組成となるように $O_2$ ガスとの燃焼により燃料を消費させた模擬ガスを供給した。ここで、燃料利用率($U_f$)は以下の式で定義した。

$$U_f\,(\%) = \frac{\text{酸化した燃料}(H_2, CO)\text{流量}}{CH_4\text{改質後のガス組成中の燃料}(H_2, CO)\text{流量}}$$

カソードに 100% $O_2$ を供給し、作動温度を 700°C として、交流インピーダンス測定を行った。得られた結果をもとに、緩和時間分布 (DRT)法を用いて分極抵抗成分の分離を試みた。

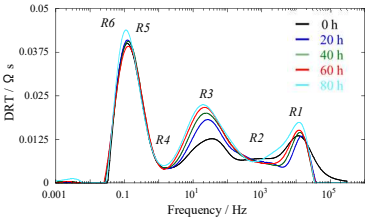



Fig. 1 DRT spectra for a single cell (Ni–YSZ|YSZ|GDC|LSC) under the open circuit condition at 700 °C. Anode gas: simulated gas, cathode gas: 100% $O_2$.

### ３．結果および考察

$CH_4$ 水蒸気改質ガスを実用サイズのセルに供給した際の下流部を模擬するために、改質ガスの燃料利用率 90%に相当するガス (6.5% $H_2$–73.5% $H_2O$–1.0% CO–19.0% $CO_2$)をボタンセルに供給し、120 mA $cm^{-2}$ の定電流通電試験を行った。その際に得られたインピーダンススペクトルの分極抵抗を、DRT 法を用いて各電極における反応素過程に細分化した(Fig. 1)。先行研究より、これらのスペクトルが 6 つの反応過程から成り、*R1*, *R4*, *R5* をカソードに起因する抵抗成分、*R2*, *R3*, *R6* をアノードに起因する抵抗成分と帰属した[1]。Fig. 1 より、長期通電を行うことで、抵抗成分 *R3* が大きく増大することが確認された。抵抗成分 *R3* はアノードにおける水素の解離吸着に関係し、通電中に Ni 表面に水酸化物種等が形成されることでこの過程が阻害されている可能性が示唆された。Fig. 2 に通電試験後のアノードの SEM 像を示す。最も明るい輝度を示す部分が YSZ 粒子、次に明るい分部が Ni 粒子を示す。通電後の SEM 像から、Ni 粒子の周囲に厚みのある相が新たに形成された様子が観察された(Fig. 2 赤丸部分)。この相に対し、SEM–EDS 分析を行ったところ、Ni/O 比が約 1 であったため、Ni の酸化に起因する相が生成していることが確認できた。このことから Ni 粒子の表面が酸化状態となり、水素の解離吸着が阻害され、抵抗成分 *R3* が増加したと考えられる。

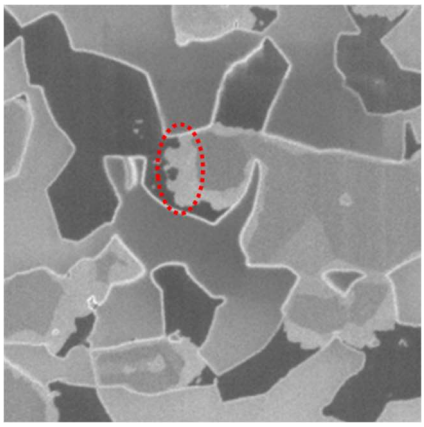


Fig. 2 Cross-sectional SEM image of anode after discharge at 120 mA $cm^{-2}$ for 94 h.

**参考文献**　(1) H. Sumi et al., *J. Power Sources*, **226**, 354 (2013).

**謝辞**　本研究は(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて実施されました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-2.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

# セッション2（一般講演）

2020年3月17日(火) 14:00 ～ 15:00 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

主催：燃料電池研究会

## [1D05(一般講演)] The influence of bias on the poisoning mechanism of chromium on LSCF in the intermediate-temperature range

○劉 淑生[1]、Develos-Bagarinao Katherine[1]、Budiman Riyan[1]、石山 智大[1]、岸本 治夫[1]、山地 克彦[1]、堀田 照久[1]、横川 晴美[2]（1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所、2. 東京大学）

14:00 ～　14:15

## [1D06(一般講演)] SOFC空気極の中低温作動時における電極反応機構

○波瓦 陽之[1]、川田 達也[1]、八代 圭司[1]（1. 東北大学環境科学研究科先進社会環境学専攻）

14:15 ～　14:30

## [1D07(一般講演)] Multilayer Inverse Tape Casting of 50 mm × 50 mm Cathode-supported thin-film Protonic Electrolysis cells

○クワティ レオナルド[1]、まりや いわのわ[2]、ウェンデリン デイバート[2]、ウィルヘルム ミューレンバーグ[2]、達己 石原[1]、広重 松本[1]（1. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所(I²CNER：アイスナー)、2. エネルギー気候研究所（IEK-1）Forschungszentrum Jülich GmbH）

14:30 ～　14:45

## [1D08(一般講演)] パターン緻密膜モデル電極による PCFC空気極 $BaGd_{1-x}La_xCo_2O_{6-\delta}$ における反応サイト評価

○西舘 克弥[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1]、Strandbakke Ragnar[2]、Szpunar Iga[3]、見神 祐一[4]、後藤 丈人[4]、寺山 健[4]、黒羽 智宏[4]、辻 庸一郎[4]、雨澤 浩史[1]（1. 東北大学、2. オスロ大学、3. グダニスク工科大学、4. パナソニック株式会社）

14:45 ～　15:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1D05

## 中温領域で LSCF における Cr 被毒メカニズムへのバイアスの影響

○劉 淑生（PD, ss.liu@aist.go.jp）[1]，バガリナオ カテリン [1]，リヤン　ブディマン [1]，石山　智大 [1]，
岸本 治夫 [1]，山地 克彦 [1]，堀田　照久 [1]，　横川 晴美 [2]（産総研 [1]，東大 [2]）

The influence of bias on the poisoning mechanism of chromium on LSCF in the intermediate-temperature range
Shu-Sheng Liu,[1] Katherine Develos-Bagarinao,[1] Riyan A. Budiman,[1] Tomohiro Ishiyama,[1] Haruo Kishimoto,[1]
Katsuhiko Yamaji,[1] Teruhisa Horita,[1] and Harumi Yokokawa[2] (AIST,[1] UTokyo[2])

### １．目的

Chromium poisoning is one of the critical issues leading to the degradation of LSCF. The related mechanism has been studied in a wide temperature range, namely from intermediate to high temperatures, especially above 700 °C[1-3]. However, the studies at a temperature as low as 600 °C are limited particularly in the aspect of the identification of the segregated phases, which are difficult to be detected due to their small size and amount. However, such studies are necessary to understand the initial stage of poisoning and explore new-generation fuel cells. Moreover, many experiments were conducted under either open circuit voltage (OCV) or bias condition and their comparison is not well studied. To find a clear correlation between the performance and the structure/phase changes, we carried out the Cr poisoning under OCV and bias conditions in the intermediate-temperature range and conducted the material examination by using advanced electron microscopy techniques.

### ２．実験

GDC pellet electrolyte was prepared after sintering at 1550 °C and used as the support. $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) cathode was prepared using screen-printing and subsequent sintering at 1200 °C for 2 h. Pt was adopted as the counter electrode and the reference. The poisoning experiments were conducted on LSCF with an in-tube Cr source under OCV or bias condition[1], which has constant current densities of 75 and 200 mA/cm$^2$ at 600 and 700 °C, respectively. During those processes, impedance spectra were collected. For comparison, the cell test was also conducted without poisoning source. The test time is fixed at 100 h for all the cases. Wet (1.2% $H_2O$) and dry air with high purity was flowed onto the LSCF and Pt electrodes, respectively.

After poisoning, the surface morphology and the elemental distribution analysis of the cells was carried out by using high-resolution scanning electron microscopy (SEM, FEI, NanoSEM 450) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS). Further, a TEM specimen was lifted-out from the resin-embedded bulk using a focused ion beam-SEM (FIB-SEM, FEI Scios) and submitted to structural and elemental analysis by TEM (JEOL JEM-2100F and ARM200CF, 200 kV) with EDS.

### ３．結果および考察

At 600 °C, a small degradation was observed on the sample operated under OCV without Cr source, and it became slightly higher when the bias was applied. When Cr was present, much more significant increases in the polarization resistance were observed, especially under bias condition as shown in Fig. 1. Large increases in the low-frequency arcs indicate that the surface oxygen exchange is hindered significantly[2]. Similar trends were observed on the samples operated at 700 °C. Those phenomena demonstrate that the bias plays an important role in the poisoning process.

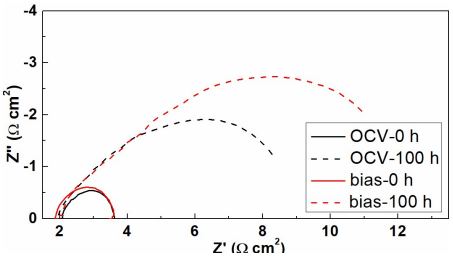



Fig. 1. Impedance spectra of LSCF cathode at the beginning (0 h) and after 100 h Cr poisoning under OCV (black lines) and bias (red lines) conditions at a temperature of 600 °C.

At 600 °C, many nano particles (<200 nm) formed on the cathode surfaces after Cr poisoning under OCV and their coverage increased under bias, which led to further degradation. The particles were of Sr-Cr-S-O and Co(Fe) oxide phases. At 700 °C, the segregated particles showed larger sizes and a higher surface coverage is also observed under bias. It is noticed that the amount of Cr-rich phase decreased from the cathode surface to the LSCF/GDC interface. Further details will be discussed during the presentation.

(1) D. H. Cho, K. D. Bagarinao, H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita, and H. Yokokawa, *ECS Trans.* **68**, 1039 (2015).
(2) R. A. Budiman, K. D. Bagarinao, S. S. Liu, D. H. Cho, T. Ishiyama, H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita, and H. Yokokawa, *J. Electrochem. Soc.* **165**, F1206 (2018).
(3) N. Ni, C. C. Wang, S. P. Jiang, and S. J. Skinner. *J. Mater. Chem. A* **7**, 9253 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1D06

## SOFC 空気極の中低温作動時における電極反応機構

○波瓦陽之，八代圭司，川田達也（東北大環境）

Electrode reaction mechanism of SOFC cathode at intermediate temperature

Takayuki Namigawara, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada (Tohoku Univ.)

### 1. 目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は環境負荷が小さく，高効率な発電が可能なエネルギー変換デバイスとして注目されている．今後のさらなる普及においては低コスト化と耐久性の向上が求められ，作動温度の低温化の研究が盛んである．特に過電圧の大きな空気極の高性能化が必要不可欠である．三相界面だけではなく，電極表面と気相の二相界面も反応場として利用できる混合導電性材料を用いた空気極では，複数の反応経路が存在するが，高温作動時と低温作動時では各反応経路の寄与の大きさが変化する可能性が指摘されている．また電極の微細構造の最適化を行い，性能向上を図る研究も行われているが，500℃以下の中低温領域での研究結果は未だ少ない．本研究では，混合導電性材料を電極材料として用いて，電解質上に含浸法を用いて塗布させた電極の作製を行った．二相界面および微細な電極との三相界面で酸素が取り込まれ，低温でイオン導電率の大きい電解質材料がイオン拡散のパスとして機能することで，性能向上が見込まれる[1]．実験は500℃以下の温度条件で電気化学測定を行い，反応機構の解明及び中低温作動条件での電極構造の検討を行った．

### ２．実験方法

電解質材料の円盤状緻密体 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$（GDC）上に，電極材料としてスクリーンプリントで GDC の多孔質体を塗布し，1150℃で 2 時間焼結させた．多孔質体 GDC 上に，$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$（LSC）の組成比にした硝酸塩水和物と界面活性剤である TritonX-100（TX-100）を混合した水溶液を，3 μL ずつ GDC セルの両面に滴下して，700℃で焼結させた(Infiltration 電極)．電極粒子同士の連結度を高めるためにこの工程を 3 回繰り返した[2]．SEM による表面，断面観察を行い，LSC が粒径約 30nm で付着していることを確認した．電気化学測定では測定温度を 400℃，500℃，600℃とし，それぞれ 1%,10%,100%$O_2$/Ar の条件で,10mV の交流電圧を印加してインピーダンス測定を行った．また電極の反応機構の検討と特性の比較を行うために，電極粒子の粒径が約 50nm で電極材料に LSC64,電解質材料に GDC を用いた多孔質電極(nano 粒径電極)を作製し[2]，同様の測定を行った．

### ３．結果と考察

作製した Infiltration 電極について，インピーダンス測定を行い，界面導電率と活性化エネルギーを求めた．（図 1） Infiltration 電極と nano 粒径電極の活性化エネルギーを計算したところ，Infiltration 電極の活性化エネルギーが nano 粒径電極の活性化エネルギー値よりも小さくなった．600℃以下の温度域では GDC のイオン導電率が LSC のイオン導電率よりも大きいため，酸素イオン拡散のエネルギー障壁が小さいことに起因している可能背がある． さらに，電極の化学容量を計算し，有効反応場長(ERL)を求めた．有効反応場長は電極内の酸化物イオンの拡散速度と表面の酸素の取り込み反応速度の比によって決まり表面反応が起こっている反応領域を概算する手法が提唱されている[3]．実際に得られた Gerischer 型のインピーダンスに対し，Gerischer 要素を含む等価回路で模擬することで，ERL を求めた．図 2 に示すように 400℃と 500℃において，Infiltration 電極の ERL は nano 粒径電極と比較して大きく,Infiltration 電極の酸化物イオンの拡散速度が，LSC 単体で構成された nano 粒径電極よりも速いため，電極のより広い範囲を反応場として利用していることが考えられる．以上のことから，中低温作動領域において，多孔体電解質を電極に用いることで速い酸化物イオン拡散のパスが存在することが，性能向上に寄与する可能性が示された．

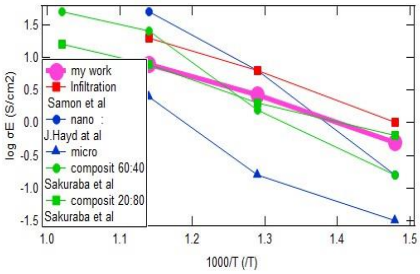



Fig.1 Temperature of Interfacial conductivity at $p(O_2)$=0.1bar

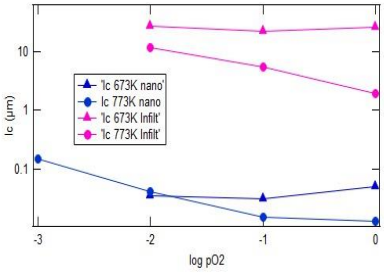



Fig.2 Effective reaction length of each electrode at 400℃～600℃

(1) D.Ding *et al*., Energy Environ.Sci.,**7**,552-575 (2014)
(2) T.E.Burye *et al.*, Journal of Power Sources, **301**, 287-298 (2016)
(3) T. Kawada et al., *The Electrochemistry*, **83(9)**, 739-745 (2015)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1D07

## Multilayer Inverse Tape Casting of 50×50 mm Cathode-supported thin-film Protonic Electrolysis cells

○クワティレオナルド[1, 2]、マリヤイワノバ[2]、ウェンデリンデイベール[2]、ウィルヘルムミューレンバーグ[2]、石原辰巳[1]、松本広重[1]（九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 WPI-I2CNER[1] エネルギー気候研究所，(IEK-1)，ユリッヒ、ドイツ[2]

Kwati Leonard[1,2], Mariya E. Ivanova[2], Wendelin Deibert[2], Wilhelm A. Meulenberg[2], Tatsumi Ishiraha[1], Hiroshige Matsumoto[1] (International Institute for Carbon Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University,[1] Graduate Institute of Energy and Climate Research, (IEK-1), Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany[2])

### 1．Purpose

Steam electrolysis via a solid oxide electrolysis cell has been demonstrated to be a more efficient method to produce hydrogen using ceramics proton conducting electrolytes. This class of electrolytes is particularly favored for their relatively high ionic conductivities within the intermediate temperature regime. There has been an increased interest towards this technology in recent years, aimed at reducing the cost of electrolytic hydrogen production. Although some progress has been made with small scale laboratory type protonic cells (P-SOECs), a significant challenge has been upscaling robust and affordable planar type devices. The fabrication of such multilayered devices usually via a tape casting process requires careful control of shrinkages of individual layers to prevent warping, cracking during sintering.

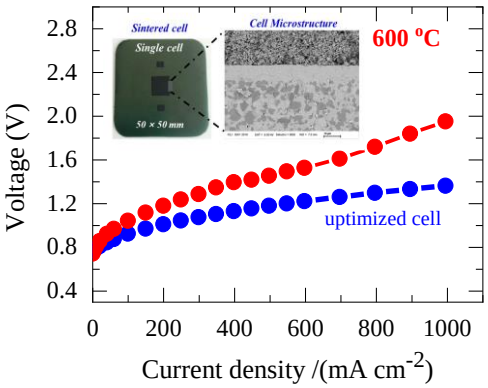



Fig 1. I-V curve at 600 ℃. The insert is the Layered $Ba(Zr_{0.5}Ce_{0.4})_{8/9}Y_{0.2}O_{2.9}$ cell

### 2．Experimental

Powders of $SrZr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.1}O_{2.9}$ (SZCY541), $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (BLC) and $(Ba(Zr_{0.5}Ce_{0.4})_{8/9}Y_{0.2}O_{2.9})$ $(BZCY(54)_{8/9}2)$, were synthesized by a modified chemical solution route in house, the details are reported in our previous work [1, 2]. Sequential tape casting was then employed to fabricate tri-layered 5 × 5 $cm^2$ planar half cells of $BZCY(54)_{8/9}2$. The tape-casting experiments were carried out with the KARO-cast 300-7 micro-tape-casting device from KMS Automation GmbH, Germany. The slurries for casting were properly homogenized and de-aired by applying a vacuum within the mixing device before used in the tape-casting experiments. Steam electrolysis was evaluated between 500 to 600 °C. Samples were mounted in a chino device (CHINO CORPORATION) with humidified 1% $O_2$ / 80% $H_2O$ fed to the anode, and 2% $H_2O$/1%$H_2$ / Ar, at the cathode as sweep gas humidified by saturated water vapor at 17 °C ($P_{H2O}$ = 1.9 × $10^3$ Pa). The water vapor pressure in the anode inlet gas was monitored using a hygrometer chilled mirror (UHQ-4P, Buck Research Instruments L.L.C.) Hydrogen evolution was determined by measuring the increase in hydrogen concentration in the cathode gas outlet by gas chromatography (a Varian CP-4900 micro-Gas Chromatograph)

### 3．Results and Discussion

The present work highlights the successfull processing of 5 × 5 $cm^2$ planar cathode-supported protonic electrolysis half-cell consisting of $Ba(Zr_{0.5}Ce_{0.4})_{8/9}Y_{0.2}O_{2.9}$ electrolytes, as discribed above. The smooth tri-layered green tapes produced, yielded suitably dense and gas-tight electrolyte layers after co-sintering at 1350 ºC/5h Fig 1. The low sintering behavior of the green tapes as well as the obtained final microstructure are direct results of careful control over casting parameters, such as slurry viscosities, thicknesses of individual layers and firing temperature. Current-voltage characteristics and hydrogen evolution rates measured in the temperature range 500-600°C, using $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_{3-\delta}$ as anode, demonstrate excellent performance and durability. Electrolysis voltage as low as 1.2 V were attainable at current densities of 0.2, 0.4 and 0.5 A/$cm^2$ at 500, 550 and 600 ºC, achieving faradaic efficiencies close to 100% in the later, which is among the best PC-SOECs performance reported in literature. Microstructural optimized cells as well improvements in current collection also yield a current density of 1 A$cm^2$ at 600 ℃ at an operating voltage of 1.36 V. Beside electrochemical characteristics, the morphology of the tri-layered half-cells were also analyzed by a combination of high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Our results provide a feasible approach for realizing low cost fabrication of large size P-SOECs.

References

(1) K. Leonard, et al. *J. Mater. Chem*. A**, 6**, 19113 (2018)
(1) K, Leonard, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 7 3926 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1D08

## パターン緻密膜モデル電極による PCFC 空気極 $BaGd_{1-x}La_xCo_2O_{6-\delta}$ における反応サイト評価

○西舘克弥 [1]，木村勇太 [1]，中村崇司 [1]，八代圭司 [1]，川田達也 [1]，R. Strandbakke[2]，I. Szpunar[3]，
見神祐一 [4]，後藤丈人 [4]，寺山健 [4]，黒羽智宏 [4]，辻庸一郎 [4]，雨澤浩史 [1]
（東北大 [1]，Univ. of Oslo [2]，Gdańsk Univ. of Tech.[3]，パナソニック [4]）

Evaluation of the reaction site in a $BaGd_{1-x}La_xCo_2O_{6-\delta}$ PCFC cathode by using patterned thin film model electrodes

K. Nishidate[1], Y. Kimura[1], T. Nakamura[1], K. Yashiro[1], T. Kawada[1], R. Strandbakke[2], I. Szpunar[3], Y. Mikami[4], T. Goto[4], T. Terayama[4], T. Kuroha[4], Y. Tsuji[4], and K. Amezawa [1]
(Tohoku Univ. [1], Univ. of Oslo[2], Gdańsk Univ. of Tech.[3], Panasonic Corp.[4] )

### １．目的

プロトン伝導性セラミックス燃料電池（PCFC）の実用化に向けた課題の一つとして，空気極の性能向上が挙げられている [1]．空気極では酸素の還元反応が起きるが，電子ープロトン混合導電性材料を用いると，電極性能が向上すると考えられている．これは，電解質/電極/気相が共存する三相界面（TPB）に加え，電極内をプロトンがバルク拡散できることにより，電極/気相の二相界面（DPB）においても反応が進行するようになるためである．この考えに基づき，近年，$BaGd_{1-x}La_xCo_2O_{6-\delta}$（BGLC）などの電子ープロトン混合導電性を持つとされる材料が報告されている [2, 3]．しかし，これらの材料を PCFC 空気極として用いた際，プロトン伝導とそれに伴う二相界面反応がどの程度全反応に寄与するか，といった電極反応の詳細は未解明である．一方，我々は，多孔体電極の構造を単純化したパターン緻密膜モデル電極を用い，SOFC 混合導電性空気極における反応機構評価を行ってきた [4]．本研究では，これを PCFC 空気極に適用し，主たる反応サイトを特定することを目的とした．

### ２．実験

本研究で用いたパターン緻密膜モデル電極の模式図を Fig. 1 に示す．空気極には $BaGd_{0.3}La_{0.7}Co_2O_{6-\delta}$（BGLC37），電解質には $BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ を用いた．これらのモデル電極では，電極緻密膜と電解質の間に $Al_2O_3$ 絶縁層が導入された．これにより，多孔体電極における反応経路を，電極/電解質界面を起点とする緻密膜面内に再現した．両モデル電極の違いは TPB の有無であり，両者の結果を比較することで，反応サイト（TPB/DPB）の寄与を区別して評価することを試みた．パターン緻密膜電極の作製にはフォトリソグラフィとパルスレーザー堆積法を用いた．電気化学測定として直流分極測定を行った．測定には三極式セルを使用し，対極，参照極は多孔体 Pd 電極とした．温度は 673-873 K，雰囲気は作用極で 2 %加湿 0.01-1 bar $O_2$，対極・参照極で 2 %加湿 0.05 bar $H_2$ とした．

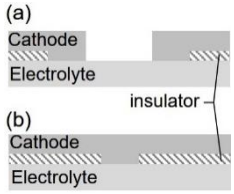



Figure 1. Schematic illustration of patterned thin film model electrodes: (a) with and (b) without TPB.

### ３．結果および考察

Fig. 2 に，温度 873 K，酸素分圧 1 bar における BGLC37 モデル電極の直流分極測定の結果を示す．BGLC37 は，プロトン導電性がほとんどないと考えられている $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ よりも，高い電流密度を示した．またその電流密度は，TPB のないモデル電極の方が，TPB のあるモデル電極よりも約 2 倍大きかった．これらの傾向は 673，773 K でも同様であった．Fig. 2 に示した電流密度は，各モデル電極の電極/電解質界面面積で規格化している．一方，TPB のあるモデル電極では，一つの電極/電解質界面から広がる電極表面積が，TPB のない電極の半分となっている．そのため， TPB のある BGLC37 モデル電極で観測された電流量は，電極表面積あたりで考えると，TPB のない BGLC37 モデル電極で観測された電流量とほぼ同程度と言える．以上の結果は，BGLC37 電極では，優れた電子ープロトン混合導電性により，DPB が主たる反応サイトとなることを示唆している．

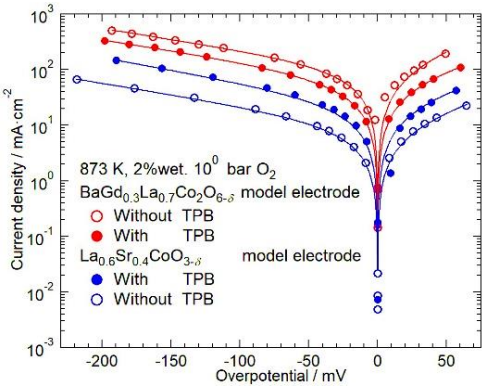



Figure 2. *IV* curve of patterned thin film model electrodes with/without TPB in 2 % humidified 1 bar $O_2$ at 873 K.

[1] T. Onishi, *et al.*, *J.Electrochem.Soc.*, **162**(3), F250–F257 (2015)., [2] R. Strandbakke, *et al.*, *Solid State Ionics* **278**, 128 (2015)., [3] R. Strandbakke, *et al.*, *Solid State Ionics-22 Abstracts*, SO-086 (2019)., [4] K. Amezawa, *et al.*, *ECS Trans.*, **77**, 41-47 (2017).

**謝辞** 本研究は，NEDO 固体酸化物形燃料電池等実用化推進技術開発プログラムおよび JST 戦略的国際科学技術協力推進事業プログラムによる支援を受けて行われたものである．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-2.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

# セッション3（一般講演）

2020年3月17日(火) 15:00 ～ 15:45 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

主催：燃料電池研究会

## [1D09(一般講演)] 固体酸化物燃料電池の高効率化に向けた電解質積層効果の検証

○松尾 拓紀[1]、松崎 良雄[2,3]、大友 順一郎[1] （1. 東京大学、2. 東京ガス、3. 九州大学）

15:00 ～ 15:15

## [1D10(一般講演)] タングステン酸ランタンを電解質に用いた積層型固体酸化物形燃料電池のセル設計と発電特性

○阪田 一真[1]、松尾 拓紀[1]、松崎 良雄[2,3]、大友 順一郎[1] （1. 東京大学、2. 東京ガス、3. 九州大学）

15:15 ～ 15:30

## [1D11(一般講演)] PLD法を用いた金属支持型ＳＯＦＣモデルセルの作製と評価

○宮元 克哉[1]、川畑 勉[2]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[2,4]、谷口 俊輔[2,4]、松崎 良雄[4,6]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] （1. 九州大学工学部機械航空工学科、2. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、3. 九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻、4. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学持続的共進化地域創成拠点、6. 東京ガス株式会社）

15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1D09

## 固体酸化物形燃料電池の高効率化に向けた電解質積層効果の検証

○松尾拓紀[1]，松崎　良雄[2,3]，大友順一郎[1]（東京大学[1]，東京ガス[2]，九州大学[3]）

Investigation of effect of bilayer electrolyte for high-efficiency solid oxide fuel cells

Hiroki Matsuo[1], Yoshio Matsuzaki[2,3] and Otomo Junichiro[1] (The Univ. of Tokyo[1], Tokyo Gas Co. Ltd.[2], Kyushu Univ.[3])

### １．目的

固体酸化物形燃料電池においては，電解質の電子・ホール伝導に由来するリーク電流が起電力や効率の低下をもたらす．このため性能の向上には，電解質のイオン伝導性に加え電子・ホール伝導性を含めた輸送特性に着目したセル設計が必須である．我々は異なる輸送特性を有するプロトン伝導性電解質を積層することで，高効率のアノード支持型燃料電池セルを設計・開発することを目指している．これまでに輸率に基づく計算により，積層によって電解質内部のポテンシャル分布が制御可能であり，適切な積層構造の設計によりセル性能の向上が期待できることが明らかになってきた [1]．本研究では $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZY)および，$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb)を対象に電解質の積層が性能に与える影響を，計算と実験により検証した．

### ２．計算・実験手法

セル端子電圧$V_T$を電解質のイオン伝導度, 電子伝導度, ホール伝導度を用いた以下の式により算出した [2,3]．

$$V_T = -\frac{RT}{4F}\int_{ln\, p_{O_2,\,anode}}^{ln\, p_{O_2,cathode}} \frac{\sigma_{ion}}{r(\sigma_h+\sigma_e)-\sigma_{ion}}\, d\, ln\, p_{O_2}$$

$R$, $T$, $F$, $p_{O_2,cathode}$, $p_{O_2,anode}$, $\sigma_{ion}$, $\sigma_h$, $\sigma_e$はそれぞれ気体定数，温度，ファラデー定数，カソード側酸素分圧，アノード側酸素分圧，イオン導電率，ホール導電率，電子導電率である．$r$はイオン電流密度（$I_{ion}$）とリーク電流密度（$I_{leak}$）の比（$r = I_{ion}/I_{leak}$）であり，開放状態において−1 である．$\sigma_h$，$\sigma_e$は$p_{O_2}$の関数としてそれぞれ$\sigma_h = \sigma_{h,0}p_{O_2}^{1/4}$，$\sigma_e = \sigma_{e,0}p_{O_2}^{-1/4}$により近似した．効率$\eta$は外部取出し電流密度（$I_{ext}$），ネルンストの式から得られる電圧（$V_{th}$）を用いて$\eta = \frac{V_T I_{ext}}{V_{th} I_{ion}}$と定義した．計算対象として膜厚 $t$ = 10 μm の BZY，BZCYYb の単層セルと BZY($t$ = 0.33 μm)|BZCYYb($t$ = 9.67 μm)積層セルを選択した．積層セルでは BZY をアノード側とした．計算に用いた$\sigma_{ion}$，$\sigma_{h,0}$，$\sigma_{e,0}$を Table 1 に示した．またパルスレーザー堆積（PLD）法により Ni-BZY|BZY($t$ ~ 3.5 μm)|$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$(LSCF)単層セルと Ni-BZY|BZY($t$ ~ 0.5 μm)|BZCYYb($t$ ~ 3 μm)|LSCF 積層セルを作製し発電試験を行った．計算および発電試験条件は作動温度 600°C，カソード雰囲気 3%加湿 20%$O_2$+Ar，アノード雰囲気 3%加湿 97%$H_2$ とした．

### ３．結果および考察

Figure 1 に計算によって得られた各種セルの開放電圧と$I_{ext}$ = 250 mA/cm$^2$ における効率$\eta$を示す. BZY|BZCYYb 積層セルは BZY, BZCYYb 単層セルよりも高い開放電圧と効率を示すことが示唆された．これは還元雰囲気下で高いイオン輸率を示す BZY 薄膜をアノード側に形成し，酸化雰囲気で高いイオン輸率を示す BZCYYb をカソード側に形成することで，電解質中のポテンシャル分布が変化したことに起因すると考えられる. 発電試験において BZY 単層セルおよび BZY|BZCYYb 積層セルの開放電圧はそれぞれ，0.95 V，1.05 V となり計算の結果と同様に電解質の積層による起電力向上の傾向が得られた. 以上の実験および計算による検討により，輸送特性の異なる電解質の積層が，セル性能の向上に有効な手法であることが示された．

Table 1. Conductivity data of the electrolytes used for the calculation.

| | $\sigma_{ion}$ (S/cm) | $\sigma_h$ (S/cm) | $\sigma_e$ (S/cm) | Ref. |
|---|---|---|---|---|
| BZY | $4.00 \times 10^{-3}$ | $6.00 \times 10^{-3}$ | 0 | [4] |
| BZCYYb | $1.20 \times 10^{-2}$ | $4.05 \times 10^{-3}$ | $1.00 \times 10^{-10}$ | [3] |

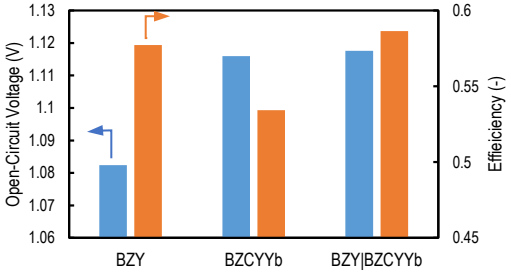



Fig. 1. Calculated open-circuit voltages and efficiency of the monolayer and bilayer electrolyte cells.

(1) Y. Matsuzaki et al., *ECS Trans*., **91** 1009-1018 (2019). (2) N S. Choudhury et al., *J. Electrochem. Soc.*, **118** 1398–1403. (3) T. Somekawa, Y. Matsuzaki et al., *J. Int. Hydrogen Energy*, **41** 17539–17547 (2016). (4) K. Nomura et al., *Solid State Ionics*, **178** 661–665 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1D10

## タングステン酸ランタンを電解質に用いた積層型固体酸化物形燃料電池のセル設計と発電特性

○阪田一真[1]，松尾拓紀[1]，松崎良雄[2,3]，大友順一郎[1]（東京大[1]，九州大[2]，東京ガス[3]）

Design and Performance of Solid Oxide Fuel Cells with Bilayer-electrolyte Using Lanthanum Tungstate
Kazuma Sakata,[1] Hiroki Matsuo,[1] Yoshio Matsuzaki,[2,3] and Junichiro Otomo,[1](Univ.Tokyo,[1] Kyushu Univ.,[2] Tokyo Gas Co.Ltd.,[3])

### １目的

プロトン伝導型固体酸化物形燃料電池(p-SOFC)はエネルギー変換効率の高い発電装置として期待されている。p-SOFC において電解質を薄膜化し、電解質抵抗を減少させることは性能向上のために有効な手段であるが、薄膜化により電解質中を輸送するホールや電子といったマイナーキャリアの輸送により生じるリーク電流の影響も大きくなる。タングステン酸ランタン($La_{28-x}W_{4+x}O_{54+3x/2v2-3x/2}$:LWO)は高イオン伝導性と低ホール伝導性を有する利点がある一方、アノードに用いられる Ni やカソード材料との反応性が高く安定性に課題が残っている[1,2]。先行研究[3]において LWO と La 系電解質の一つであるランタンドープセリア($La_xCe_{4-x}O_{8-x/2}$:LDC)を積層したセルでの発電性能の向上が報告されているが、その機構は不明瞭であり、アノードに酸化物イオン伝導性酸化物である $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$(GDC)を用いているため、電流値も低い値にとどまっている。以上を踏まえて、本研究では LWO と LDC の積層電解質における輸送機構を解明するとともに、アノード電極の構造を変化させ、高効率で安定性の高い積層型 p-SOFC の設計と発電特性の評価を行った。

### ２．実験

測定セルは NiO-GDC アノード支持体上に Pulsed Laser Deposition 法（PLD 法）を用いてアノード中間層及び電解質を成膜した。カソードである $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$(LSCF)を塗布した後に 930℃で焼成し、単セルを作製した。アノードについては、固相法により作製した。電解質である LWO および LDC は、クエン酸重合法により合成した。NiO-GDC および NiO-LDC は発電試験直前に還元し、多孔アノード電極とした。直流および交流による電気化学測定は、2 室 2 極で行った。測定雰囲気はカソード側 3%加湿 20%$O_2$+Ar、アノード側は 3%加湿 20%$H_2$+Ar または 3%加湿 97%$H_2$ とし、測定温度は 600℃とした。

### ３．結果および考察

Ni-GDC/LDC/LSCF セルとアノード中間層に Ni-LDC を用いた Ni-GDC/Ni-LDC/LDC/LSCF セルの発電実験を行ったところ、開回路電圧(OCV)は減少したが、電流密度と出力密度が共に大きく向上した。それぞれのセルのインピーダンス測定結果を Fig.1 に示す。Ni-LDC 中間層の導入によってオーミック抵抗 $R_1$ と低周波側の電極抵抗が減少していることが分かる。この要因として、電解質とアノード基板との接触の改善と三相界面量の増加が考えられる。また、中間層を導入した場合、オーミック抵抗が分極させることによって減少しているが、これは反応生成物である水により $pH_2O$ が変化し電解質の抵抗が減少したことが可能性の一つとして挙げられる。さらに LWO と LDC を積層した際の OCV 及び燃料電池作動条件での発電特性の推算を行い、LWO の積層による性能向上を確認した[4]。

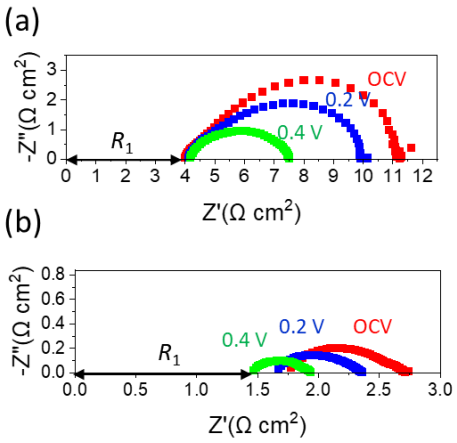



Fig. 1 インピーダンス測定結果
(a)Ni-GDC/LDC/LSCF(b)Ni-GDC/Ni-LDC/LDC/LSCF

以上の結果から、アノード中間層を用いた積層セル構造の設計を行い、実際にセルを作製し発電試験を行った。発電性能は輸送特性モデル計算より算出される値よりも低い結果であったが、発電後も電解質膜が確認され、膜界面における相互拡散を抑制したより安定な積層セルの作製を確認した。

(1) G. Kojo, R. Ysukimura, and J. Otomo, *Solid State Ionics*, 306, 89 (2017)
(2) G. Kojo, X. Wei, Y. Matsuzaki, H. Matsuo, K. Hellgardt, and J. Otomo, *Solid State Ionics*, 337,132 (2019)
(3) H. Matsuo, G. Kojo, K. Sakata, Y. Matsuzaki, and J. Otomo, *SOFC16 proceeding*, (2019)
(4) N.S. Choudhury, J.W. Patterson, *J. Electrochem. Soc.* 118, 1398 (1971)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1D11

## PLD 法を用いた金属支持型 SOFC モデルセルの作製と評価

○宮元　克哉[1]，川畑　勉[2]，立川　雄也[1-5]，松田　潤子[2,4]，
谷口　俊輔[2,4]，松崎　良雄[4,6]，佐々木　一成[1-5]
（九州大　工[1]，水素エネルギー国際研究センター[2]，工学府水素エネルギーシステム専攻[3]，
次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，持続的共進化地域創成拠点[5]；東京ガス株式会社[6]）

Preparation of Model Cells with Proton-Conductive Electrolyte on Metal Support Using PLD Method
Katsuya Miyamoto,[1] Tsutomu Kawabata,[2] Yuya Tachikawa,[1-5] Junko Matsuda,[2,4] Shunsuke Taniguchi,[2,4]
Yoshio Matsuzaki,[4,6] and Kazunari Sasaki[1-5]
(Kyushu Univ. Faculty of Engineering,[1] International Research Center for Hydrogen Energy,[2] Department of Hydrogen Energy Systems,[3] NEXT-FC,[4] COI[5]; Tokyo Gas Co., Ltd[6])

### １．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は他の燃料電池と比較して高い効率での発電が可能という特徴を有している．一方，600～1000ºC の高温域で作動するため，燃料電池に使用できる材料が限られる．そこで低温作動化に向けて 500～600ºC 程度の中温域で作動可能な SOFC が検討されている[1]．その中でもイットリウムをドープしたジルコニウム酸バリウムなどのプロトン伝導性電解質は中温域で優れたイオン伝導率を示す[2]．さらに，プロトン伝導性電解質を用いた SOFC(p-SOFC)では，水蒸気がカソード側で発生しアノード側の燃料を希釈しないので，高燃料利用率運転が可能である．先行研究においても，理論上 80%を超える発電効率が可能との報告がされている[3]．そこで本研究では，p-SOFC のモデルセルを，機械的強度・化学的安定性の高い金属支持型で作製し，技術課題や各種作製条件依存性を明らかにすることを目的としている．

### ２．実験

作製するモデルセルの構成を Fig. 1 に示す．アノード材料には NiO-GDC(GDC:$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_2$)，カソード材料には LSCF($(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_3$)を用い，スクリーン印刷法で電極を作製した．$Y_2O_3$ ドープ $ZrO_2$ 電解質のみならず，プロトン伝導性電解質として BZYb($BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_3$)および BZCYYb($BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_3$)を用い，PLD 法にて製膜を行った．セルは以下の①～③の手順で作製した．①燃料を供給する金属支持板の穴をアノード材料で充填した後にその上からアノードをスクリーン印刷．②PLD 法を用いて，アノード電極を覆うように上から電解質を製膜，③カソードをその上にスクリーン印刷．これらの手順で作製したセルで発電試験や微細構造観察を行った．

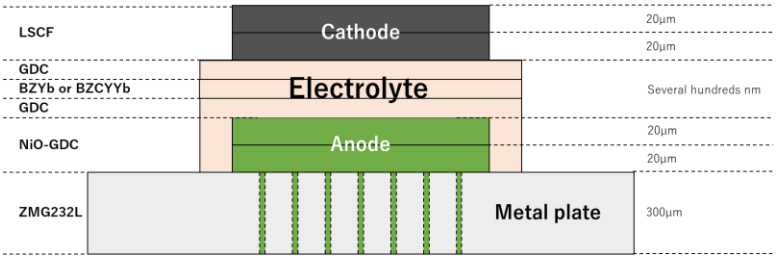



Fig. 1 金属支持型 p-SOFC モデルセルの構成

### ３．結果および考察

金属支持板の穴をアノード材料で塞ぐことで，PLD 法で緻密な電解質膜が作製できるようになった．上記の手順で作製した金属支持型 p-SOFC セルの電気化学特性および微細構造観察の結果については講演時に報告する．

### 謝辞

本研究の一部は，国立研究開発法人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，JPMJCE1318 の支援を受けたものである．

(1) R. Doshi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **146**(4), 1273 (1999).
(2) Y. Matsuzaki et al., *ECS Trans.*, **91**(1), 1009 (2019).
(3) Y. Matsuzaki et al., *Sci. Rep.*, **5**, 12640 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機電子移動化学における新潮流

# 【有機電子移動化学における新潮流】

## セッション1（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 13:00 ～ 14:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

主催：有機電子移動化学研究会

[1E01(学生講演)] ベンゾトリチオフェン骨格を有する共役系化合物の合成と有機電子材料への応用

○山下 和大[1]、福田 三四郎[1]、佐古田 祐綺[1]、大久保 貴志[1]、田中 仙君[1]、柏村 成史[1]、松本 浩一[1] （1. 近畿大学）

13:00 ～ 13:15

[1E02(学生講演)] Template-free Growth of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Fiber Array by Alternating Current-Bipolar Electrolysis

○周 亜倩[1]、尚毅 信田[1]、小泉 裕貴[1]、渡邊 天平[1]、西山 寛樹[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2] （1. 東京工業大学、2. 科学技術振興機構）

13:15 ～ 13:30

[1E03(学生講演)] 低電解質濃度で駆動するバイポーラ電極を利用した含芳香族化合物の電解フッ素化反応

○佐貫 黙雷[1]、宮本 和洋[1]、信田 尚毅[1]、後藤 章広[2]、磯貝 智弘[2]、山内 昭佳[2]、西山 寛樹[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,3] （1. 東京工業大学　物質理工学院、2. ダイキン工業株式会社、3. JST さきがけ）

13:30 ～ 13:45

[1E04(一般講演)] ホスホン酸部位を有する自己ドープ型導電性 PEDOTの開発

大條 正人[3]、桐山 佳保里[3]、平尾 俊一[2]、○雨夜 徹[1] （1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学産業科学研究所、3. 大八化学工業株式会社）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1E01

## ベンゾトリチオフェン骨格を有する共役系化合物の合成と有機電子材料への応用

○山下和大[1]，福田三四郎[1]，佐古田祐綺[1]，大久保貴志[1]，田中仙君[1]，柏村成史[1]，松本浩一[1]（近畿大[1]）

Synthesis of Conjugated Compounds based on Benzotrithiophene Skeleton and Its Application to Organic Electronic Materials

Kazuhiro Yamashita,[1] Sanshiro Fukuda,[1] Yuuki Sakoda,[1] Takashi Okubo,[1] Senku Tanaka,[1] Shigenori Kashimura,[1] and Kouichi Matsumoto[1] (Kindai Univ.[1])

### １．目的

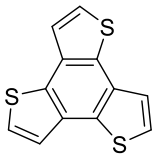


**Figure 1.** Benzotrithiophene 骨格

有機薄膜太陽電池の材料探索は昨今活発に研究されている分野であるが、その多くは電子供与体（*p* 型半導体）分子の開発であり、電子受容体（*n* 型半導体）分子には PCBM（[6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester）といったフラーレン誘導体が多くの場合用いられている。フラーレン誘導体は有機溶剤に可溶で電子親和性が高いため、電子受容体に用いると良好な発電効率を示す。しかし、フラーレン誘導体自身が太陽光の可視光領域でエネルギーを吸収して励起することは無く、電子供与体のみの電子励起では発電効率に限界がある。太陽光の可視光領域で電子受容体も電子励起を起こし発電効率を上昇させる「非フラーレン骨格アクセプター」の開発が近年注目されている。最近では例えば、2019 年に Yao, Hou らにより非フラーレン骨格アクセプターを用いて作成した太陽電池において、発電効率が 16.5%という高効率な結果が報告されている [1]。

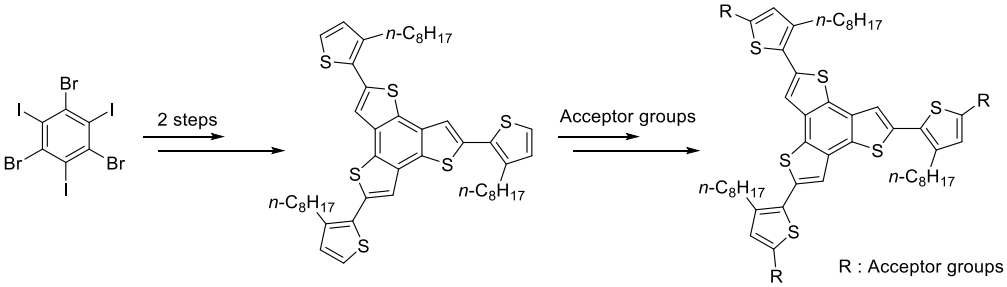
一方、ベンゾトリチオフェン骨格（BTT 骨格, Figure 1）は有機電子材料として近年注目を集めている [2]。我々もベンゾトリチオフェン骨格を有する化合物を有機薄膜太陽電池における非フラーレン骨格アクセプターとして利用できないかと考え、誘導体の合成研究を行った。またその物性評価も行ったので併せて報告する。

### ２．実験

BTT 骨格の形成は、1,3,5-tribromo-2,4,6-triiodobenzene と 2-ethynyl-3-octylthiophene を薗頭カップリングにより付加させ前駆体を合成し、分子内で環化させることにより得た [2]。得られた BTT 骨格分子の分子末端部位をホルミル化させ、そこにいくつかのアクセプター特性をもつ官能基を付加させた化合物を得た [3]。合成したサンプルに関して、各種の物性評価を行った（Scheme 1）。

### ３．結果および考察

いくつかのアクセプターを検討したところ、有機電子材料としての有用性が期待される化合物の合成に成功した。得られた化合物は、450～500 nm 周辺に吸収波長をもち、蛍光特性を示すことが分かった。本合成法はアクセプター特性をもつ官能基を *Late Stage* にて導入することが可能で、様々な電子状態を有する有機電子材料を提供することができる特徴を有している。合成した化合物に関して、有機薄膜太陽電池の PCBM に代わるアクセプターとしての評価も行ったので、併せて報告する。




**Scheme 1.** ベンゾトリチオフェン誘導体の合成概略

(1) Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, L. Hong, K. Xian, B. Xu, S. Zhang, J. Peng, Z. Wei, F. Gao, and J. Hou, *Nat. Commun.* **10**, 2515 (2019).
(2) S. Rossi, A. Bisello, R. Cardena, L. Orian, and S. Santi, *Eur. J. Org. Chem.* 5966 (2017).
(3) B. Qiu, L. Xue, Y. Yang, H. Bin, Y. Zhang, C. Zhang, M. Xiao, K. Park, W. Morrison, Z. Zhang, and Y. Li, *Chem. Mater.* **29**, 7543 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1E02

## Template-free Growth of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Fiber Array by Alternating Current-Bipolar Electrolysis

○周 亜倩[1]，信田 尚毅[1]，小泉 裕貴[1]，渡邊 天平[1]，西山 寛樹[1]，冨田 育義[1]，稲木 信介[1,2]（東工大物質理工[1]，JST さきがけ[2]）

Template-free Growth of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Fiber Array by Alternating Current-Bipolar Electrolysis

Yaqian Zhou,[1] Naoki Shida,[1] Yuki Koizumi,[1] Tempei Watanabe,[1] Hiroki Nishiyama,[1] Ikuyoshi Tomita,[1] Shinsuke Inagi[1,2] (Tokyo Tech,[1] JST PRESTO[2])

---

### １．目的

Conductive polymer array gains significant interest in the field of organic electronics, although controlled synthesis of such materials remains as a challenge. Previously, we have reported fiber formation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) from terminals of a gold (Au) wire bipolar electrode (BPE) by the application of an alternating-current (AC) voltage between feeder electrodes.[1] In this work, an approach to produce a uniform PEDOT fiber array from a flat BPE surface was investigated (Fig. 1).[2]

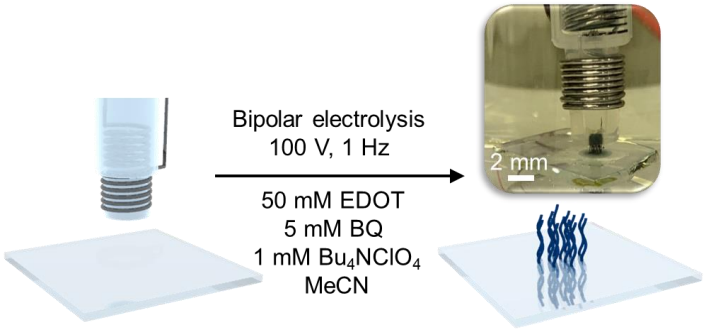



**Fig. 1** Graphical representation and photograph of perpendicular PEDOT fiber array on the BPE.

### ２．実験

A cylindrical setup was used for bipolar electrolysis. When an iterative potential was applied to the BPE, the circular anodic or cathodic area appeared alternatively underneath the region covered by the cylinder, with a surrounding cathodic or anodic area simultaneously. A potential difference generated on the BPE surface ($\Delta V_{BPE}$) under an external electric field, which offers redox reactions on the BPE. When $\Delta V_{BPE}$ exceeds $\Delta V_{min}$ (1.82 V), the oxidation of EDOT proceeds in the anodic area, while the sacrificial reduction of benzoquinone occurs in the cathodic area.

### ３．結果および考察

Perpendicular PEDOT (and its derivatives) fiber arrays were successfully grown from central area of various BPE surfaces by the AC-bipolar electrolysis. The growth of fiber array follows a particle-induced growth mechanism. First, the voltage between feeder electrodes generates sufficient $\Delta V_{BPE}$ on the BPE surface. Then, anodic oxidation of EDOT gives a PEDOT film on the BPE surface. The film growth proceeds with Stranski-Krastanov (S-K) mode as an induction period to give several micrometer-sized particles. Once particles are formed, the deposited particles are considered as nodes to initiate further PEDOT fiber polymerization.

Higher applied voltages and shorter gap distances between the BPE and the cylinder were significant to form successfully fiber arrays because a larger potential difference was generated on the BPE surface, which was also supported by the computational simulation using COMSOL multiphysics. High monomer concentration and low applied frequency were also in favor of fiber array formation. The employed solvents and electrolytes influenced morphology of the fiber arrays and linear fibers were easily fabricated using a cylinder with a smaller diameter. This new technology provides an extremely simple and straightforward way to create conductive fiber arrays without the use of templates.[2]

(1) Y. Koizumi, N. Shida, M. Ohira, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, *Nat. Commun.*, **7**, 10404 (2016).
(2) Y. Zhou, N. Shida, Y. Koizumi, T. Watanabe, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 14745 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1E03

## 低電解質濃度で駆動するバイポーラ電極を利用した含芳香物化合物の電解フッ素化反応

○佐貫黙雷[1]，宮本和洋[1]，信田尚毅[1]，後藤章広[2]，磯貝智弘[2]，山内昭佳[2]，西山寛樹[1]，冨田育義[1]，
稲木信介[1,3] (東工大[1]，ダイキン工業[2]，JST さきがけ[3])

Electrochemical Fluorination of Compounds Containing Aromatic Moieties Using Bipolar Electrodes in Low Concentration of Electrolytes

Mokurai Sanuki,[1] Kazuhiro Miyamoto,[1] Naoki Shida,[1] Akihiro Gotou,[2] Tomohiro Isogai,[2] Akiyoshi Yamauchi,[2] Hiroki Nishiyama,[1] Ikuyoshi Tomita,[1] Shinsuke Inagi[1,3] (Tokyo Tech.,[1] DAIKIN INDUSTRIES,[2] JST PRESTO[3])

### １．目的

電解フッ素化法は、反応性の高いフッ素ガスやフッ素ガス由来の危険で取り扱いの難しい試薬等を必要とせず、反応条件が比較的温和であるため有機フッ素化合物の合成に有効である。フッ化水素（HF）塩イオン液体[1)]や無機フッ化物/ポリエチレングリコール（PEG）[2)]を支持電解質兼フッ素源とした優れた電解フッ素化法がこれまでに報告されているものの、多量の電解質を必要とするという点で課題がある。これに対し、当研究室では低電解質濃度条件下で駆動するバイポーラ電極に着目し、バイポーラ電解条件下においてトリフェニルメタンの電解フッ素体を得ることに成功している[3)]。

そこで本研究では、バイポーラ電解フッ素化法の適用範囲の拡大を目的として、種々含芳香族化合物のバイポーラ電解フッ素化を検討した。

### ２．実験

先行研究[3)]に基づき、反応に関与した電気量を直接モニタリングできる分割バイポーラ電極（*s*-BPE）を含むU 字型セル(Figure 1)を用いて、バイポーラ電解フッ素化反応の検討を行った 。2 mM のジフェニルビス(フェニルチオ)メタン誘導体を基質とし、5 mM CsF/30 mM PEG($M_n$ = 600)/MeCN を電解液とした (Scheme 1)。駆動電極、バイポーラ電極として白金板を用い、駆動電極間に 100 V を印加することで電解を行なった。バイポーラ電極間に流れる電流をモニターし、4 F/mol の通電を行なった。

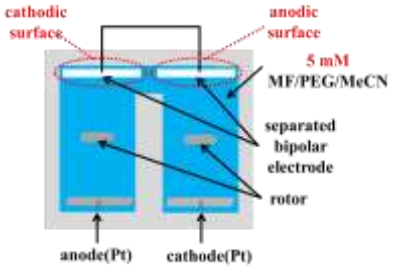
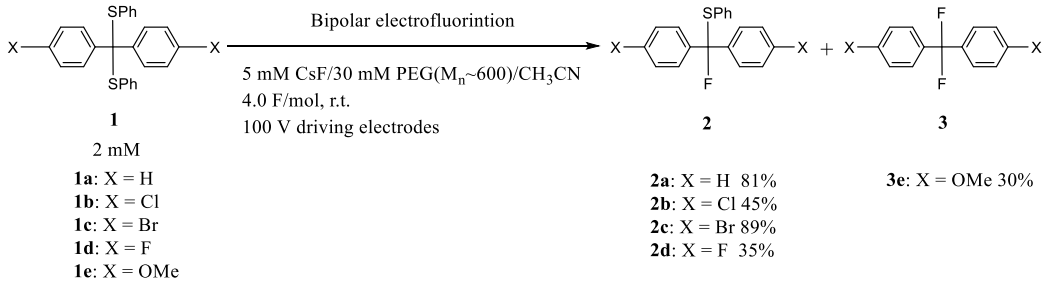



**Figure 1.** Schematic illustration of a U-shaped cell with *s*-BPE.

### ３．結果および考察

様々な置換基を有する基質を用いたバイポーラ電解フッ素化を行なった（Scheme1）。いずれの基質においてもフッ素化は進行し、バイポーラ電解フッ素化がジフェニルビス(フェニルチオ)メタン誘導体に対しても適用可能であることが明らかとなった。置換基の種類によって導入されるフッ素の数が変化し、無置換、あるいは電子求引基であるハロゲン基を有する場合にはモノフッ素化体を与えるのに対し、電子供与基であるメトキシ基を有する場合はジフッ素化体を与えた。このことから、芳香環の電子状態によって導入可能なフッ素の数が変化することが明らかとなった。

発表ではこれらの結果に加え、条件検討の詳細や他の基質の電解フッ素化検討についても述べる。




**Scheme 1.** Electrochemical fluorination of diphenylbis(phenylthio)methane-derivative using *s*-BPE in 5 mM CsF/30 mM PEG ($M_n$~600)/MeCN.

(1) Fuchigami, T.; Inagi, S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10211-10223.
(2) Sawamura, T.; Takahashi, K.; Inagi, S.; Fuchigami, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4413-4416.
(3) Miyamoto, K.; Nishiyama, H.; Tomita, I.; Inagi, S. *ChemElectroChem*, **2019**, *6*, 97-100.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1E04

## ホスホン酸部位を有する自己ドープ型導電性 PEDOT の開発

大條 正人[3]，桐山 佳保里[3]，平尾 俊一[2]，○雨夜 徹[1]（阪大院工[1]，阪大産研[2]，大八化学工業[3]）

Development of Self-doped Conductive PEDOT Bearing Phosphonic Acid Moieties

Masato Daijo,[3] Kahori Kiriyama,[3] Toshikazu Hirao,[2] and Toru Amaya[1] (Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.[1], Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ.[2], Daihachi Chemical Industry[3])

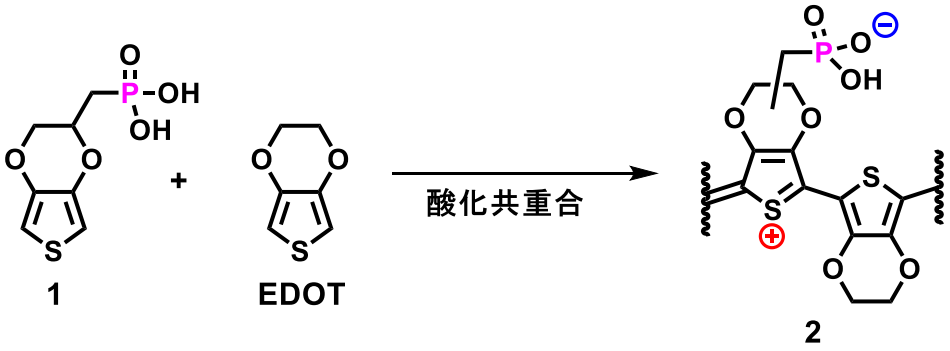
---

### １．目的

PEDOT [poly(3,4-ethylenedioxythiophene)]/PSS（ポリスチレンスルホネート） は，その高い導電性から最も有用な導電性高分子の一つとして知られている．一方，水への溶解性やスルホン酸に由来する酸による腐食性などの問題点も指摘されている．一方，我々はスルホン酸に比べ酸性度が低く穏和な酸であるホスホン酸に着目し，これを有する自己ドープ型の導電性ポリアニリンを開発してきた[1-10]．このような背景のもと，本研究では，ホスホン酸部位を PEDOT 主鎖に導入した自己ドープ型導電性 PEDOT の開発を目的とした．

### ２．結果

モノマー**1** を合成し，これを EDOT 存在下，酸化共重合することにより，主鎖にホスホン酸部位を有する PEDOT **2** を合成した．本発表では，合成，導電性，吸収スペクトル，耐熱性等について述べる．




**References**
(1) Amaya, T.; Abe, Y.; Inada, Y.; Hirao, T. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3976.
(2) Abe, Y.; Amaya, T.; Hirao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 1026.
(3) Abe, Y.; Amaya, T.; Inada, Y.; Hirao, T. *Synth. Met.* **2014**, *197*, 240.
(4) Amaya, T.; Abe, Y.; Inada, Y.; Hirao, T. *Synth. Met.* **2014**, *195*, 137.
(5) Amaya, T.; Abe, Y.; Hirao, T. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8115.
(6) Amaya, T.; Abe, Y.; Yamamoto, H.; Kozawa, T.; Hirao, T. *Synth. Met.* **2014**, *198*, 88.
(7) Amaya, T.; Sugihara, R.; Hata, D.; Hirao, T. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 22447.
(8) Amaya, T.; Kurata, I.; Inada, Y.; Hatai, T.; Hirao, T. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 39306.
(9) Amaya, T.; Hatai, T.; Kurata, I.; Hirao, T. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1715.
(10) Account: 雨夜 徹，平尾俊一 *高分子論文集* **2017**, *74*, 473.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機電子移動化学における新潮流

# セッション2（招待講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 14:00 〜 15:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

主催：有機電子移動化学研究会

## [1E05(学生講演)] フッ化物イオン触媒を用いた含フッ素ヘテロアセン類の合成と電気化学的特性評価

○関野 克俊[1]、志岐 亮輔[1]、瀧川 菜月[1]、信田 尚毅[1]、西山 寛樹[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2]

（1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

14:00 〜 14:15

## [1E06(招待講演)] 医薬への利用を指向した多置換フッ素化 β-ラクタムの合成とその利用

○樽井 敦[1] （1. 摂南大学）

14:15 〜 14:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1E05

## フッ化物イオン触媒を用いた含フッ素ヘテロアセン類の合成と電気化学的特性評価

○関野克俊[1]，志岐亮輔[1]，瀧川菜月[1]，信田尚毅[1]，西山寛樹[1]，冨田育義[1]，稲木信介[1,2]
（[1]東工大物質理工，[2]JST さきがけ）

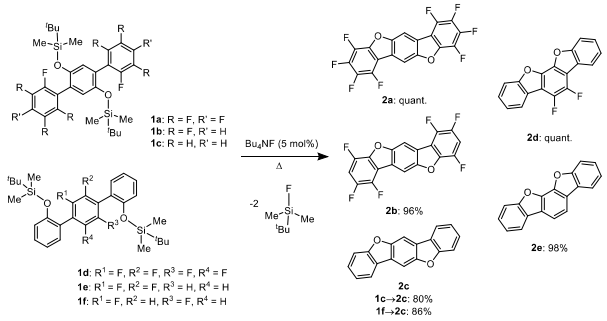
Fluoride ion-catalyzed Synthesis of Fluorinated Heteroacenes and their Electrochemical Properties
Katsutoshi Sekino,[1] Ryosuke Shiki,[1] Natsuki Takigawa,[1] Naoki Shida,[1] Hiroki Nishiyama,[1] Ikuyoshi Tomita,[1] Shinsuke Inagi[1,2] (Tokyo Institute of Technology,[1] JST PRESTO[2])

### 1．目的

酸素原子による架橋構造を有するヘテロアセンであるベンゾビスベンゾフラン類は、ピセンやジベンゾ[*a*,*h*]アントラセンのような化合物の電子的等価体であり、有機半導体材料への応用が期待されている。しかしながら、報告されている合成法はいずれも厳しい反応条件や遷移金属触媒の使用が必要となることが課題である[1]。そこで本研究では、多様なベンゾビスベンゾフラン類の簡便合成法の確立を目的とし、フッ化物イオン触媒を利用した分子内芳香族求核置換反応によりベンゾビスベンゾフラン類の合成を行った。得られた化合物の電気化学測定を行った。

### 2．実験

Scheme 1 に従い、**1a** に $Bu_4NF$ (5 mol%)を加え、DMF 中 80 ℃で 2 時間加熱撹拌することにより、**2a** を定量的に得た。類似の条件により **2b-e** を 80%以上の高収率で得た。0.1 M $Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2$ 中でサイクリックボルタモグラム(CV)を測定することで、得られた化合物 **2a-e** の電気化学的特性を評価した。酸化側と還元側の CV はそれぞれ独立に測定した。




Scheme 1. Synthesis of benzobisbenzofuran derivative.

### 3．結果および考察

化合物 **2a-e** の CV はいずれも、0.1 M $Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2$ 中で非可逆な酸化還元挙動を示した。各化合物の酸化開始電位 ($E_{onset}^{ox}$)を比較したところ、*syn* 型分子 **2a-c** と *anti* 型分子 **2d-e** どちらにおいても、フッ素原子の導入数を増やすことにより、$E_{onset}^{ox}$ のポジティブシフトが観測された。これは、電気陰性度の大きなフッ素原子を導入したことにより、HOMO エネルギーレベルが低下したことに起因すると考えられ、耐酸化性が向上することが示された。発表では電気化学測定に加えて、光学特性の評価および量子化学計算に基づく考察についても併せて報告する。

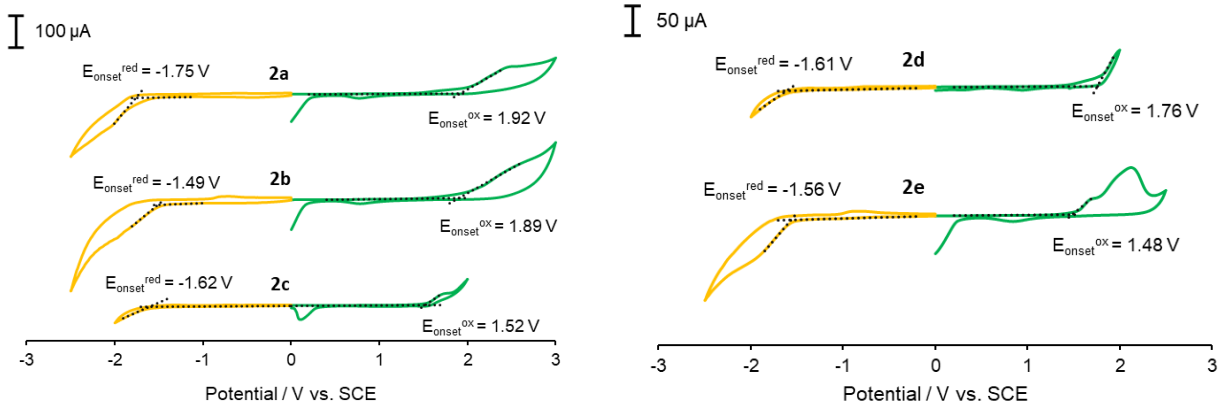



**Figure 1**. Cyclic voltammograms of 3 mM **2a-e** in 0.1 M $Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2$ at a scan rate of 100 mV/s.

(1) P. J. Borpatra, B. Deka, M. L. Deb and P. K. Baruah, *Org. Chem. Front.*, **2019**, *6*, 3445.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1E06

## 医薬への利用を指向した多置換フッ素化 β-ラクタムの合成とその利用

○樽井　敦[1]（摂南大[1]）

Synthesis of multisubstituted fluoro-β-lactams and its application toward medicinal field

Atsushi Tarui[1] (Setsunan Univ.[1])

### １．目的

β-ラクタム環は抗菌剤や脂質代謝異常症治療薬などの医薬品にみられる部分構造であるとともに、合成化学的にも β-アミノ酸単位導入の合成素子として利用される化学構造単位である。[1] この骨格は生理活性を示す上でも、合成素子として活用する上でも、β-ラクタム環の開環によるプロセスを経て利用される。従って、求電子的 β-ラクタム環の構築は生理活性の発現と合成素子としての有用性の両面において重要である。一方、フッ素原子は有機分子に導入することで分子の物理的・化学的性質に変化を与えることが知られている。これによる創薬的有用性は分子の代謝安定化や薬物の吸収性改善に見られ、有機フッ素化合物は今や創薬標的分子の標準となっている。我々は上記の様な創薬的魅力を持ち、なおかつ最も電気陰性度の高いフッ素原子を導入したフルオロ-β-ラクタムが求電子的 β-ラクタム環として良い標的になると考え、多置換フルオロ-β-ラクタムの合成とフルオロ-β-ラクタムを合成素子として利用した研究の成果を紹介する。

### ２．結果および考察

当研究室で合成し報告してきた α-bromo-α-fluoro-β-lactam (**1**)を用い、α 位臭素置換基を利用した以下の置換基導入反応により多置換フルオロ-β-ラクタム(**2-4**)の合成を達成した (Fig. 1)。

#### 1. ハロゲン－リチウム交換反応を用いた求核置換反応および aldol 型反応

−78℃下、**1** を *n*-BuLi と反応させた後、ハロゲン化アルキルを作用させたところ、求核置換反応が進行することを見出した。この時得られたアルキル化体(**2**)は単一のジアステレオマーであり、高ジアステレオ選択的に生成物が得られた。本反応は求電子剤にカルボニル化合物も適用可能であり、アルドール成績体(**3**)の合成が可能であった。[2]

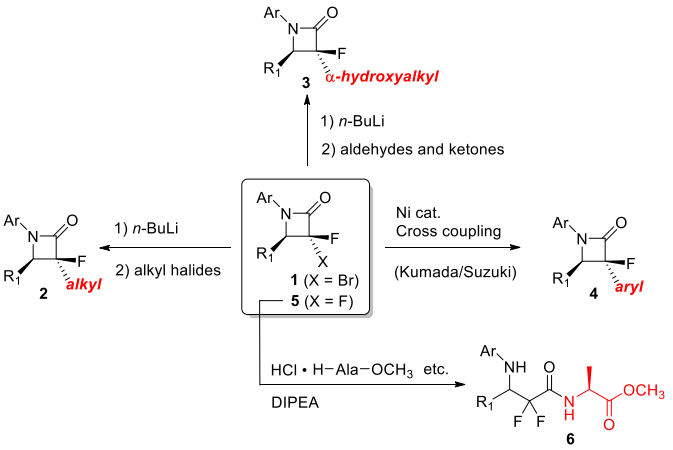



Fig. 1. Synthesis of multisubstituted fluoro-β-lactams

#### 2. クロスカップリング反応によるアリール化反応

化合物 **1** は Ni 触媒存在下、ArMgBr との反応で Kumada クロスカップリング反応が進行し、アリール置換したフルオロ-β-ラクタム(**4**)が得られることを見出した。[3] 種々のアリール基が収率よく導入可能で、上記のアルキル化と同様に高ジアステレオ選択的に生成物が得られた。また、本基質 **1** は Ar-(9-BBN)試薬と塩基を用いた Suzuki カップリング反応にも適用可能で、先の Kumada クロスカップリングとは異なり、オルト置換ベンゼンの導入も可能であった。[4]

#### 3. フルオロ-β-ラクタムを合成素子として利用したフッ素化ペプチドの合成

求電子的 β-ラクタムとしての反応性を評価すべく、最も求電子性の高いフッ素化 β-ラクタムとしてジフルオロ-β-ラクタム(**5**)を利用し、アミノ酸との反応に適用した。非フッ素類縁体では全く反応しないような *N*-アリール置換体 **5** において開環反応が進行し、含フッ素 β-アミノ酸骨格に高収率で変換できることを見出した。反応で得られる生成物はフッ素化ペプチド(**6**)であり、本化合物の生理活性物質への応用が期待される。

(1) I. Ojima, C. M. Sun, and Y. H. Park, *J. Org. Chem.* **59**, 1249 (1994).
(2) A. Tarui *el al. J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7903.
(3) A. Tarui *el al. Tetrahedron* **2013**, *69*, 1559.
(4) A. Tarui *el al. Synlett* **2015**, *26*, 55.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機電子移動化学における新潮流

# セッション3（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 15:00 ～ 16:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

主催：有機電子移動化学研究会

## [1E07(一般講演)] トリクロロアセトニトリルからシアノ置換各種アミド化合物へのワンポット電解合成反応の開発

○嶌越 恒[1]、モハメッド モニルザマン[1]、矢野 良雄[1]、小野 利和[1]、久枝 良雄[1] （1. 九州大学）

15:00 ～ 15:15

## [1E08(学生講演)] クロロトリメチルシランを添加剤に用いた Mg電極還元によるアントラセンとエステルからの付加・環化反応

○松本 将宏[1]、林 輝昌[1]、前川 雅彦[1]、西脇 敬二[1]、柏村 成史[1]、松本 浩一[1] （1. 近畿大学）

15:15 ～ 15:30

## [1E09(学生講演)] Prins環化反応におけるアシルシランの反応性評価とケイ素部位を有するピラン環骨格の合成

松本 浩一[1]、○原 梨佐子[1]、栗山 夏帆[1]、柳 里奈[1]、柏村 成史[1] （1. 近畿大学）

15:30 ～ 15:45

## [1E10(一般講演)] $HNO_3$-TFA系による N-保護環状アミン類の高選択的酸化開裂反応

○戸口 裕之[1]、山本 耕介[2]、原田 稔大[1]、栗山 正巳[2]、尾野村 治[2] （1. 長崎大学、2. 長崎大院医歯薬）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1E07

## トリクロロアセトニトリルからシアノ置換各種アミド化合物への ワンポット電解合成反応の開発

○嶌越　恒，モハメッドモニルザマン，矢野良男，小野利和，久枝良雄（九大院工）

Development of One-pot Cyano-group Substituted Amides from Trichloroacetonitrile

Hisashi Shimakoshi, Mohammad Moniruzzaman, Yoshio Yano, Toshikazu Ono, Yoshio Hisaeda (Kyushu University)

### １．目的

生体内での酵素反応は、温和な常温･常圧下で進行し、また有機合成化学的にも魅力的な反応が多い．我々は、天然の有機金属錯体であるビタミン $B_{12}$ 依存性酵素に着目し、そのモデル錯体を用いた天然酵素類似の物質変換反応を開発してきた（官能基転位反応、脱塩素化反応等）[1]．これらの反応は、超求核性を示す Co(I)種と有機ハロゲン化物との反応により生成するコバルト-炭素結合を有するアルキル錯体が中間体として進行している．従って、酸素敏感性の低原子価 Co(I)種の利用およびアルキル錯体の開裂から生成する有機ラジカル種を経由する各種触媒反応においては、嫌気性条件下で行うことが常識であった．しかし電解還元などにより常に電極から電子を供給し続けることが可能な系では、好気性条件下においても活性 Co(I)種が生成し有機ハロゲン化物との反応が進行することを発表者らは見出した．すなわちトリクロロメチルベンゼン類の電解反応を酸素共存下で行うことで、生成する有機ラジカル種と酸素との反応から、酸塩化物を中間体としたアミド合成反応の開発に成功した [2]．本発表では更なる応用として、トリクロロアセトニトリル（$CNCCl_3$）を基質とすることで、対応するアミド化合物の合成を行なった。

### ２．実験

電解触媒となる $B_{12}$ 型錯体は、既報に従い合成した [2]．電解反応は、亜鉛板を犠牲電極とする一層式セルを用い、$B_{12}$ 型錯体（$1.3\times10^{-4}$ M）、トリクロロアセトニトリル（$2\times10^{-2}$ M）、各種アミン（$2.3\times10^{-1}$ M）、および支持電解質 $^{n}Bu_4NClO_4$（$1\times10^{-1}$ M）を含むアセトニトリル溶液を調整し、空気下室温で、カーボンクロス電極を作用極として用い、-0.6 V *vs*. Ag/AgCl で定電位電解した。生成物は GC-MS, NMR, IR および結晶化したものは X 線構造解析により同定した。反応後の塩化物イオンの定量は、チオシアン酸水銀を用いた吸光度法により行なった。

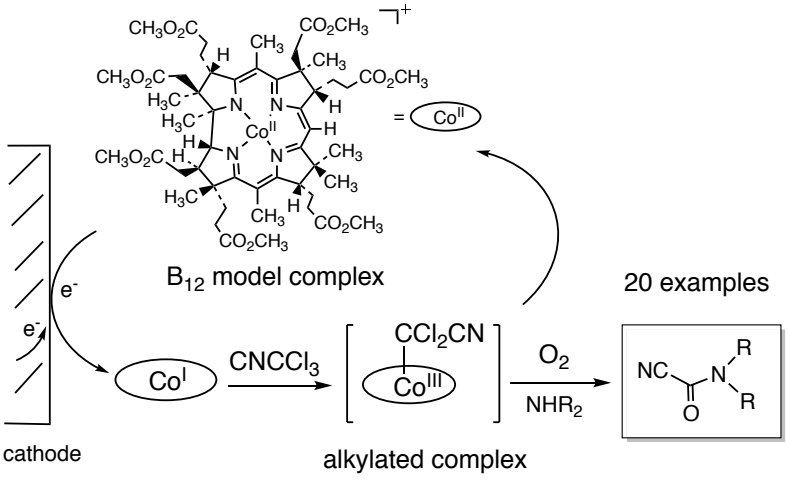



Fig. 1 $B_{12}$ complex mediated amide synthesis from $CNCCl_3$ under air.

### ３．結果および考察

様々な非環状および環状二級アミン共存下で電解することで、対応する二級アミドが約 50～80％の収率で得られた．トリクロロアセトニトリル中の塩素原子は、反応後は塩化物イオンとして脱離していることも確認された。トリクロロアセトニトリルは環境汚染物質として知られているが [3]、本電解反応ではそれを原料として用い、有用なアミド化合物へとワンポットで変換することができる有用な方法と言える．講演では各種プローブ実験や DFT 計算に基づく詳細な反応機構についても報告する。

(1) H. Shimakoshi and Y. Hisaeda, *Current Opinion in Electrochemistry* **8**, 24 (2018).
(2) H. Shimakoshi, Z. Luo, T. Inaba, and Y. Hisaeda, *Dalton Trans.* **45**, 10173 (2016).
(3) J. C. Lipscomb, E. Ei-Demerdash, and A. E. Ahmed, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **198**, 169 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1E08

## クロロトリメチルシランを添加剤に用いた Mg 電極還元によるアントラセンとエステルからの付加・環化反応

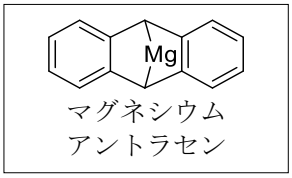
○松本将宏[1]，林輝昌[1]，前川雅彦[1]，西脇敬二[1]，柏村成史[1]，松本浩一[1]（近畿大[1]）

Addition and Cyclization between Anthracenes and Esters with Chlorotrimethylsilane Using Electrochemical Reduction of Mg electrodes

Masahiro Matsumoto,[1] Terumasa Hayashi,[1] Masahiko Maekawa,[1] Keiji Nishiwaki,[1] Shigenori Kashimura,[1] and Kouichi Matsumoto[1] (Kindai Univ.[1])

### １．目的

マグネシウムアントラセンは右図のような構造をしており、その存在が見出されて以来、興味深い反応性を有する有機金属化学種として数多くの研究報告がある[1-3]。マグネシウムアントラセンとエステルとの反応による付加・環化の例も報告されている。本研究では、添加剤としてクロロトリメチルシランを用いて、$LiClO_4$/THF 中にて Mg 電極の強い還元力を利用することにより、アントラセンとエステルから、付加・環化生成物が得られることを見出したので詳細を報告する。



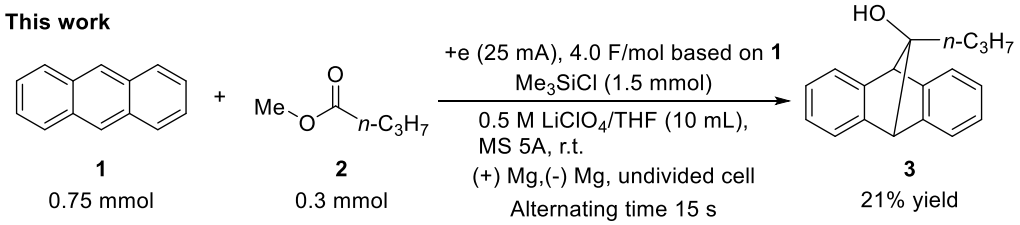
マグネシウム
アントラセン

### ２．実験

縦 1 cm、横 1 cm、高さ 4 cm に切った Mg 電極を塩酸で処理して表面を活性化し、乾燥させた。隔膜なしの電解セルの陽極、陰極に Mg 電極を装着した。MS 5A (750 mg)を加え、dry up した後、窒素雰囲気下にした。支持電解質として $LiClO_4$ (5 mmol)と THF (10 mL)、アントラセン (0.75 mmol)、エステル (0.3 mmol)、$Me_3SiCl$ (1.5 mmol)を加え、通電を行った。陽極と陰極は 15 秒ごとに切り替えた。アントラセンに対して 4.0 F/mol 通電した。その後 work up を行い、粗生成物はカラムクロマトグラフィーによって精製をして、目的化合物を得た。カラムクロマトグラフィーによる精製が困難な場合、分取 GPC カラムを用いて精製を行った。

### ３．結果および考察

条件検討の結果、次に示す通りアントラセン(0.75 mmol)、エステル(0.3 mmol)、$Me_3SiCl$ (1.5 mmol)を用いた場合に、対応する生成物 **3** が 21%で得られることを見出した。




電解還元を用いたアントラセンとエステルの付加・環化反応

生成物 **3** の構造は X 線により確認した。本反応の適用範囲の調査としてエステル類やアントラセン類のいくつかを用いて反応を実施したところ、中程度の収率で対応する付加・環化体を得られる場合があった。本反応はマグネシウムアントラセン（または等価体）を経由していると考えている[4]。

詳細な条件検討の結果、適用範囲の結果、推定反応機構などに関して発表する。


3のX線測定

(1) B. Bogdanovic, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 261 (1988).
(2) B. Bogdanovic̀, N. Janke, H. Kinzelmann, K. Seevogel, and J. Treber, *Chem. Ber.*, **123**, 1529 (1990).
(3) See also, M. Matsunami, N. Sakai, T. Morimoto, H. Maekawa, and I. Nishiguchi, *Synlett*, 769 (2007).
(4) K. Matsumoto, M. Matsumoto, T. Hayashi, M. Maekawa, K. Nishiwaki, and S. Kashimura, *submitted*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1E09

## Prins 環化反応におけるアシルシランの反応性評価とケイ素部位を有するピラン環骨格の合成

松本浩一 [1]，○原梨佐子 [1]，栗山夏帆 [1]，柳里奈 [1]，柏村成史 [1]（近畿大 [1]）

Evaluation of Reactivity of Acylsilanes for Prins Cyclization and Rapid Synthesis of Silylated Tetrahydropyrans

Kouichi Matsumoto,[1] Risako Hara,[1] Kaho Kuriyama,[1] Rina Yanagi,[1] and Shigenori Kashimura[1] (Kindai Univ.[1])

### １．目的

テトラヒドロピラン環は天然物や医薬品に見られる重要な骨格である。Prins 環化反応は、このテトラヒドロピラン環をアルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物とホモアリルアルコールから立体選択的に合成する優れた手法として広く知られている。当研究室でもこれまでに、Prins 環化反応の有用性に着目した反応開発の研究を行っている [1]。

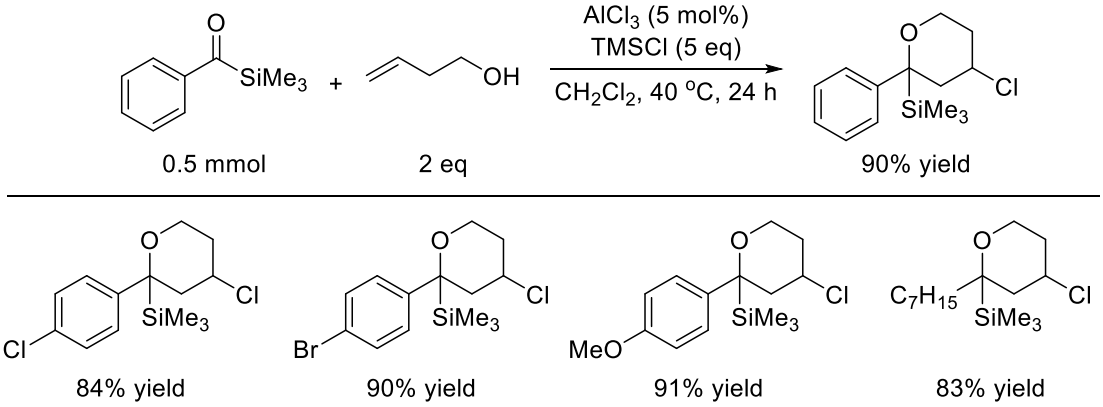
本研究ではアシルシランを基質に用いることで、ケイ素部位を含むテトラヒドロピラン環の合成を計画した。生成物に含まれる酸素の α 位にケイ素部位があるので、ケイ素部位が電子補助基として作用する可能性があり [2]、電解酸化を用いた生成物の更なる分子変換も可能であると考えられる。

### ２．実験

芳香環や脂肪族アルキル基を有するアシルシラン類は文献に従い合成した。Prins 環化反応は、$CH_2Cl_2$ 溶媒中にてアシルシラン(0.5 mmol)に対して、ホモアリルアルコール(2 eq)、$AlCl_3$ (5 mol%)、TMSCl (5 eq)を加え、40 ºC で 24 時間攪拌させ実施した。得られた生成物の収率を評価することにより、アシルシランの反応性の評価を検討した。

### ３．結果および考察

条件検討の結果、最適条件といくつかの検討結果を下記に示す。置換基としてフェニル基を有するアシルシランの場合、90%の収率で対応するピラン環化合物を得ることに成功した。芳香環上に電子求引性基や電子供与性基の置換基がある場合でも良好な収率で生成物が得られた。また脂肪族置換のアシルシランでも反応は進行し、高い収率で生成物を与えた。生成物の立体化学は X 線測定も含めて現在検討中である。




生成物のケイ素含有テトラヒドロピラン環に関して、カチオンプール条件による低温電解酸化と求核剤との反応による分子変換反応についても検討を行ったので、併せて報告する。

(1) K. Matsumoto, R. Yanagi, K. Yamaguchi, E. Hayashi, E. Yasuda, K. Kuriyama, T. Nokami, K. Nishiwaki, and S. Kashimura, *Heterocycles* **96**, 1363 (2018).
(2) J. Yoshida and S. Suga, *Chem. Eur. J.* **8**, 2650 (2002).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1E10

## $HNO_3$-TFA 系による N-保護環状アミン類の高選択的酸化開裂反応

○戸口 裕之[1], 山本 耕介[2], 原田 稔大[1], 栗山 正巳[2], 尾野村 治[2] (長崎大学[1], 長崎大院医歯薬[2])

Highly selective oxidative cleavage of N-protected cyclic amines by $HNO_3$-TFA system

Hiroyuki Toguchi,[1] Kosuke Yamamoto,[2] Toshihiro Harada,[1] Masami Kuriyama,[2] Osamu Onomura[2]
(Nagasaki Univ.,[1] Graduate School of Biomedical Science, Nagasaki Univ.[2])

### １．目的

非タンパク質構成アミノ酸は薬学および合成化学分野から大きな注目を集めており，その効率的合成法の開発が精力的になされている．

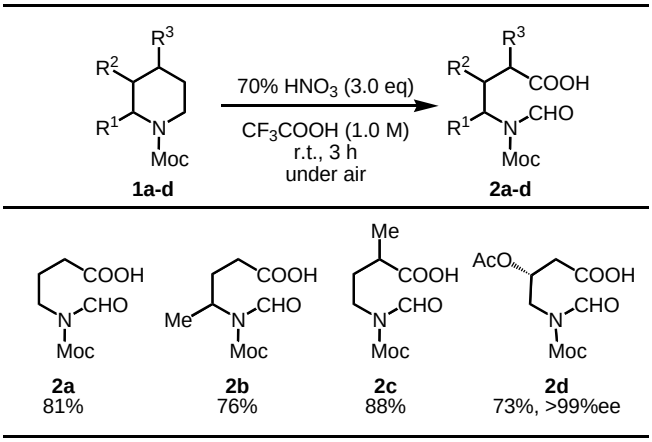
当研究室ではこれまでに，$NaNO_2$ を酸化剤，トリフルオロ酢酸 (TFA) を溶媒として用いる *N*-保護環状アミン類の位置選択的酸化開裂反応を開発しており，高収率で対応する ω-アミノ酸類を得ることに成功している[1]．しかし，本手法では，TFA に対する $NaNO_2$ の低い溶解性のため，比較的低濃度 (0.2 M) で反応を行う必要があった．また，保護基としてメトキシカルボニル (Moc) 基を有する基質においては収率が中程度に留まっていた．一方，当研究室では TFA 溶媒中，*N*-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) 触媒存在下，酸化剤として $HNO_3$ を用いるシクロヘキサンからアジピン酸への酸化開裂反応を報告している[2]. 今回我々は, $HNO_3$-TFA 条件において濃度変更が可能である点に着目し， $HNO_3$ を酸化剤とした *N*-保護環状アミン類の酸化開裂反応の開発に着手した[3].

### ２．実験

耐圧試験管に対し *N*-保護環状アミンを量り取り, 室温かつ空気雰囲気下で TFA と 70% $HNO_3$ を順次加えた．その後，反応容器を密閉し，3 時間撹拌した．反応終了後，TFA を留去しカラムクロマトグラフィーにより精製し，対応する ω-アミノ酸を得た．

### ３．結果および考察

モデル基質として *N*-Moc-ピペリジン (**1a**) を用いて反応条件の最適化を行った結果, 収率 81%で **2a** が得られた．NHPI の有無に関わらず本反応は良好に進行した．70% $HNO_3$ を酸化剤として用いることで，溶媒量の自在な変更が可能となり，より高濃度の条件 (1.0 M) にて反応を行うことができた．$NaNO_2$ を用いた手法と比較して，2 位または 4 位にメチル基を有するピペリジンにおいて収率が特に向上した (**2b-2c**)．また，不斉炭素を有する基質 **1d** (>99%ee) においても，光学純度を損なうことなく所望の ω-アミノ酸 **2d** が得られた．他の置換基を有するピペリジンや，五員環および七員環アミン類を適用した結果についても報告する．




(1) O. Onomura, A. Moriyama, K. Fukae, Y. Yamamoto, T. Maki, Y. Matsumura, and Y. Demizu, *Tetrahedron Lett.* **49**, 6728 (2008).
(2) Y. Matsumoto, M. Kuriyama, K. Yamamoto, K. Nishida, and O. Onomura, *Org. Process Res. Dev.* **22**, 1312 (2018).
(3) K. Yamamoto, H. Toguchi, T. Harada, M. Kuriyama, and O. Onomura, *Heterocycles* **101**, 486 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機電子移動化学における新潮流

# セッション4（特別講演/一般講演）

2020年3月17日(火) 16:00 ～ 17:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

主催：有機電子移動化学研究会

[1E11(一般講演)] 酸素酸化あるいは電解酸化を利用した複素環化合物のカップリング反応

○黒野 暢仁[1]（1. 浜松医科大学）

16:00 ～ 16:15

[1E12(特別講演)] ペリレンを光レドックス触媒とする還元的カップリング反応系の開発

○須藤 篤[1]（1. 近畿大学）

16:15 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1E11

## 酸素酸化あるいは電解酸化を利用した複素環化合物のカップリング反応

○黒野暢仁（浜松医大）

Coupling reaction of heterocyclic compounds using aerobic oxidation or electrochemical oxidation

Nobuhito Kurono

### １．目的

酸素を酸化剤とした合成反応は、環境調和的な合成方法の１つとして重要であり、効率的な反応が報告されている。これまでにニトロキシルラジカル化合物から系内で発生させたオキソアンモニウム塩を触媒として、その触媒作用と酸素の酸化力を活用した複素環化合物の酸化的カップリング反応について検討してきた。複素環化合物の基質としてテトラヒドロイソキノリン誘導体、アクリジン誘導体およびキサンテン類を、カップリングパートナーとしてアルコキシベンゼン類を用いる反応が高収率で進行することも見出している。一方、電気化学的手法もクリーンな電子を反応試剤として用いる点で環境調和的であり、前述のカップリング反応を電解酸化の手法で触媒活性種あるいは基質の酸化活性種を発生させ、酸素酸化の手法と比較検討してきた。今回は、おもにキサンテン類を基質とした場合の酸素酸化による手法と電気化学的手法を比較検討した結果について報告する。

### ２．実験

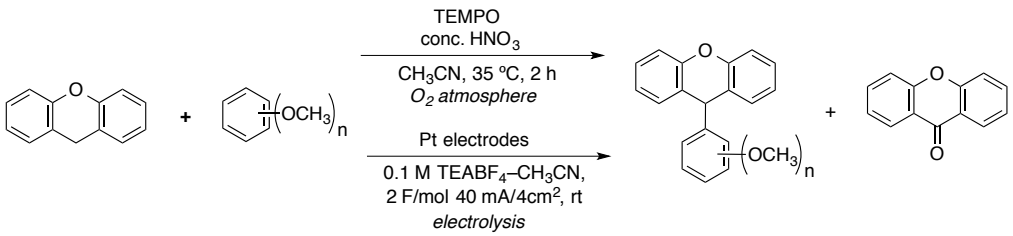
酸素酸化を利用した実験：酸素雰囲気下、TEMPO（0.05 mmol）のアセトニトリル溶液に濃硝酸（0.05 mmol）を加え、35 ºCで30分間撹拌した後に、基質（キサンテン類など、0.5 mmol）とカップリングパートナー（1,3,5-トリメトキシベンゼンなど、0.6 mmol）を加えて、２時間撹拌した。また、反応の進行に対応して、濃硝酸（0.05 mmol）を加え、反応時間を延長した。

電気化学的手法を用いた実験：基質（0.5 mmol）とカップリングパートナー（0.6 mmol）を加えた0.1 M テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート/アセトニトリル電解液中、白金板電極（2 x 2 $cm^2$）を用いて、隔膜付きセルまたは一室型セル中で通電をした。

### ３．結果および考察

キサンテンと1,3,5-トリメトキシベンゼンの反応において、酸素雰囲気下、オキソアンモニウム塩触媒を用いた場合、基質の窒素原子にカルバモイル基を導入したテトラヒドロイソキノリン類、アクリジンに比べ、効率的に反応が進行した。系内で発生させた10 mol%のオキソアンモニウム塩触媒で十分に反応して、95%の収率でカップリング生成物を与えた。触媒量の低減を指向し、あらかじめ酸素をバブリングした溶媒を用いると、反応時間は延長したが、触媒量を2.5 mol%に減らしても、同等の収率で反応は進行した。また、効率は低下するが、この反応はTEMPOを用いずに触媒量の濃硝酸のみでも反応は進行した。

同じ試薬の組み合わせで、両電極に白金を用いて、隔膜付きセル中、通電量 2 F/mol、電流密度 10 $mA/cm^2$、室温の条件で反応させたところ、45％の収率で生成物が得られた。電解液に10 mol%の4-AcNH–TEMPOの存在下で通電を行ったところ、ほぼ同等の収率で反応は進行し、添加の効果は得られなかった。キサンテンのみを電解して、通電後に陽極室に1,3,5-トリメトキシベンゼンを加えたところ、69％まで収率は向上した。




カップリングパートナーに1,3-ジメトキシベンゼンを用いた反応では、カップリング反応とキサンテンの酸化によるキサントンの生成が競合する結果を得た。また、カップリング生成物がさらに酸化され、ベンジル位にヒドロキシ基が導入された生成物が得られることも見出した。これらの選択性もあわせ、酸素酸化と電解酸化の比較した結果について報告する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1E12

## ペリレンを光レドックス触媒とする還元的カップリング反応系の開発

○須藤　篤

Development of Reductive Coupling System Using Perylene as Photoredox Catalyst

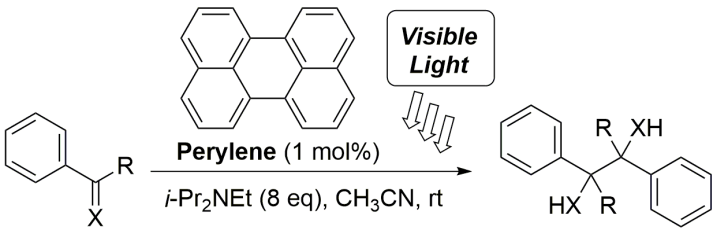
Atsushi Sudo (Kindai Univ.)

### １．目的

アルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物やイミンの還元的カップリングは，1,2-ジオールや 1,2-ジアミンを合成するうえで有用な手法である．しかしながら，この反応には，マグネシウムなどの低原子価金属化合物を化学量論量用いる必要があった．一方，近年では可視光をエネルギー源とするレドックス系が開発されており，還元的カップリングもその研究対象となっている．我々は，多環芳香族化合物の一つであるペリレンが約 440 nm の可視光によって励起され，第三アミンから電子を受け取ることでアニオンラジカルになることに着目し[1]，ペリレンのアニオンラジカルの還元力を利用したアルデヒド類・イミン類のカップリング系の開発と，この反応系にもとづく新たな可視光駆動型の重合反応の開発を目指した．

### ２．実験・結果および考察

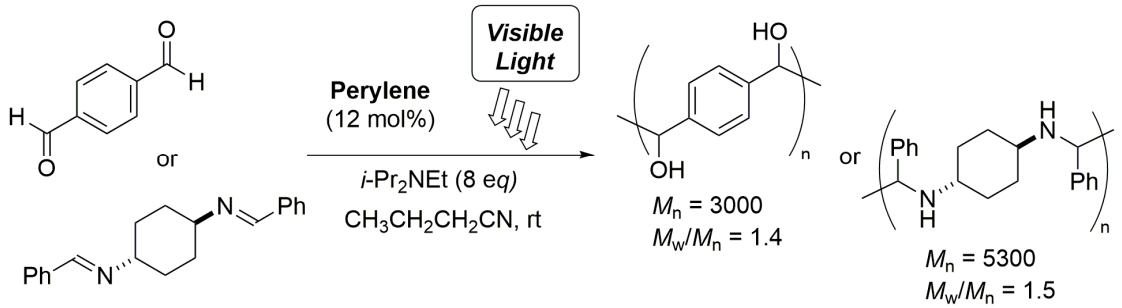
反応基質をアセトニトリルに溶解し，そこに光レドックス触媒としてペリレン（基質に対して 1 mol%），電子ドナーとして *N*,*N*-ジイソプロピルエチルアミン（DIPEA; 基質に対して 8 当量）を加え，8.5 W の白色 LED を用いて可視光を照射した．まず，基質としてベンズアルデヒドを用いた場合，還元的カップリングが効率良く進行し，対応するジオールが収率 74%で得られた[2]．一方，アセトフェノンの還元的カップリングは進行しにくく，対応するジオールの収率は 11%にとどまったが，酢酸を添加することで著しく反応効率が向上し，目的のジオールが収率 67%で得られた．また，基質としてイミンを用いた場合にも還元的カップリングが効率よく進行し，対応するジアミンが収率 68%で得られた[3]．




| X | R | Yield/% |
|---|---|---|
| O | H | 74 |
| O | Me | 11 |
| O | Me | 67* |
| NBn | H | 68 |

* In the presence of AcOH

以上の知見をもとに，可視光照射により進行する新たな重合法を開発した。ジアルデヒドやジイミンにペリレンおよび DIPEA を加えて可視光を照射したところ，ホルミル基やイミノ基の還元的カップリングが進行し，対応するポリオールやポリアミンが得られた．




(1) R. F. Bartholomew, D. R. G. Brimage, R. S. Davidson, *J. Chem. Soc.* (C) 3482 (1971).
(2) S. Okamoto, K. Kojiyama, H. Tsujioka, A. Sudo, *Chem. Commun.* **52**, 11339 (2016).
(3) S. Okamoto, R. Ariki, H. Tsujioka, A. Sudo, *J. Org. Chem.* **82**, 9731 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機電子移動化学における新潮流

## セッション5（受賞講演/一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 17:00 ～ 18:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

主催：有機電子移動化学研究会

### [1E13(一般講演)] BDD電極を用いる芳香族置換アルケンの電解ヒドロカルボキシル化反応

○仙北 久典[1]、八木橋 みづき[1]、山本 崇史[2]、栄長 泰明[2] （1. 北海道大学、2. 慶応義塾大学）

17:00 ～ 17:15

### [1E14(学生講演)] 二酸化炭素を炭素源に用いるα-アミノ酸の電解フロー合成

○内藤 有貴[1]、田中 健太[1]、仙北 久典[2]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学、2. 北海道大学）

17:15 ～ 17:30

### [1E15(受賞講演)] 電子移動制御による炭素－炭素結合形成反応に関する研究

○岡田 洋平[1] （1. 東京農工大学）

17:30 ～ 18:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1E13

## BDD 電極を用いる芳香族置換アルケンの電解ヒドロカルボキシル化反応

○仙北 久典[1]、八木橋 みづき[1]、山本 崇史[2]、栄長 泰明[2] (北海道大学[1]、慶應義塾大学[2])

Electrochemical Hydrocarboxylation of Phanyl-substituted Alkene by Using BDD Electrode

Hisanori Senboku,[1] Mizuki Yagihashi,[1] Takashi Yamamoto[2] and Yasuaki Einaga[2]
(Hokkaido University,[1] Keio University[2])

### １．はじめに

安価で豊富に存在する無毒の二酸化炭素を C1 炭素源として有機合成に利用する開発研究が近年盛んにおこなわれている。その先駆けである二酸化炭素の電解固定化反応は、環境に調和した有機合成手法として近年再び注目を集めている有機電解合成反応の一つであり、電解カルボキシル化反応によってカルボン酸を環境に調和した反応条件のもとで効率よく合成することができる。例えば、スチレンなどの芳香族置換アルケンを二酸化炭素存在下、脱水 DMF 溶媒中、白金陰極とマグネシウム陽極を備えた一室型セル中で定電流電解還元すると、2 つのアルケン炭素上に各々1 分子、合計 2 分子の二酸化炭素が固定化されたフェニルコハク酸誘導体を収率良く与えることは既に報告されている。[1)] 一方、新しい炭素材料として広い電位窓を有するホウ素をドープしたダイヤモンド（Boron-doped Diamond：BDD）を作用極、特に陽極として用いる有機電解合成が近年活発に展開されているが、BDD 電極を陰極として利用する電解還元反応については始まったばかりである。[2)]

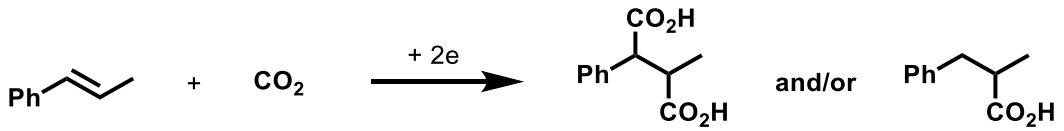
今回、*trans*-β-メチルスチレンを含水 DMF 中、二酸化炭素存在下に BDD 電極を陰極として定電流電解を行うと位置選択的にβ位のみがカルボキシル化された 2-メチル-3-フェニルプロパン酸が単一生成物として得られることを見出した。

### ２．実験

陰極として BDD（直径 25 mm、4.9 $cm^2$）、陽極として白金線（1 mmϕ）を備えた一室型セル中、支持電解質（0.1 M）とジイソプロピルエチルアミン（3.5 mmol）を含む含水 DMF（35 mL）を溶媒として二酸化炭素をバブリングしながら *trans*-β-メチルスチレン（3.5 mmol）を定電流電解した。電解終了後、反応溶液に 1 M 塩酸を注ぎ、酢酸エチルで抽出したのち、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で有機層からカルボン酸を抽出した。この水層に 3 M 塩酸を加えて酸性としたのち酢酸エチルで抽出し、有機層を乾燥後、溶媒を留去して生成物であるカルボン酸を得た。カルボン酸は $CDCl_3$ に DMSO-d6 を添加して $^1$H NMR を測定した。一方、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で抽出した有機層は、乾燥後溶媒を留去して $^1$H NMR による解析を行い、副生成物の確認ならびに *p*-ジニトロベンゼンを内部標準として転化率を算出した。

### ３．結果および考察

結果の一部を下記に示した。脱水 DMF を溶媒としマグネシウムを陽極に用いると白金、BDD いずれを陰極として用いてもジカルボン酸 **2** のみが得られる（Entry 1, 2）。一方、水を 10%加えた DMF を溶媒とし、BDD を陰極に用いて電解還元を行うと **3** のみが得られる（Entry 3）。GC を陰極とすると同様に **3** のみが得られるが転化率・収率共に大幅に低下する（Entry 4）。その他の結果や反応経路についても報告する。




1　　2　　3

| Entry | Cathode | Anode | Solvent | Product (Yield) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Pt Plate | Mg | anhydrous DMF | **2** (89%) |
| 2 | BDD | Mg | anhydrous DMF | **2** (79%) |
| 3 | BDD | Pt Wire | DMF + $H_2O$ (10%) | **3** (50%) |
| 4 | GC | Pt Wire | DMF + $H_2O$ (10%) | **3** ( 4%) |

(1) H. Senboku, H. Komatsu, Y. Fujimura, M. Tokuda, *Synlett* **2001**, 418. 2) Recent representative paper; M. Tomisaki, S. Kasahara, K. Natsui, N. Ikemiya, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7414.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1E14

## 二酸化炭素を炭素源に用いるα-アミノ酸の電解フロー合成

○内藤有貴[1]，田中健太[1]，仙北久典[2]，跡部真人[1](横浜国立大学[1]，北海道大学[2])

Flow Electrochemical Synthesis of α-amino acids by using $CO_2$
Yuki Naioto,[1] Kenta Tanaka,[1] Hisanori Senboku,[2] Mahito Atobe[1](Yokohama National Univ.,[1] Hokkaido Univ.[2])

### 1．目的

アミノ酸は医薬品や化粧品，食品等において幅広く利用される有用な化合物である．しかしストレッカー法をはじめとする従来のアミノ酸合成法では，毒性が高く取り扱いが難しいシアン化物や化学量論量の有機金属試薬を必要とされてきた．これに対し，近年では無毒で安価な$CO_2$を炭素源に用いる電解カルボキシル化法を用いたアミノ酸合成が報告されている[1]．この方法では有毒な試薬を必要としないが，中間体であるカルボキシラートアニオンを安定化させるためにMgやAlといった犠牲陽極の使用が不可欠とされている．このため，陽極自身の劣化や反応後のワークアップの煩雑化といった新たな課題が生じている．

そこで本研究ではベンズアルデヒドとアニリンの脱水により系中にイミンを発生させ，更にこれと$CO_2$を用いて電解フローマイクロリアクター中にて電解カルボキシル化を行うことにより，より安価で安全な原料から犠牲陽極を使用せずにα-アミノ酸を連続合成することを目的とした．

### 2．実験

脱水剤を充填させたカラムを上流部に据えたフローマイクロリアクターを用いて実験を行った(Figure 1)．アノードにはPlatinum (Pt)板を，カソードにはGlassy carbon (GC)板を使用し，これらを20μm隔てた両極間に電解液を送液した．Inlet 1からは0.12 Mベンズアルデヒド，0.144 Mアニリンならびに0.14 Mの支持電解質を含むTHF溶液(20 mL)を流速7.5 mL $h^{-1}$で送液し，Inlet 2からは$CO_2$を飽和溶解させた0.14 Mの支持電解質を含むTHF溶液(20 mL)を流速7.5 mL $h^{-1}$で送液した．Inlet 1の溶液をカラムに流通することで脱水反応によるイミンが生成し，さらにT字ミキサーにてInlet 2の溶液と混合し，フローマイクロリアクター内に導入すること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，HPLCにより収率を決定した．

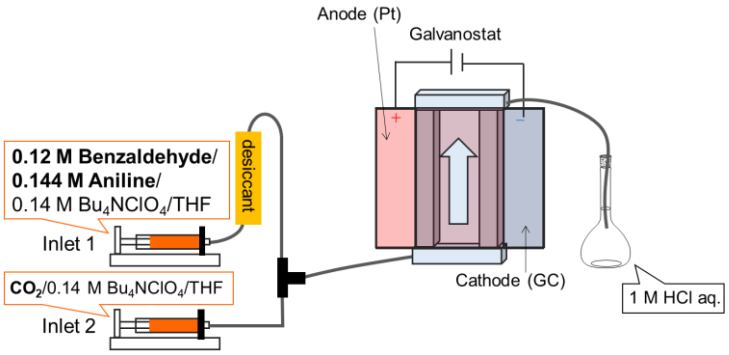



Figure 1. Schematic image of a flow microreactor.

### 3．結果および考察

まず脱水反応過程の検討として，カラムに乾燥剤のモレキュラーシーブ4Aを用いたところ98%の収率でイミンが得られた．次に電解カルボキシル化の過程の検討として，二本のシリンジを用いて片方からはイミンのTHF溶液を，もう片方からからはTHFに溶解させた$CO_2$を導入し，T字ミキサーで混合したのち，フローマイクロリアクターに導入，定電流電解を行ったところ87%の収率で目的のアミノ酸が得られた．これらの結果を受けて，脱水反応過程と電解カルボキシル化過程の連続反応を行ったところ目的のアミノ酸を66%で得ることに成功した(Figure 2)．本発表では脱水剤や支持電解質，電流密度等の種々のパラメータによる検討を行った結果も発表する．

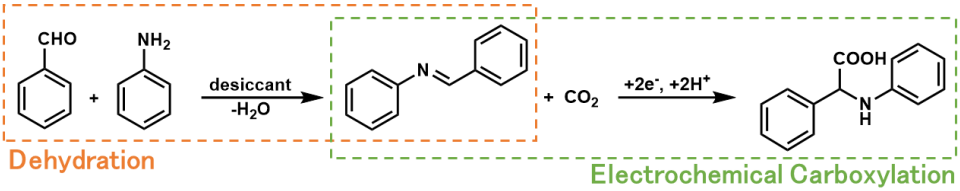



Figure 2. Electrochemical carboxylation of *in-situ* generated imine by dehydration of benzaldehyde and aniline.

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

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1E15

## 電子移動制御による炭素－炭素結合形成反応に関する研究

○岡田洋平（東農工大院工）

Carbon-Carbon Bond Formations by Electron Transfer Reactions
Yohei Okada (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.)

### １．緒言

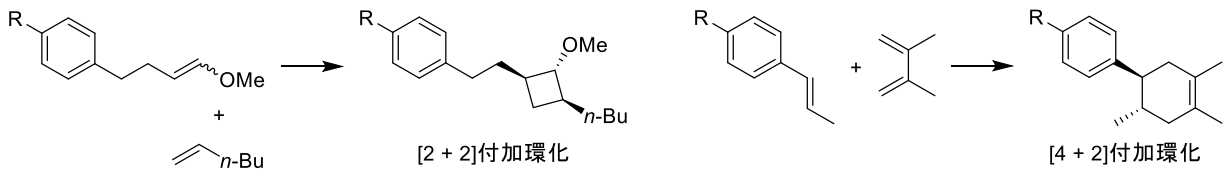
近年，化石燃料によって供給される熱エネルギーから脱却し，電気や光などの再生可能エネルギーを積極的に利用した化学合成プロセスの開発が喫緊の課題となっている．電気化学的あるいは光化学的な手法を用いることにより，常温・常圧で電子移動反応を引き起こすことができる．これによって発生させたイオン・ラジカル・ラジカルイオンなどの活性種を反応中間体として利用することで，様々な結合形成プロセスが実現できる．本講演では，過塩素酸リチウム／ニトロメタン溶液中 [1] における酸化的な電子移動によって誘起される付加環化反応について，計算化学によるアプローチ [2] を踏まえて紹介する．

### ２．電極電子移動による付加環化反応の開発 [3, 4]

電子豊富な炭素 - 炭素二重結合からから 1 電子を引き抜くことによって，対応するラジカルカチオン種を発生させることができる．特に，エノールエーテルならびにスチレンの 1 電子酸化によって生じるラジカルカチオンを活性中間体として用いて，[2 + 2]および[4 + 2]付加環化を達成した．いずれの反応も酸化的な 1 電子移動によって開始され，還元的な 1 電子移動によって完結するレドックスニュートラルなプロセスである．付加体のラジカルカチオンが出発原料から 1 電子を引く抜くことにより，反応は連鎖機構によって進行していると考えられる．特に[4 + 2]付加環化については，1 電子の移動によって最大で 80 分子 [5] の目的生成物を得ることに成功している．これらの反応では，いずれも分子間電子移動のみならず分子内電子移動を制御することが鍵となる．このような電子移動プロセスは，計算化学的なアプローチによっても支持されている．

### ３．半導体光触媒による付加環化反応の開発 [6]

酸化チタンに代表される半導体光触媒では，光を吸収することによって還元力を有する励起電子と酸化力を有するホールを生じる．これはいわば“ワイヤレス電極”であり，陰極的な電子移動と陽極的な電子移動を同一界面で引き起こすことができる点で，電極反応とは一線を画すものとなる．特に，酸化的および還元的な 1 電子移動がいずれも必要になる付加環化では，このような半導体光触媒によって飛躍的な高効率化が実現できる．これまでに電極電子移動によって達成してきた[2 + 2]および[4 + 2]付加環化をモデルとして酸化チタン光触媒の有効性を検証したところ，反応速度や収率ならびに基質適用範囲を大幅に改善することに成功した．これは，酸化チタン界面における酸化的ならびに還元的な電子移動の双方が協同的に作用した結果であると考えられる．




(1) (a) Imada, Y.; Yamaguchi, Y.; Shida, N.; Okada, Y.; Chiba, K. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3960; (b) Shida, N.; Imada, Y.; Okada, Y.; Chiba, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, accepted. (2) Okada, Y. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 1882. (3) (a) Okada, Y.; Chiba, K. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4592; (b) Okada, Y.; Chiba, K. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2019**, *77*, 442. (4) (a) Okada, Y.; Akaba, R.; Chiba, K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1033; (b) Okada, Y.; Nishimoto, A.; Akaba, R.; Chiba, K. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3470; (c) Okada, Y.; Yamaguchi, Y.; Chiba, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 243; (d) Yamaguchi, Y.; Okada, Y.; Chiba, K. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2626; (e) Okada, Y.; Yamaguchi, Y.; Ozaki, A.; Chiba, K. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6387; (f) Okada, Y.; Yamaguchi, Y.; Chiba, K. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4165. (5) Imada, Y.; Okada, Y.; Chiba, K. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 642. (6) (a) Okada, Y.; Maeta, N.; Nakayama, K.; Kamiya, H. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4948; (b) Nakayama, K.; Maeta, N.; Horiguchi, G.; Kamiya, H.; Okada, Y. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2246; (c) Maeta, N.; Kamiya, H.; Okada, Y. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8519.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.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）

2020年3月17日(火) 09:00 ～ 10:00 A6会場(生命) (2341)

主催：生物工学研究会

[1F01(一般講演)] 新規酸化還元プローブ修飾アプタマーを用いたバイオマーカーの電気化学的センシング技術の開発

○永田 まどか[1]、李 鎭熙[2]、Henley Stwphen[2]、浅野 竜太郎[1]、津川 若子[1]、池袋 一典[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大院工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:00 ～ 09:15

[1F02(一般講演)] 心筋細胞への分化過程におけるアドレナリン刺激時の2次元 SPR応答機構の検討と分化評価への応用

○清水 憩[1]、篠原 寛明[1]、須加 実[1] （1. 富山大学大学院）

09:15 ～ 09:30

[1F03(一般講演)] グルタミン結合タンパク質を用いる電気化学的*in situ,* リアルタイム・連続グルタミン計測システムの開発

○高松 祥平[1]、李 鎭熙[2]、浅野 竜太郎[1]、津川 若子[1]、池袋 一典[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大院工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:30 ～ 09:45

[1F04(一般講演)] シャペロニンタンパク質の形状と性質を利用した金属ナノ粒子の配置制御への取り組み

○依田 ひろみ[1]、小池 あゆみ[1,2] （1. 神奈川工科大学 バイオメディカル研究センター、2. 神奈川工科大学 応用バイオ科学部）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1F01

## 新規酸化還元プローブ修飾アプタマーを用いたバイオマーカーの電気化学的センシング技術の開発

○永田まどか[1,2]，李鎭熙[2]，Henley Stephen[2]，浅野竜太郎[1]，津川若子[1]，池袋一典[1]，早出広司[2]
（東京農工大[1]，The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2]）

Development of a novel electrochemical sensing system using redox-probe modified aptamer

Madoka Nagata[1,2], Jinhee Lee[2], Stephen Henley[2], Ryutaro Asano[1], Wakako Tsugawa[1], Kazunori Ikebukuro[1] and Koji Sode[2] (Tokyo Univ. of Agric. And Technol.[1], The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2])

---

### １．目的

アプタマーを用いた電気化学的検出法は短時間で高感度な測定が可能であることから疾患関連バイオマーカーの Point of Care Testing(POCT)機器への応用が期待されている。本研究ではアプタマーを用いた電気化学的検出法の酸化還元プローブとして Amine-reactive phenazine ethosulfate(arPES)[1]に着目した。arPES はスクシンイミド基を介してアミン修飾アプタマーに対し容易に修飾ができる。また PES は酸化還元電位が低いため干渉物質の影響を受けず測定が可能である。本研究では酸化還元プローブ修飾アプタマーを応用する新規バイオマーカー検出法の開発を目的とし、対象のバイオマーカーに対するアプタマーを arPES 修飾した PES 修飾アプタマーを用いて、PES 修飾アプタマーの構造変化により検出対象の濃度測定を行うセンサーの開発を目指した。本発表では Vascular endothelial growth factor (VEGF)をタンパク質およびコルチゾールを小分子のモデルバイオマーカとし、arPES 修飾アプタマー固定電極を用いるバイオマーカーの電気化学的センシング技術開発について報告する。

### ２．実験

金電極上に PES 修飾アプタマーを固定した。参照極に Ag/AgCl、対極に白金線、作製した PES 修飾アプタマー固定電極を作用極とし、種々の濃度のバイオマーカー溶液中で square wave voltammetry(SWV)測定を行った。走査範囲は-0.4～0 V、振幅 25 mV、周波数は 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 Hz で行った。

これらの条件で VEGF およびコルチゾールの濃度測定を行った。PES 修飾アプタマー固定電極を種々の濃度の VEGF およびコルチゾール溶液中で 30 分間インキュベートした。その後洗浄操作を経ずに SWV 測定を行った。

### ３．結果および考察

種々の濃度のバイオマーカー溶液中で SWV 測定を行った結果、VEGF、コルチゾールのいずれにおいても濃度依存的に PES 由来のピーク電流値の減少が観察された。この結果より、検出対象が結合したことによる PES 修飾アプタマーの構造変化により特異的な電気化学シグナルが得られることが示唆された。

以上の結果より、PES 修飾アプタマーおよび SWV 測定法を用い、目的物質の濃度が測定できる新規電気化学アプタマーセンサーの開発が可能であることが示された。

(1) M.Hatada, N.Loew, Y.Takahashi, J.Okuda-Shimazaki, W.Tsugawa, A.Mulchandani and K.Sode. *Bioelectrochemistry*, **121**, 185. (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F02

## 心筋細胞への分化過程におけるアドレナリン刺激時の 2 次元 SPR 応答機構の検討と分化評価への応用

○清水　憩，篠原　寛明，須加　実（富山大学）

Kei Shimizu, Hiroaki Shinohara, 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。私たちの先の研究結果において、心筋分化途中の 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、2 次元 SPR 観察は分化評価に有用であることが示唆された。今回の実験ではアドレナリン刺激時の細胞の 2 次元 SPR 応答機構に注目し、阻害剤を用いることで応答機構検討をするとともに、様々な分化日数の細胞の応答機構の差からより精密な分化評価を試みた。

### ２．実験

（心筋分化法）

未分化の P19CL6 細胞を $2.0\times10^{6}$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、5 日目から 14 日目までは 1 μM 5-Azacitizin 含有 α-MEM 培地を用いて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パ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、一晩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 度から 55 度までを 0.1 度間隔で変化させ共鳴角を測定した。その後共鳴角 - 0.3 度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 分でアドレナリンを添加した。30 分間 2D-SPR 画像を CCD カメラで観察、録画し解析した。応答機構の検討では $Ca^{2+}$を除いた $Ca^{2+}$非含有 HBSS を外液として用いた。PKC 阻害剤であるエリスロスフィンゴシンは 10 μM に希釈し、30 分間インキュベートした後 HBSS で洗浄置換した。

### ３．結果および考察

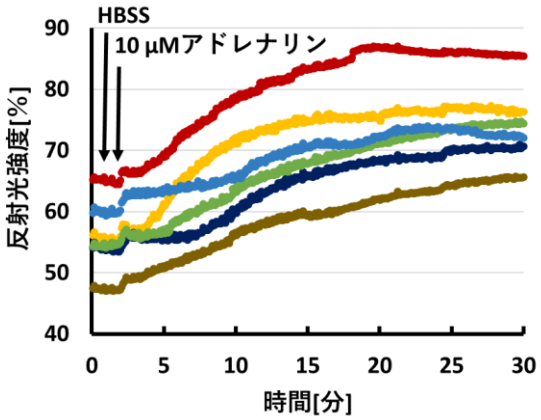



図 1　分化誘導 14 日後の P19CL6 細胞の HBSS 中でのアドレナリン刺激時の SPR 応答

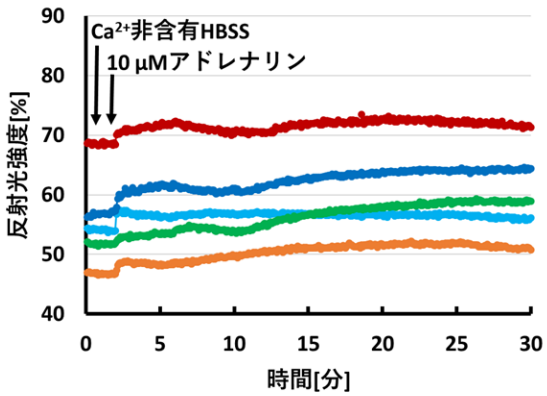



図 2　分化誘導 14 日後の細胞の $Ca^{2+}$非含有 HBSS 中でのアドレナリン刺激時の SPR 応答

分化開始 14 日後の P19CL6 細胞にアドレナリン刺激を行うとアドレナリン添加直後、5~10 分ころ、15 分以降に段階的な反応が確認できた。この多段階反応が心筋細胞内の応答機構にどのように対応しているのか検討するために、外液として $Ca^{2+}$非含有 HBSS を用いて外液の $Ca^{2+}$流入の関わりを検討した。外液の $Ca^{2+}$を除いた状態でアドレナリン刺激を行っても添加直後の SPR 応答は観察できるため、このアドレナリン刺激添加直後の SPR 応答は $Ca^{2+}$の流入に関与しないそれ以前の反応ではないかと考えた。また、アドレナリン刺激で細胞内の PKC の移動や筋原線維の収縮によると考えられる SPR 応答に関しても阻害剤を用いて検討した。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F03

## グルタミン結合タンパク質を用いる電気化学的 *in situ*, リアルタイム・連続グルタミン計測システムの開発

○高松 祥平[1]，李 鎭熙[2]，浅野 竜太郎[1]，津川 若子[1]，
池袋 一典[1]，早出 広司[2]
（東京農工大[1]，The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2]）

Development of electrochemical *in situ* real-time continuous glutamine sensing system using glutamine binding protein
Shouhei Takamatsu,[1] Jinhee Lee,[2]Ryutaro Asano,[1]Wakako Tsugawa,[1]Kazunori Ikebukuro,[1]and Koji Sode[2]
(Tokyo University of Agriculture and Technolgy[1] The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2])

---

### １．目的

バイオ医薬品生産に用いられる動物細胞培養において L-グルタミン (Gln) は主要な栄養素の一つであり、*in situ (*その場)、リアルタイムで連続的に Gln を計測する手法の開発が望まれている。本研究では Gln 特異的に結合し、コンフォメーションが変化することが知られているグルタミン結合タンパク質(Glutamine Binding Protein; QBP)に着目した。すなわち、Gln の結合に伴う QBP のコンフォメーション変化を指標とした新規な電気化学的連続 Gln 計測システムの開発を目指した。

### ２．実験

QBP のコンフォメーション変化を電気化学的に観測するために、本タンパク質を酸化還元プローブである amine-reactive phenazine ethosulfate (arPES)で修飾した。N 末端に His-tag を融合した QBP の発現ベクターを用いて形質転換した *Escherichia coli* (*E. coli*) BL21(DE3)を、オートインダクション用培地を用いて 37℃振とう条件下で 24 時間培養した。浸透圧法により菌体ペリプラズム画分を調製し、$Ni^{2+}$アフィニティーカラムクロマトグラフィーに供した。SDS-PAGE 解析によって各画分における溶出タンパク質の分子量およびその精製度を確認し、目的とした QBP を含む画分を濃縮することで精製 QBP を調製した。精製 QBP の Gln への特異性および結合能は、QBP のコンフォメーション変化に伴うトリプトファン残基の自家蛍光(Ex: 295 nm, Em: 332 nm)の強度変化を計測することで評価した。金棒電極上に形成した自己組織化膜を介して QBP を固定し、その後 arPES 溶液に浸漬することで arPES 修飾 QBP 電極を作製した。作製した電極を Cyclic Voltammetry（CV）測定することで、arPES の電極上 QBP への修飾を確認した。さらに Square Wave Voltammetry（SWV）の原理に基づく Gln 計測を行なった。加えて *in situ*、リアルタイム・連続 Gln 計測システムの開発を目指し、連続的に arPES の酸化および還元電位を交互かつパルス状に印加する Continuous Pulse Amperometry に基づく連続的な Gln の計測を試みた。

### ３．結果および考察

SDS-PAGE 解析により、組換え生産された形質転換細胞のペリプラズム画分に約 25 kDa の明確な単一バンドの存在が確認され、His-tag 融合 QBP がペリプラズムに分泌されていることが示された。本画分を $Ni^{2+}$アフィニティーカラムクロマトグラフィーに供することで、高度に精製された QBP が得られた。精製後 QBP の自家蛍光測定では、Gln 濃度に依存する蛍光強度の減少が観察された。各 Gln 濃度での相対的な蛍光強度の変化に基づいて、解離定数（$K_d$）は 125 nM と算出された。また arPES 修飾 QBP 電極の CV 測定では、-0.15 V vs Ag/AgCl 付近に明らかな PES の酸化還元ピークが観察され、PES が金電極に固定化された QBP に修飾されたことが示された。本電極を用いた SWV 測定においても PES に由来するピーク電流が観察され、またそのピーク電流値の Gln 濃度依存的な変化が観察された。以上の結果より、Gln に特異的な結合能力を有する QBP を用いることで、Gln への結合に伴うコンフォメーション変化を指標とする電気化学的 Gln 計測システムの開発に成功したことが示された。さらに本系を応用した連続 Gln 計測システムの構築を目指し、Continuous Pulse Amperometry による Gln 計測を試みた。その結果、Gln の添加に伴った電流値の変化が観察された。このように、*in situ*、リアルタイムかつ連続的な Gln 計測を実現する電気化学的連続 Gln 計測システムの基盤技術の開発に成功した。今後の動物細胞培養といったバイオプロセスへの応用が期待される。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F04

## シャペロニンタンパク質の形状と性質を利用した金属ナノ粒子の配置制御への取り組み

○依田ひろみ，小池あゆみ（神奈川工大）

Challenging for control the arrangement of metal nanoparticles using the shape and properties of chaperonin proteins

Hiromi Yoda and Ayumi Koike-Takeshita (Kanagawa Inst. of Tech.)

### １．目的

シャペロニン GroEL は、約 5 nm の空洞をもつリングが二つ重なったダブルリング構造をしており、ATP 加水分解活性を有する。GroEL の協働タンパク質 GroES は、ドーム型の 7 量体リングから成り、GroEL のリング開口部に結合する。GroEL は、ATP 存在下で GroES と幅 14 nm×長さ 20-24 nm の GroEL/GroES 複合体の形成と解離を繰り返し、細胞内タンパク質の折れたたみを介助する。

変異体 GroEL$^{D52,398A}$ は、複合体半減期が 6 日まで延長され [1]、FePt や Au などの金属ナノ粒子（NP）を内包でき、5 mM 以上の ATP 存在下では長さ 50-90 nm のチューブ状に連結できることがわかっている [2]（Fig. 1）。

本研究では、GroEL のシングルリング変異体である SR$^{D52,398A}$ を用いて、金属ナノ粒子含有 GroEL チューブの長さの調節に取り組んだ。

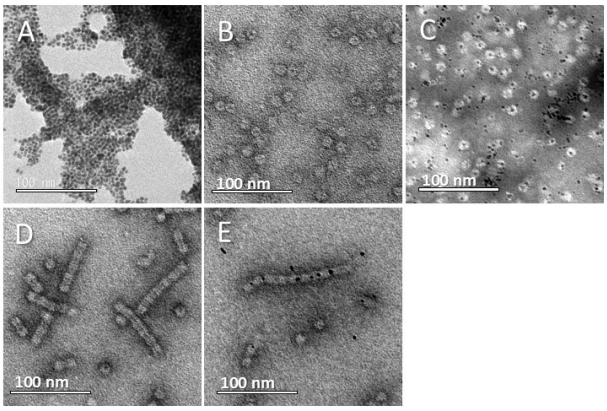



Fig. 1 TEM images of FePt NP-encapsulating GroEL$^{D52,398A}$ complexes. (A) FePt NP, (B) GroEL$^{D52,398A}$, (C) GroEL$^{D52,398A}$/FePt NP/GroES/5 mM ADP, (D) GroEL$^{D52,398A}$/5 mM ATP, and (E) GroEL$^{D52,398A}$/FePt NP/5 mM ATP.

### ２．実験

100 mM KCl、5 mM $MgCl_2$、5 mM ATP を含む 20 mM HEPES/KOH 緩衝液（pH 7.5）中で、GroEL$^{D52,398A}$ と SR$^{D52,398A}$ のモル比を 1 : 0、200 : 1、50 : 1、10 : 1、5 : 1、1 : 1 で混合して 5 μM のシャペロニン試料を調製し、10 分静置後、試料を Zetasizer Nano ZSP（Malvern）を用いて DLS 測定した。あるいは、ATP 添加前に FePt NP（5 mg/mL）を混合して 1 μM のシャペロニン試料を調製した。FePt NP 含有試料は、TEM グリッド上で 0.5% りんタングステン酸を用いてネガティブ染色後、JEM-2100（JEOL）で TEM 観察した。画像解析ソフト Image J を用いて、TEM 像から、GroEL が 2 個以上連なっている箇所の距離を 100 カ所以上測定し、平均値を算出した。

### ３．結果および考察

DLS が示した平均試料サイズは、ATP 非存在下の GroEL$^{D52,398A}$ が 18.42±0.09 nm であったのに対し、5 mM ATP 存在下の GroEL$^{D52,398A}$ : SR$^{D52,398A}$ = 1 : 0 では 74.21±0.415 nm、200 : 1 では 62.85±0.161 nm、50 : 1 では 54.19±1.085 nm、10 : 1 では 37.06±0.256 nm、5 : 1 では 43.13±0.619 nm、1 : 1 では 45.52±0.537 nm であった。EL : SR = 1 : 0 から 10 : 1 までは SR のモル比増加に伴い、試料サイズが減少したが、5 : 1 以上では効果が見られなかった。

FePt NP 含有試料の TEM 像は、粒子含有 GroEL チューブの平均距離が、EL : SR = 1 : 0 のとき 69.66±29.50 nm、EL : SR = 5 : 1 のとき 49.85±22.40 nm を示した。SR のモル比増加による FePt NP 含有 GroEL チューブの短縮の影響が見られた（Fig. 2）。

これらの結果は、ナノ・ミクロサイズの空間に、磁力等を介して任意の長さの金属ナノ粒子含有チューブを配列できる可能性を示唆する。

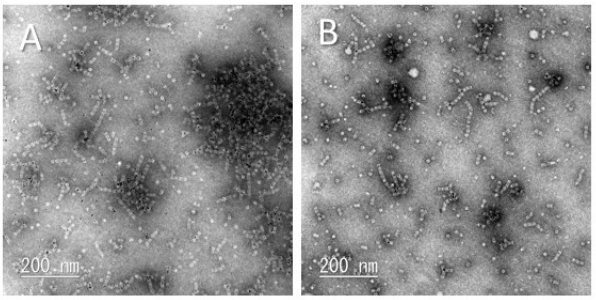



Fig. 2 TEM images of the mixtures of GroEL$^{D52,398A}$ and SR$^{D52,398A}$. EL : SR = (A) 1 : 0, and (B) 5 : 1.

(1) A, Koike-Takeshita, T. Arakawa, H. Taguchi, and T. Shimamura, *J. Mol. Biol.* **426**, 3634 (2014).
(2) 増田 恵、依田 ひろみ、前田 理帆グミラール、小池 あゆみ、電気化学会第 86 回大会要旨集、 p. 11 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

# セッション2（一般講演）

2020年3月17日(火) 10:00 ～ 11:00 A6会場(生命) (2341)

主催：生物工学研究会

## [1F05(一般講演)] ガラスキャピラリの電気動力学現象を利用した抗体分泌細胞の選択的回収

○鈴木 雅登[1]、末澤 直之[1]、八木 恵[1]、波多 美咲[1]、安川 智之[1] （1. 兵庫県立大学）

10:00 ～ 10:15

## [1F06(一般講演)] マイクロ流体デバイスを用いた環境細菌の高精度かつ一細胞選択的な全ゲノム解析

○西川 洋平[1,2]、細川 正人[2,3]、井手 圭吾[1,4]、小川 雅人[1,4]、竹山 春子[1,2,3,4] （1. 産総研-早大CBBD-OIL、2. 早大ナノライフ創新研、3. 早大先進生命動態研、4. 早大院先進理工）

10:15 ～ 10:30

## [1F07(一般講演)] 電気化学応答を利用した微生物活性評価

○孫 術益[1]、石木 健吾[1]、椎木 弘[1] （1. 大阪府立大学）

10:30 ～ 10:45

## [1F08(一般講演)] 細菌培養液中におけるいくつかの金属電極の電気化学挙動とバイオフィルム形成との関連について

○兼松 秀行[1]、小垣 翔[1]、伊藤 玲旺[1]、平井 信充[1]、幸後 健[1]、三浦 英和[2]、小川 亜希子[1]、バリー ダナ[3] （1. 鈴鹿工業高等専門学校、2. 鈴鹿医療科学大学、3. Clarkson University/SUNY Canton）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1F05

## ガラスキャピラリの電気動力学現象を利用した抗体分泌細胞の選択的回収

○鈴木雅登[1]，末澤直之[1]，八木　恵[1]，波多美咲[1]，安川智之[1]（兵庫県大院物質理[1]）

Selective Retrieval of Cells Capable of Secreting Antibody Based on the Electrokinetic Force by Using a Glass Capillary

Masato Suzuki,[1] Naoyuki Suezawa,[1] Megumi Yagi,[1] Misaki Hata,[1] and Tomoyuki Yasukawa[1] (Univ. of Hyogo[1])

### １．目的

細胞アレイ技術は個々の細胞の分泌物の分析に利用され，高い抗体分泌能を有するハイブリドーマのスクリーニングに応用されている．通常，細胞のアレイ化には細胞の自重が利用されるが，マイクロウエルへの充填率が低く，アレイ化までの時間に課題を有していた．我々はこれまで，ITO 基板上に作製したマイクロウエル基板とその上部に配置したディスク電極間への交流電圧の印加による誘電泳動現象を利用して迅速（数秒以内）で高い充填率の単一細胞アレイを構築した(1)．しかし，この細胞アレイの中から目的の細胞を確実に回収する手段がなく，その応用範囲は限定的であった．そこで本研究では先鋭化したガラスキャピラリ（マイクロピペット）を利用した局所電気動力学現象による，細胞の操作技術の確立を目的とした（図 1）．

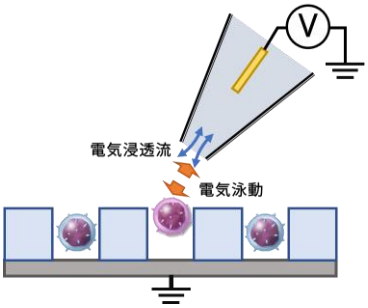



**図 1.　局所電気動力学現象を利用した単一細胞回収の模式図**

### ２．実験

ガラスキャピラリ（外形 1.5 mm，内径 0.86 mm）を加熱し引き延ばし先端直径が 1～2 μm であるマイクロピペットを作製した．このピペットに 200 mM スクロース溶液を充填し白金線を挿入した．200 mM スクロース溶液に置換した抗体分泌細胞（ハイブリドーマ）懸濁液を ITO 平板電極上に分散させ，細胞から 20 μm の位置にピペット先端を設置した．ピペットと ITO 電極間に直流電圧を印加し，その際の細胞挙動を観察した．

### ３．結果および考察

ITO 平板電極に対して，マイクロピペット内を−20 V にした結果，ハイブリドーマ細胞はマイクロピペット先端に向かって移動を始め，40 秒後にはマイクロピット先端から約 10 μm の位置に移動した．その後，細胞は徐々に移動速度を上げ，電圧印加 45 秒後にはマイクロピペット先端に付着した（図 2）．

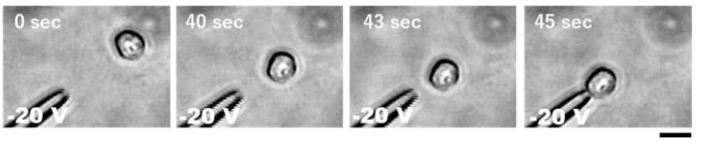



**図 2.　マイクロピペットを用いた単一細胞の捕捉**

ピペット先端での溶液の流れを確認するために，蛍光分子 Calcein を溶解した純水を充填したマイクロピペットを ITO 基板上に配置し直流電圧を印加した．マイクロピペット内を−20 V にした場合，ピペット全体から一様に観察された蛍光が，ピペット先端から消光しその消光が根元側へ移動した（図 3 上）．一方，+20 V を印加した場合，ピペット先端の蛍光強度の増加が観察された（図 3 下）．これらより，−20 V を印加した場合，ピペット先端から根元に向かう電気浸透流が発生し，その作用によって細胞がピペット先端に引き寄せられたと考えられる．しかし，本電極構成はピペット先端に電場が集中し，さらに細胞は負に帯電しているため，電気浸透流以外にも電気泳動と誘電泳動も同時に作用すると考えられる．印加電圧の極性と大きさの最適化を行い，マイクロウエルから単一細胞の回収を行う．

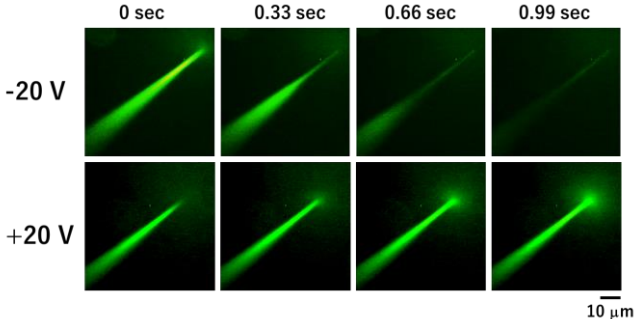



**図 3.　マイクロピペット先端での蛍光顕微鏡写真. 印加電圧の極性によって蛍光分子の流動方向が変化**

(1) H.Okayama, M. Tomita, M. Suzuki and T. Yasukawa, *Anal. Sci.* **35**, 701 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F06

## マイクロ流体デバイスを用いた環境細菌の高精度かつ一細胞選択的な全ゲノム解析

○西川 洋平[1,2](PD, nishikawa_yohei@fuji.waseda.jp), 細川 正人[2,3], 井手 圭吾[1,4], 小川 雅人[1,4], 竹山 春子[1,2,3,4]
(産総研-早大 CBBD-OIL[1], 早大ナノライフ創新研[2], 早大先進生命動態研[3], 早大院先進理工[4])

Accurate and target-cell specific single-cell genome sequencing of environmental bacteria with droplet microfluidics

Yohei Nishikawa[1,2], Masahito Hosokawa[2,3], Keigo Ide[1,4], Masato Kogawa[1,4], and Haruko Takeyama[1,2,3,4]
(CBBD-OIL, AIST-Waseda[1], Res. Org. Nano Life Innov., Waseda Univ.[2],
Res. Inst. Sci. Eng., Waseda Univ.[3], Grad. Sch. Adv. Sci. Eng., Waseda Univ.[4])

---

### １．目的

環境中に生息する難培養性細菌の詳細な機能解明に向け、シングルセルレベルでのゲノム解析技術が有用であると考えられる。シングルセルからのゲノム情報解析のためには、一細胞中に含まれる微小量の DNA を増幅する工程（全ゲノム増幅）が必要となるが、従来までの手法では目的外 DNA のコンタミネーションなどの影響により、効率的なゲノム解析を行うことが困難であった。また、従来までのセルソーターを用いた解析では、標的集団中で存在比の低い細胞のゲノム情報を獲得するために多数の細胞を解析する必要があり、膨大なコストが必要であった。そこで本研究では、環境中の細菌集団から目的のシングルセルのゲノム情報を高精度かつ選択的に取得することを可能にするシングルセルゲノム解析技術の開発を行った。

### ２．実験

環境サンプルとして、サンゴ組織内に共在する *Endozoicomonas* 属細菌を標的としたシングルセルゲノム解析を実施した。まず、マイクロ流体デバイスを用いて、ピコリットル容量の微小液滴（ドロップレット）を高速に連続生成する技術を開発した[1]。サンゴ組織懸濁液とアガロース溶液の混合物を用いてドロップレットを作製し、内部にサンゴ組織由来の細菌をシングルセルレベルで封入したアガロースドロップレットを作製した。回収後のドロップレットを冷却によりゲル化させた後、細胞溶解液および全ゲノム増幅試薬中に浸漬させることによって、全ゲノム増幅に必要とされる一連の反応を実施した[2]。さらに、全ゲノム増幅後のゲルドロップレットを、標的遺伝子（*Endozoicomonas* 属細菌の 16S rRNA 遺伝子）検出用のプライマー・プローブを含んだ PCR 反応液中に懸濁し、再度マイクロ流体デバイス内に導入することによって、ゲルドロップレットを内包したドロップレットを作製した。回収後のドロップレットに熱サイクルを印加した後、蛍光顕微鏡下でドロップレットの観察を行った。

### ３．結果および考察

ドロップレット内にシングルセルを封入して反応を進行させることにより、一度に $10^5$ 個以上のシングルセルに対して網羅的な全ゲノム増幅を行うことを可能とした。本手法では、ピコリットル容量の反応場を用いてゲノム増幅を実施するため、目的外 DNA の混入リスクを極限にまで抑制することができる。また、全ゲノム増幅後のドロップレット内に含まれる標的配列を、PCR を用いて検出することにより、標的となる細菌のゲノム情報を選択的に取得することを可能とした。サンゴの組織内には *Endozoicomonas* 属細菌に代表される多種類の細菌が共在していることが明らかにされているが、組織懸濁液中には宿主由来のミトコンドリアが多量に存在するため、メタゲノムなどの解析では、得られた配列の大部分がミトコンドリアに由来する配列になってしまう。本手法を用いて *Endozoicomonas* 属細菌の 16S rRNA 遺伝子の配列を検出することにより、*Endozoicomonas* 属に分類される細菌の高精度なゲノム情報が新規に獲得された。また、得られた配列情報を用いて遺伝子の機能解析や系統解析が可能であることが実証された。本手法を応用することにより、一部の配列情報が判明していれば、環境中の細菌集団から標的となる細菌のゲノム情報のみを選択的に分取することが可能であり、今後様々な種類の環境細菌に適用が可能であると考えられる。

(1) M. Hosokawa, Y. Nishikawa, H. Takeyama et al., Sci. Rep., 7, 5199., (2017)
(2) R. Chijiiwa, M. Hosokawa, H. Takeyama et al., Microbiology, in press, (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F07

## 電気化学応答を利用した微生物活性評価

○孫 術益[1]、石木 健吾[1]、椎木 弘[1]（大阪府立大学[1]）

Evaluation of microbial activity using electrochemical response

Shuyi Sun,[1] Kengo Ishiki,[1] and Hiroshi Shiigi[1] (Osaka Prefecture Univ.[1])

### １．目的

*Shewanella oneidensis* は細胞膜にシトクロム *c* タンパク質の配置に基づく独自の細胞外電子伝達経路を有する。嫌気条件下において，有機物を消費して生成した電子を種々の金属イオンに受け渡すことで代謝を維持している。この電子伝達機能を活用し，ウランや金イオンを電子受容体としたバイオレメディエーション，および電極を電子受容体としたバイオ燃料電池などへの応用が期待されている。近年，同位体標識法やクロマトグラフィー，スペクトロメトリーなどにより細胞内の電子伝達機構が定性的に解明された。[1,2]これらの手法は前培養や遠心分離/ろ過などのプロセスを要し，細胞の電子生成のリアルタイム計測が困難であったため，定量評価についてはこれまで報告がなかった。そこで，細胞外電子メディエータとしてフェリシアン化物イオン用い，電位差測定により *S. oneidensis* の細胞内の電子生成の定量を試みた。[3]

### ２．実験

*S. oneidensis*（$6.0\times10^9$ cells）が分散したリン酸緩衝液（pH 7.0）10 mL に，有機塩としてギ酸ナトリウム（10 mM）を加え窒素バブリングを行った後，フェリシアン化物イオンを添加した。電位差測定は，指示電極に金線，参照電極に Ag|AgCl 電極を用いた。

### ３．結果および考察

有機塩を含む細菌懸濁液にフェリシアン化物イオンを添加すると，電位は+0.05V（vs. Ag|AgCl）から+0.30 V まで急激に上昇し，時間経過とともに緩やかに減少した。式量電位に達した後，しばらくすると電位は急激に下降し，終点に達した。このとき，懸濁液中のすべてのフェリシアン化物イオンが還元された。この実験後の生菌率は 99%以上であり，電子メディエータが細菌の活性に影響しないことを確認した。フェリシアン化物イオンの初期濃度と終点に達する時間から，還元速度を算出することが可能である。そこで，懸濁液中の菌数やフェリシアン化物イオン濃度，有機塩の種類や濃度を変化させ，様々な条件下で電位プロファイルを得た。還元速度は懸濁液中の菌数と比例関係にあり，フェリシアン化物イオン濃度には依存しなかった。また，還元速度は有機塩の種類と濃度に強く依存し，ミカエリス・メンテン式に従った。以上のことから，見かけの還元速度は細胞内の酵素反応速度を反映していることが示唆された。次に，有機塩が充分に存在する懸濁液中で電位プロファイルを取得した。ギ酸塩，乳酸塩，ピルビン酸塩に基づく電子生成速度は，それぞれ $1.1\times10^{-15}$ M $s^{-1}$，$2.8\times10^{-16}$ M $s^{-1}$，$1.6\times10^{-16}$ M $s^{-1}$ と算出された。また，単一細胞あたり約 1.6 pA の電流を発生させることが理論上可能であることを導いた。

(1) Kane, A. L.; Brutinel, E. D.; Joo, H.; Maysonet, R.; VanDrisse, C. M.; Kotloski, N. J.; Gralnick, J. A. J. Bacteriol. 2016, 198, 1337−1346.
(2) Krijgsveld, J.; Ketting, R. F.; Mahmoudi, T.; Johansen, J.; Artal-Sanz, M.; Verrijzer, C. P.; Plasterk, R. H. A.; Heck, A. J. R. Nat.Biotechnol. 2003, 21, 927−931.
(3) Ishiki, K.; Shiigi, H. Anal. Chem. 2019, 91, 14401−14406.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F08

## 細菌培養中におけるいくつかの金属電極の電気化学挙動と バイオフィルム形成との関連について

○兼松秀行[1]，小垣翔[1]，伊藤玲旺[1]，平井信充[1]，幸後健[1],三浦英和[2]，小川亜希子[1]，
Dana M. Barry[3]（鈴鹿高専[1]，鈴鹿医科大[2], Clarkson Univ./SUNY Canton[3]）

Correlation Between Electrochemical Behaviors of Some Metallic Electrodes in Bacterial Cultures And Biofilm Formation

Hideyuki Kanematsu[1], Sho Ogaki, Reo Ito[1], Nobumitsu Hirai[1], Takeshi Kogo[1], Hidekazu Miura[2], Akiko Ogawa[1], Dana M. Barry[3] (NIT (KOSEN), Suzuka[1], Suzuka Univ. Med.Sci.[2], Clarkson Univ./SUNY Canton[3])

### １．目的

様々な用途に用いられる材料表面に細菌が付着しバイオフィルムが形成されることにより，様々な工業上の問題が生じている，材料上に付着する細菌の数が増え，その局所的な場所での細菌数がある一定値を超えると，クオラムセンシングと呼ばれる信号伝達プロセスが起こり，その部分での細菌は一斉に多糖を排出し，さらにたんぱく質，脂質，核酸が混じって細胞外重合物質(Extracellular Polymeric Substance: EPS)を構成し，細菌および材料表面を覆うようになる．これがバイオフィルムであり，大部分の水と上記の EPS，そして細菌から構成される不均一な薄膜状物質である．これが形成されることにより，医療現場においては，慢性病や院内感染の主要な原因となり，口腔内の歯垢や虫歯，歯肉炎，家庭用水回り品や建築物のかび等につながり，また配管，空調設備，各種熱交換器の部材上に形成されるぬめりは，熱交換の効率が著しく低下する原因となることなどが指摘されている．本研究では，各種金属材料を電極として，細菌培養系において電気化学的測定系を作製し，材料表面へのバイオフィルムの生成、成長に伴う金属電極の電気化学的変化を測定した．そしてラマン分光分析による結果と比較検討しながら，電気化学的な手法を用いて金属材料上のバイオフィルム形成をモニタリングできる可能性について議論した．

### ２．実験

本研究では，電気化学的解析系でバイオフィルム 形成を行う際に使用する試料として純銅板，純チタン板(純度 99.9% 10×10mm)を用いた．これにリード線を接続し、試料面のみ露出して、他の部分を有機塗料にて被覆し電気的に絶縁した．試料を作用極，対極に螺旋状の白金極，参照極として、Ag/AgCl(3.3 mol/L KCl 溶液)およびポテンシオスタットを用いて，電気化学解析系を作製した．溶液には LB 培地(Trypton 1wt%, Yeast extract 0.5wt%, NaCl1wt%)を用いた．これを加圧滅菌(125℃, 15min.)し，大腸菌(*E. coli* (K12, G6))を一定濃度接種し，自然浸漬電位(R.P)の経時変化を測定した．それらの結果の検討から明らかとなった，特徴的ないくつかの浸漬時間において分極測定を行った．一方，使用したすべての試料において，凍結乾燥（水-エタノール - t-ブチルアルコール置換と凍結真空引きによる）を行い，ラマン分光分析装置(NRS3100, JASCO 製)により各種材料のラマンシフトを測定し，バイオフィルム についての解析を行い，電気化学測定結果と比較検討を行った．

### ３．結果および考察

大腸菌が増殖している LB 培地中における各種金属材料の自然浸漬電位の変化を測定したところ，金属電極の違いにより，その経時変化の挙動は大きく異なった．純銅試料の場合，電位が時間の経過とともに，数十ミリボルトの範囲で卑にシフトしているのが観察された．一方純チタン電極の場合は，電位が狭い範囲で時間とともに揺らいではいるものの，全体的に見ると，大きく変化はしなかった．銅の場合はラマン分光分析によりバイオフィルムの著しい形成が認められたが，チタンはバイオフィルム形成に対応するピークは認められたものの銅に比較して顕著ではなかった．これらの電位の時間変化の傾向から認められた特徴的な培養時間における分極挙動を測定した．銅電極の場合は，バイオフィルム形成が起こらない時間における結果では，0V から 0.1V の電位範囲で銅の酸化反応に対応するアノード電流の顕著な立ち上がりが認められた．一方バイオフィルム形成が起こる時間では，その電流が抑制される傾向にあった．一方チタン電極の場合は時間による変化は顕著には認められなかった．この結果は金属電極の種類によって，同じ細菌でもバイオフィルム形成が異なるために起こるものと考えられる．このメカニズムについて講演時にさらに詳細に議論する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

# セッション3（一般講演）

2020年3月17日(火) 11:00 ～ 12:00 A6会場(生命) (2341)

主催：生物工学研究会

## [1F09(一般講演)] 電極表面配向制御による真菌由来 FAD依存型グルコース脱水素酵素の直接電子移動能の検証

○波多野 悠馬[1]、奥田 順子[2]、李 鎭熙[2]、津川 若子[1]、池袋 一典[1]、浅野 竜太郎[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大院工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

11:00 ～ 11:15

## [1F10(一般講演)] 塩化カリウムの共存下で作製した多孔質金電極上におけるマルチ銅オキシダーゼの直接電子移動型酵素電極反応

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

11:15 ～ 11:30

## [1F11(一般講演)] 酸化還元プローブ標識競合法に基づく新規電気化学イムノセンサーの開発

平野 眸[1]、○畑田 実香[1]、津川 若子[1]、小嶋 勝博[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大学院工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

11:30 ～ 11:45

## [1F12(一般講演)] ナノ秒高電界パルス印加によるグリオーマ細胞からの神経突起誘導因子の分泌促進条件の検討(2)

○森 千彩音[1]、篠原 寛明[1]、須加 実[1] （1. 富山大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1F09

## 電極表面配向制御による
## 真菌由来 FAD 依存型グルコース脱水素酵素の直接電子移動能の検証

○波多野悠馬 [1, 2]，奥田順子 [2]，李鎭熙 [2]，津川若子 [1]，池袋一典 [1]，浅野竜太郎 [1]，早出広司 [2]
（東京農工大 [1]，The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University [2]）

Investigation of direct electron transfer ability of fungal FAD-glucose dehydrogenase by controlling the enzyme orientation on the electrode surface

Yuma Hatano[1, 2], Junko Okuda-Shimazaki[2], Jinhee Lee[2], Wakako Tsugawa[1], Kazunori Ikebukuro[1], Ryutaro Asano[1], and Koji Sode[2] (Tokyo University of Agriculture and Technology[1], The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2])

---

### １．目的

血糖測定機器のセンシング素子として応用されている真菌由来 FAD 依存型グルコース脱水素酵素 (FADGDH) またはグルコース酸化酵素では補酵素 FAD が分子内に埋没していることから、FAD から電極へ直接電子移動 (DET) は起こらないと考えられてきた [1, 2, 3, 4]。しかし近年、電極表面にカーボン材料や金を用いた際にこれら酵素から電極への DET が観察されることが報告された [5]。本研究では、*Aspergillus flavus* 由来 FADGDH (*Af*GDH) を用いて、酵素表面に位置する残基を Cys 残基に置換し、酵素固定化時の電極に対する配向を制御することで電極面からの FAD の距離に依存した DET 能の解析を行い、真菌由来 FADGDH の DET 能の検証を試みた。

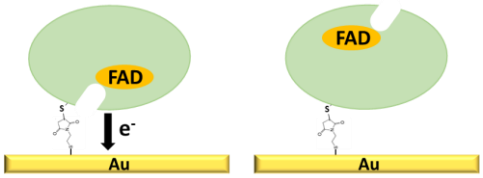



**Figure 1.** Control of the FADGDH orientation on the gold electrode surface.

### ２．実験

基質が通るキャビティおよび FAD に近接した残基、またはその両方から離れた残基を Cys 残基に置換した *Af*GDH の Cys 変異体を構築し、陰イオン交換クロマトグラフィーにより精製後、脱水素酵素活性を評価した。これら変異酵素を用いて、酵素の配向性を制御し、かつ FAD と電極表面が DET の可能な距離に近接し得るように、Cys 残基と選択的に共有結合を形成可能なマレイミド基を有し、鎖長の短い Dithio-bis-maleimidoethane (DTME) を架橋剤として用いた。金電極表面に DTME を修飾後、Cys 変異体をマレイミドとチオール間の反応により電極表面に固定化することで酵素電極を作製した (**Figure 1**)。フェリシアン化カリウム存在下にて、作用極に未修飾電極、DTME 修飾電極、または酵素電極、参照極に Ag/AgCl、対極に白金線を用いて電気化学インピーダンス測定を行い、電極表面への DTME および酵素の修飾を評価した。

### ３．結果および考察

*Af*GDH の Cys の導入箇所は、同酵素の結晶構造をもとに各種デザインした。この中で基質および電子受容体がアクセスすると予想されるキャビティ近辺の残基、または FAD のイソアロキサジン環をはさみ反対側に位置し、酵素表面に対してアクセス経路が観察されない残基に Cys 変異を導入した。これら Cys 変異体の中で、粗精製状態で良好な活性を示した二種の変異体について、組換え生産ならびに精製を行った結果、野生型酵素と比較して同程度の活性を維持していた。また、電気化学インピーダンス測定の結果、電極に DTME および Cys 変異体を修飾後、段階的に電荷移動抵抗が増大したことから、Cys 変異体の電極上への固定化に成功したことが示された。このようにして作製した酵素電極を用いて、開回路電圧測定、クロノアンペロメトリー測定などにより、Cys の導入箇所の違いによる DET 能の有無の検証を試みた結果について報告する。

(1) S. Vogt, M. Schneider, H. Schafer-Eberwein, and G. Noll, *Anal. Chem.* **86**, 7530 (2014)
(2) G. S. Wilson, *Biosens. Bioelectron.* **82**, vii (2016)
(3) P. N. Bartlett and F. A. Al-Lolage, *J. Electroanal. Chem.* **819**, 26 (2018)
(4) J. Okuda-Shimazaki, H. Yoshida, and K. Sode, *Bioelectrochemistry* **132**, 107414 (2020)
(5) T. Adachi, T. Fujii, M. Honda, Y. Kitazumi, O. Shirai, and K. Kano, *Bioelectrochemistry* **In press**, 107457 (2020) https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107457.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F10

## 塩化カリウムの共存下で作製した多孔質金電極上における マルチ銅オキシダーゼの直接電子移動型酵素電極反応

○宮田雅弘，北隅優希，白井 理，加納健司（京大院農）

Direct electron transfer-type bioelectrocatalysis of multi-copper oxidases immobilized on the porous gold electrodes fabricated in a potassium chloride solution.

Masahiro Miyata, Yuki Kitazumi, Osamu Shirai, and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

### 1．目的

酸化還元酵素反応と電極反応を共役させた反応は酵素電極反応と呼ばれ，その様式の一つに酵素と電極間で直接電子移動を行う直接電子移動(DET)型の酵素電極反応がある．マルチ銅オキシダーゼ(MCO)は酸素の 4 電子還元反応を触媒し高い DET 型酵素電極反応活性を示すことから，バイオ燃料電池のカソード用触媒として注目されている．特に MCO の一種であるビリルビンオキシダーゼ(BOD)は，中性条件下においても活性が高いため，触媒電流密度の向上や過電圧の低減を目指して様々な検討が行われてきた．BOD による DET 型酵素電極反応の活性は平板電極と比べて多孔質電極上で劇的に向上するため，これまでに様々な多孔質炭素電極上での BOD の DET 型酵素電極反応が評価されてきた[1]．また，電極形状の自由度が高い多孔質金電極上での高い触媒活性が報告されている[2]．多孔質金電極の作製法は，合金化/脱合金化法が一般的であるが，複雑な作製条件や他金属の残存が問題視されている．そこで，簡便に多孔質金構造を得られる陽極酸化法に注目した．多孔質金電極の作製法として塩化物イオン存在下での金の陽極酸化法について精力的に研究が行われているが[3]，この方法で作製した多孔質金電極を足場とした DET 型酵素電極反応は報告されていない．そこで本研究では，金を塩化カリウム溶液中で陽極酸化することで表面に多孔質の微細構造を構築し，その電極表面に BOD をはじめとする MCO を固定化して DET 型酵素電極反応を観測し，その特性を評価した．

### 2．実験

直径 15 μm の微小金電極を 0.5 mol $dm^{-3}$ の塩化カリウムを含む 0.1 mol $dm^{-3}$ リン酸緩衝液(pH 7.0)中に入れ，1.28 V *vs.* Ag|AgCl|sat. KCl を 150 s 間印加することで，表面に多孔質構造を作製した．作製後，10 mV $s^{-1}$ で 0.7 V から 0 V に電位掃引を行い，電極特性を安定させた．この電極に MCO を吸着させて酵素機能電極を作製し，pH 7.0，25 °C，酸素飽和の条件下において酸素還元のボルタモグラムを記録した．また，既報を基に 0.5 mol $dm^{-3}$ のグルコースを含むリン酸緩衝液中で 1.8 V を 60 min 間印加することで作製した多孔質金電極上に MCO を修飾し，酸素還元のボルタモグラムを記録した[2]．

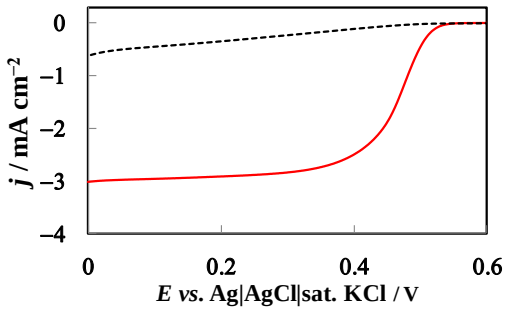



図 1. 点線はグルコース溶液中で，実線は塩化カリウム溶液中で作製した多孔質金電極上に BOD を固定化して記録した酸素還元のボルタモグラム．

### 3．結果および考察

塩化カリウムを含むリン酸緩衝液中で金の陽極酸化を行った結果，金電極表面は黒色に変化した．この電極上に BOD を固定化した酵素機能電極による酸素還元反応のボルタモグラムを図 1 実線に示す．このとき，ボルタモグラムは典型的なシグモイド型であり，触媒電流は 0.3 V 付近で定常限界値に到達した．この定常限界値は，微小円盤電極における酸素の非線形拡散に支配された限界拡散電流密度の 2 割程度である．ゆえに，この定常限界電流はほぼ酵素反応に律速されていると考えられる．従来法で作製した酵素機能電極を用いて記録された図 1 点線に示すボルタモグラムと比較して，触媒電流密度は増大し，その電位依存性は小さくなった．これらの結果は，それぞれ，電極上の有効酵素吸着量と酵素—電極間の界面電子移動速度定数の増大を示唆する．以上の考察より，塩化カリウムを含むリン酸緩衝液中で作製した多孔質金電極は，BOD の DET 型酵素電極反応の反応場として優れた特性を持つことが明らかになった．

### 文献

[1] N. Mano and A. de Poulpiquet, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 2392–2468.
[2] Y. Takahashi, M. Wanibuchi, Y. Kitazumi, O. Shirai, and K. Kano, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, **843**, 47–53.
[3] Y. Deng, W. Huang, X. Chen, and Z. Li, *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**, 810–813.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F11

## 酸化還元プローブ標識競合法に基づく新規電気化学イムノセンサーの開発

平野眸[1]，○畑田実香[1]，津川若子[1]，小嶋勝博[1]，早出広司[2]
（東京農工大[1]，The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2]）

Development of a novel electrochemical immunosensor based on redox-probe competitive assay

Hitomi Hirano[1], Mika Hatada[1], Wakako Tsugawa[1], Katsuhiro Kojima[1], Koji Sode[2]
(Tokyo University of Agriculture and Technology[1], The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2])

### 1．目的

電気化学イムノセンサーは、装置の小型化、測定時間の短縮が期待できることから、疾患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、測定に用いる酸化還元プローブとして Amine-reactive phenazine ethosulfate (arPES) に着目した。arPES は、スクシンイミド基を介してペプチドや蛋白質を PES で容易に修飾できる。さらに PES は酸化還元電位が低いため干渉物質の影響を受けずに電気化学測定ができる。本研究では、酸化還元プローブ標識競合法に基づく新規電気化学イムノセンサーの開発を目的として、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 PES 修飾ペプチドを用いて、PES 修飾ペプチドをプローブとした電気化学的なイムノセンサの原理の提唱を目指した（Figure 1）。本発表では、抗原としてヒスチジンタグペプチドおよびヒスチジンタグタンパク質の濃度を、競合法に基づき電気化学的に測定した結果について発表する。

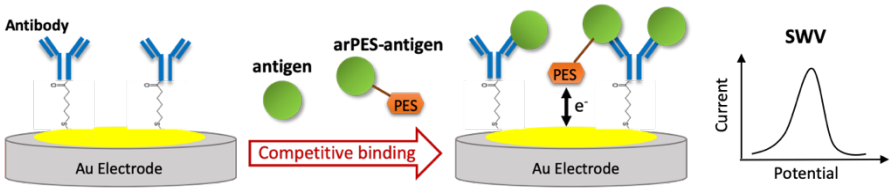



**Figure 1. Schematic of competitive assay in this study**

### 2．実験

金電極上に、Dithiobis(succinimidyl hexanoate)を用いて形成した自己組織化単分子膜を介して抗ヒスチジンタグ抗体を修飾した。作製した抗体修飾電極を作用極、Ag/AgCl を参照極、白金線を対極とした。まず種々の濃度の PES 修飾ヒスチジンタグペプチド溶液中で Square wave voltammetry (SWV) 測定を行った。なお走査範囲は-0.4～0 V、振幅 25 mV、周波数は、2、4、20、100、200、1000 Hz で行った。

次に、競合法に基づいてヒスチジンタグペプチドおよびヒスチジンタグタンパク質の濃度測定を行った。抗ヒスチジンタグ抗体修飾金電極を、PES 修飾ヒスチジンタグペプチドと種々の濃度のヒスチジンタグペプチドまたはヒスチジンタグ付き酵素の混合溶液中で 10 分間インキュベートした。その後、洗浄操作せずに SWV 測定を行った。

### 3．結果および考察

これまでに、ヒスチジンタグを配列に有したペプチドに対して arPES を修飾した PES 修飾ペプチドが抗ヒスチジンタグ抗体に結合すること、および PES 修飾ペプチド中の PES が電極上で酸化還元できることがわかっている。そこで、種々の濃度の PES 修飾ペプチド溶液中での SWV 測定を行った結果、PES 修飾ヒスチジンタグペプチド濃度依存的な PES 由来のピーク電流値の上昇が観察され、抗体に結合した PES 修飾ペプチド特異的な電気化学シグナルが得られることが示唆された。

競合法に基づいて種々の濃度のヒスチジンタグペプチドおよびヒスチジンタグ付き酵素を測定した結果、抗原の濃度依存的な PES 由来のピーク電流値の減少が観察された。以上の結果から、PES 修飾ペプチドを用いる競合法に基づき、SWV 測定法による抗原の濃度が測定できる新規電気化学イムノセンサーの開発が可能であることが示された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F12

# ナノ秒高電界パルス印加によるグリオーマ細胞からの神経突起誘導因子の分泌促進条件の検討(2)

○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

最近、ナノ秒高電界パルスの印加によって細胞のアポトーシスや増殖、分化などの細胞機能を制御する試みが注目されている。この試みを可能にする要因として細胞内 $Ca^{2+}$濃度の上昇が関わっている。この細胞内 $Ca^{2+}$濃度の上昇は細胞膜にナノポアが形成されることによる細胞外からの $Ca^{2+}$流入、または小胞体から $Ca^{2+}$が放出されることによる。本研究ではナノ秒高電界パルスによる細胞機能制御の可能性を検討するために、グリア細胞内の $Ca^{2+}$濃度が上昇することで神経突起誘導因子の分泌が促進されるといった報告に着目し、グリア細胞へのナノ秒高電界パルスの印加によってこれらの因子の遺伝子発現そして分泌を促進できるかを検討してきている。これまでの成果として、ラットのグリオーマ細胞である C6 細胞にナノ秒高電界パルスの印加を行うと、細胞内 $Ca^{2+}$濃度の一過的な上昇を誘起でき、C6 細胞からの神経突起誘導因子の分泌が促進されることを明らかにした。また、これらの誘導因子の分泌促進が起こる条件として電界強度やパルス印加回数が誘導因子の分泌能に影響を与えることを確認した。そこで、本発表ではパルス印加条件としてさらに、パルスインターバル、パルス幅について検討した結果を報告する。

## 2. 実験

C6 細胞を ITO 電極上に播種し、一晩静置し接着させた。Fura-2 AM を加えた培地で細胞を 30 分間処理し、この蛍光 $Ca^{2+}$インジケーター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 $Ca^{2+}$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（Conditioed 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・考察

パルス幅 140 ns、電界強度 43 kV/cm のパルスを 3 回印加した時のパルスインターバルを 2 秒、30 秒、3 分、6 分にし、その時の細胞内 $Ca^{2+}$濃度変化をモニタリングして、神経突起起誘導因子の分泌能の変化について検討した。図 1 より、インターバルが短いと細胞内 $Ca^{2+}$濃度の上昇量 $\Delta(F_{340}/F_{380})$ が高くなるが、神経突起誘導因子の分泌能は 1 回パルス印加時よりも低下することが分かった。細胞内 $Ca^{2+}$濃度の大きな上昇、または複数回のパルス印加が細胞に影響を与えたと考えられた。

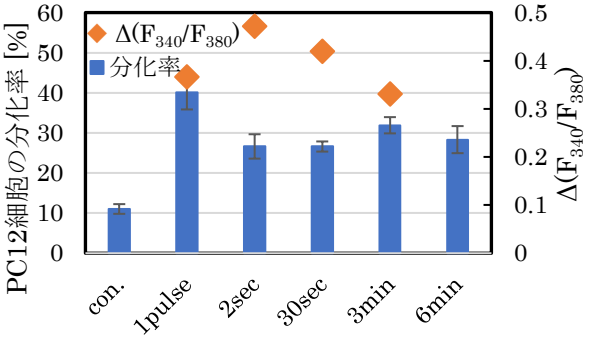



図 1　C6 細胞への 140 ns、43 kV/cm パルス印加時のパルスインターバルの影響

次に、パルス幅 115 ns、70 ns のパルスを用いて、神経突起誘導因子の分泌を促進する電界強度について調べた。図 2 よりパルス幅 115 ns では、55 kV/cm 以上のパルス印加で分泌因子の分泌が促進されることが示された。70 ns のパルスでは、63 kV/cm のパルス印加でも $Ca^{2+}$濃度の上昇を誘起することができず、因子の分泌も促進されなかった。よって、パルス幅によって誘導因子の分泌が促進できる電界強度が異なることが確認できた。

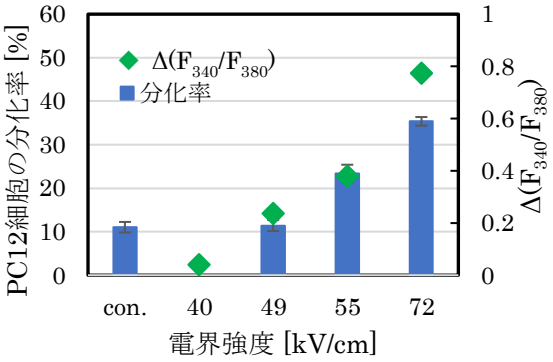



図 2　115 ns パルス印加時の C6 細胞内 $Ca^{2+}$濃度の上昇量と PC12 細胞の分化率

## 4. 今後の展望

今後、神経突起誘導因子の分泌を促進させるパルス条件の詳細な検討を進める予定である。そして、ナノ秒パルスによってどのような遺伝子発現が誘導されているかを明らかにして行きたい。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

# セッション4（特別講演/一般講演）

2020年3月17日(火) 13:00 〜 15:30 A6会場(生命) (2341)

主催：生物工学研究会

[1F13(一般講演)] 特別企画「電気化学計測を用いた in vivo計測の最先端」企画趣旨説明

○高橋 康史[1]、舟橋 久景[2] （1. 金沢大学、2. 広島大学）

13:00 〜 13:15

[1F14(特別講演)] ソフトウェットな生体イオントロニックデバイスの開発

○西澤 松彦[1] （1. 東北大学）

13:15 〜 13:45

[1F15(特別講演)] 糖尿病治療における持続血糖測定器 (CGM) の開発

○鈴木 秀幸[1] （1. テルモ株式会社）

13:45 〜 14:15

[1F16(特別講演)] 報酬関連行動を司るドーパミン神経系回路メカニズム

○山下 貴之[1] （1. 名古屋大学 ）

14:15 〜 14:45

[1F17(特別講演)] ダイヤモンドマイクロ電極による生体計測

○栄長 泰明[1] （1. 慶應義塾大学）

14:45 〜 15:15

[1F18(一般講演)] 特別企画「電気化学計測を用いた in vivo計測の最先端」総合討論

○舟橋 久景[1] （1. 広島大学）

15:15 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

**1F13**

# 特別企画「電気化学計測を用いた *in vivo* 計測の最先端」企画趣旨説明

○高橋　康史（金沢大）

Discussion on the Special Session
"New research directions on *in vivo* electrochemical measurement"
Yasufumi Takahashi （Kanazawa Univ.)

---

今回の生物工学研究会主催の特別企画「電気化学計測を用いた *in vivo* 計測の最先端」では，in vivo 計測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，*in vivo* 計測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 4 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**

ソフトウェットな生体イオントロニックデバイスの開発　東北大学　西澤松彦　先生
糖尿病治療における持続血糖測定器 (CGM) の開発　テルモ株式会社　鈴木秀幸 先生
報酬関連行動を司るドーパミン神経系回路メカニズム　名古屋大学　山下貴之　先生
ダイヤモンドマイクロ電極による生体計測　慶応大学　栄長泰明　先生

**企画担当者**

高橋　康史（金沢大）
舟橋　久景（広島大）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F14

## ソフトウェットな生体イオントロニックデバイスの開発

西澤 松彦（東北大学 工学研究科）

Soft, Moist, Iontronic Biodevice Engineering
Matsuhiko Nishizawa (Graduate School of Engineering, Tohoku University)

金属-シリコンの微細加工を極めたデバイス工学が次に目指すのは，生体・環境との調和融合であり，従来のデバイスと生体・環境を隔てる材料の差異「ハード ⇔ ソフト，ドライ ⇔ ウェット」，およびメカニズムの差異「電子駆動 ⇔ イオン駆動・分子駆動」を仲立ちし，両者の構造・機能をシームレスに融合するソフト・ウェットな生体イオントロニクス技術の創出である（図 1）。このような生体・環境親和性を追及するデバイス技術の発展は，素子の微小化および基材の薄膜化によってフレキシブルなウェアラブルデバイスを生み出している。さらに近年では，極薄のプラスチックフィルムを基材とし，体表および臓器表面の微細な凹凸にも対応して密着するフィルムデバイスの研究が盛んである。しかしながら，極薄とはいえプラスチックは硬い材料であり（数 GPa），柔らかい組織（数 10KPa）とは明らかに異質である。また，体液の循環を遮るので生理環境を乱してしまう。電極デバイスが生体親和性の“次ステージ”へ革新するためには，構成材料を見直し，金属やプラスチックなどの硬い材料をソフトな有機材料（KPa～MPa）で置き換えることが重要であり，さらに，生体と同様に「水」を含む分子透過性のウェット材料の活用が必須となる。このようなソフトウェット材料の典型がハイドロゲルだが，軟らかい含水ゲル材料の成型や接着は，金属-シリコンの加工に比べて格段に困難であり，その技術体系の確立が分野発展の基盤として重要である。我々は，独自のソフトウェット技術を駆使して創る新機能イオントロニクスデバイスを実現しており，図 2 に例を示す。本講演では，これらの成果を紹介しながら，オール有機イオントロニクス工学の今後を議論する。

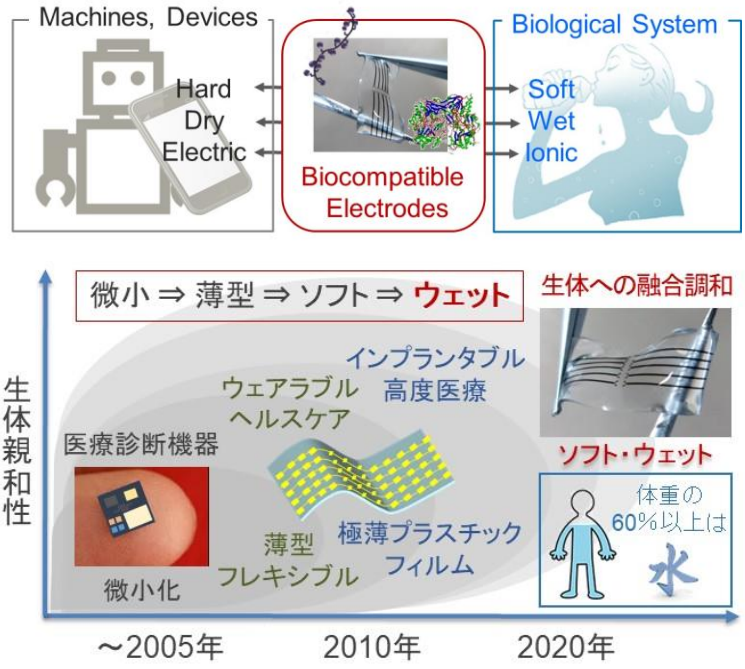



図 1　生体親和性電極による生体イオントロニクス




図 2 生体イオントロニクスデバイスの実現

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F15

## 糖尿病治療における持続血糖測定器 (CGM) の開発

○鈴木秀幸 [1]（テルモ株式会社 [1]）

Development of continuous glucose monitoring (CGM) for diabetes treatment

Hideyuki Suzuki [1] (Terumo Corporation [1])

---

厚生労働省の調査によると国内における糖尿病患者数は約 330 万人にも上り，年々増加の一途を辿っている(1)。糖尿病患者における血糖値測定は，血糖管理や治療を行う上で必要不可欠である。さらには糖尿病合併症として，神経障害，腎症，網膜症，癌，アルツハイマー病，心筋梗塞，脳梗塞，歯周病などが知られているが，これらを未然に防ぐためにも血糖値測定は重要な役割を担っている。

血糖値測定は，単回測定の血糖自己測定 (SMBG) と連続測定の持続血糖測定 (CGM) に大別される。SMBG は，グルコースオキシダーゼ (GOx) やグルコースデヒドロゲナーゼ (GDH) といった酵素を含む電気化学式の検出システムを用いたものが多い。同原理を応用し，連続的に間質液中のグルコース濃度を測定しているのが，近年脚光を浴びている CGM である。CGM により，血糖の変動傾向を把握することが可能となり，質の高い治療につながる。一方で，酵素を使用した連続測定により，長期使用においては，精度低下が課題となっている。そこで我々は，酵素の代わりにグルコースと反応するボロン酸化合物を利用した非酵素型電極式 CGM システムの構築を目指している。

ボロン酸化合物による糖センシング技術については様々な研究がされている(2,3)。これらの報告において，蛍光による検出が多くを占めるが(4)，電気化学的な検出では，サイクリックボルタンメトリー(5,6)やトランジスタ(7)などがある。今回は，酸化還元物質であるビオロゲンとボロン酸を組み合わせた化合物の分子設計，合成，電気化学的評価を検討した一例を発表する (Fig.1)。

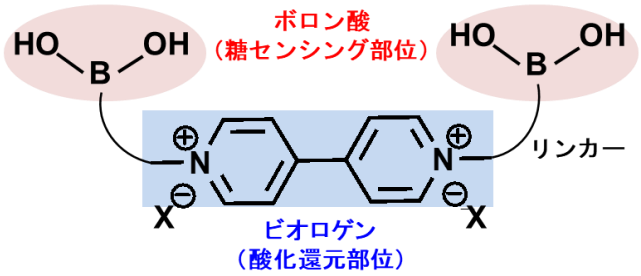



**Fig. 1** センシング試薬

(1) 厚生労働省 平成 29 年患者調査
(2) X. Wu, Z. Li, X.-X. Chen, J. S. Fossey, T. D. James, and Y.-B. Jiang, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 8032-8048 (2013).
(3) X. Sun and T. D. James, *Chem. Rev.*, **115**, 8001-8037 (2015).
(4) G. Fang, H. Wang, Z. Bian, J. Sun, A. Liu, H. Fang, B. Liu, Q. Yao, and Z. Wu, *RSC Adv.*, **8**, 29400-29427 (2018).
(5) H. Murakami, H. Akiyoshi, T. Wakamatsu, T. Sagara, N Nakashima, *Chem. Lett.*, **29**, 940-941 (2000).
(6) S. Takahashi, *YAKUGAKU ZASSHI*, **136**, 1585-1590 (2016).
(7) T. Minami, T. Minamiki, Y. Hashima, D. Yokoyama, T. Sekine, K. Fukuda, D. Kumaki, S. Tokito, *Chem., Commun.*, **50**, 15613-15615 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F16

## 報酬関連行動を司るドーパミン神経系回路メカニズム

〇山下貴之（名古屋大学）

Dopaminergic Neuronal Circuits Underlying Reward-Related Behaviors

Takayuki Yamashita (Nagoya Univ.)

---

### １．目的

ヒトのみならず哺乳類では一般的に心の内部状態が表情として顕出することが知られている.しかしながら，その神経機構はまったく分かっていない．私たちは最近，課題遂行中のマウスの洞毛（頬にあるヒゲ）を観察する中で，報酬に関連した特徴的な運動を見出した.このことから，洞毛運動がマウスの心の状態を反映する表情の一部であることが示唆された．そこで，報酬に関連した洞毛運動をより定量的に解析し，さらにその神経メカニズムを調べることにより，表情の一部としての洞毛運動を詳しく記述するとともに，表情を司る神経機構の一端を解明することを目的とした.

### ２．実験

成熟 C57BL6/J マウスに摂水制限を施し，水を報酬として頭部固定下で聴覚 Go/No-Go タスク（報酬と関連付けた音刺激[Go 音]と報酬と無関係な音刺激[No-Go 音]とを弁別する課題）を学習させた.課題トレーニングは 1 日 1 セットで 10 日間程度行った.左右 1 本ずつの洞毛を残して他の洞毛は除去し，洞毛運動を高速カメラにて 200 Hz または 500 Hz のフレームレートで撮影した.次に，中脳ドーパミン神経の活性化により洞毛運動が誘発されるか否かを検討するため，ドーパミン神経特異的にチャネルロドプシン２（青色光を感受して開口する陽イオンチャネル）を発現する遺伝子改変マウス（DAT-ChR2 マウス）の中脳腹側被蓋野（VTA）に光ファイバーを刺入し，回復・馴化させた後，光ファイバーを通して青色光パルス（5 ms パルスを 5 Hz，10 Hz または 20 Hz にて 1 秒間）を照射し，洞毛運動を高速撮影した.対照実験としては，チャネルロドプシン 2 を発現しない遺伝子改変マウス（LSL-ChR2 マウス）を用いて同様の実験を行った.さらに，ウイルスベクターを用いたゲノム編集により DAT-ChR2 マウスの側坐核におけるタイプ１ドーパミン受容体（DR1）をノックアウトし，上記と同様の方法で VTA ドーパミン神経を活性化し，洞毛運動を高速撮影した.

### ３．結果および考察

（１）聴覚 Go/No-Go タスク中のマウス洞毛運動

マウスは約５日で本タスクを学習した.学習後のマウスの洞毛運動を解析したところ，報酬と連合させた条件刺激の提示直後に洞毛の前方運動(protraction)が見られ，また，マウスが報酬を獲得した直後に洞毛の繰り返し前後運動(whisking)が見られた.前者の protraction は課題学習の成立とともに出現し，学習成立前には見られなかったことから，学習に伴う報酬予測時の洞毛運動と考えられた.また，後者の whisking は学習前後で出現確率に変化はなく，学習とは無関係の報酬獲得時の洞毛運動と考えられた.

（２）中脳ドーパミン神経の活性化により誘発される洞毛運動

VTA のドーパミン神経は，報酬予測時と報酬獲得時の両方で活性化することが知られているため，上記聴覚 Go/No-Go タスクにおいて特徴的な洞毛運動が観察されたタイミングと同じタイミングで活性化していると考えられる.そこで，DAT-ChR2 マウスの VTA ドーパミン神経を光遺伝学的に活性化すると，光刺激頻度依存的に洞毛の protraction と whisking が誘導された.一方，対照群では光刺激により洞毛運動は誘発されなかった.

（３）側坐核ドーパミンの洞毛運動における役割

VTA ドーパミン神経から側坐核の DR1 を発現する中型有棘細胞へと伝達されるドーパミン・シグナルは，動機づけ行動や社会性行動に関わっている.CRISPR/Cas-9 を用いて側坐核の D1R をノックアウトした DAT-ChR2 マウスでは，VTA のドーパミン神経の活性化により誘発される洞毛運動量が有意に減少した.

以上のことから，報酬予測時あるいは報酬獲得時に VTA ドーパミン神経が活性化すると，側坐核の D1R 発現細胞を介して洞毛運動が誘発されると考えられる.

本講演では上記研究に加えて，マウスを用いた行動中の電気化学的なドーパミン濃度測定と将来展望についても紹介する.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F17

## ダイヤモンドマイクロ電極による生体計測

〇栄長泰明（慶大理工）

In Vivo Electrochemical Analysis Using Boron-doped Diamond Microelectrodes
Yasuaki Einaga (Keio Univ.)

### １．目的

ホウ素を高濃度にドープした導電性ダイヤモンド（ダイヤモンド電極）は、優れた電気化学特性をもち、次世代のユニークな電極材料として期待されている [1]。近年、ダイヤモンド電極の新規な用途として、$CO_2$ 還元による有用物質生成、有機電解反応による化学品創製、創薬への応用などへの展開 [2] も広がりつつあるが、我々は数年来、ダイヤモンド電極を用いて、主に生体関連物質・環境汚染物質等の微量分析にむけて、その基礎的な評価を行ってきた。

近年、この電気化学センサーとしての方面では、実用化へ向けた取り組みが積極的になされるようになりつつある一方で、ダイヤモンドマイクロ電極を用いた局所における生体計測への展開が盛んになってきている。2007 年、脳内におけるドーパミン放出をリアルタイムで計測した例 [3] が最初であるが、ここでは、生体内において、腫瘍マーカーとしてのグルタチオン計測、pH 計測、さらには、薬物動態のリアルタイム計測についての最近の展開を紹介する。

### ２．結果および考察

生体に投与した薬物が、各々の臓器の微小領域、すなわち“局所”へ如何に分布しどのような濃度変化を示すかを経時的に観測することは、薬効や毒性の仕組みを理解する上で不可欠である。現在、薬物濃度動態の把握には、体液や臓器を採取し、それらの標本を体外の分析器にかける方法が主流である。しかし、この従来法では、「生体内」の“局所”における薬物動態を、リアルタイムで追尾することは困難である。また、薬物の浸透によって変化する生体信号の計測系との組み合わせも難しい。以上を踏まえ、我々は、内耳蝸牛を標的とした薬物モニターシステムを創出した [4]。この系は、薬物濃度を測定する針状ダイヤモンドマイクロ電極と、チャネルやトランスポータの働きに立脚する生体電位の捉える微小ガラス電極を搭載する。はじめに、テスト薬物としてブメタニドを使用した。この利尿薬は、内耳蝸牛の内リンパ液電位を低下させ、難聴を引き起こす。

ダイヤモンドマイクロ電極を鼓室階の外リンパ腔へ、微小ガラス電極を内リンパ腔へ挿入した。薬物濃度は 5 秒に一度の頻度で測定した。ブメタニドを静注したところ、迅速なブメタニドの濃度上昇と、それに少し遅延した内リンパ電位の降下が観察された（図 1）。同様に、別の個体へ抗がん剤ドキソルビシンを静注すると、薬物濃度は急激に上昇し、約 3 分後には最大濃度となった。同時に微小ガラス電極を介して観測された内リンパ液電位は、薬物によりほとんど影響されなかった。この結果は、内耳障害を起こさないドキソルビシンの性質に合致していた。

以上のように、薬物動態と生体機能の関係をリアルタイムでモニターできるシステムを構築することができた。本研究で創出した局所生体計測方法は、内耳蝸牛のみならず様々な臓器や多彩な薬物に適用可能であり、次世代の創薬や治療法の展開に大きく貢献すると期待される。

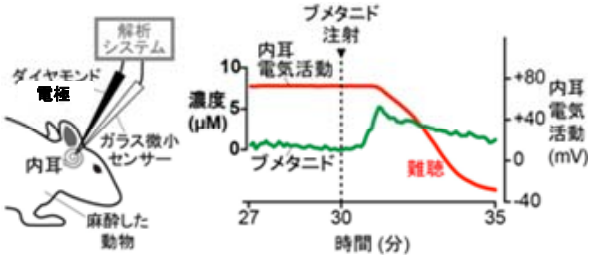



図1 内耳における薬物動態と聴覚機能のリアルタイム計測

(1) 栄長泰明「ダイヤモンド電極」共立出版 (2015).
(2) *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 2639 (2018)., *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 7414 (2019).
(3) *Anal. Chem.* **79**, 8608 (2007).
(4) *Nature Biomed. Eng.* **1**, 654 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

**1F18**

# 特別企画「電気化学計測を用いた *in vivo* 計測の最先端」総合討論

○舟橋　久景（広島大）

Discussion on the Special Session
"New research directions on *in vivo* electrochemical measurement"
Hisakage Funabashi (Hiroshima Univ.)

---

今回の生物工学研究会主催の特別企画「電気化学計測を用いた *in vivo* 計測の最先端」では，*in vivo* 計測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，ご講演内容に関する質疑応答に加え，「電気化学計測を用いた *in vivo* 計測」研究の最先端動向とともに将来展開について討論したいと思います。

当日，企画趣旨説明の後にアンケートをお配りし，総合討論開始前に回収いたします。アンケート内容を参考に討論を進めたいと思いますので，ご協力賜りますようお願いいたします。

**特別企画講演者**

ソフトウェットな生体イオントロニックデバイスの開発　東北大学　西澤松彦　先生
糖尿病治療における持続血糖測定器 (CGM) の開発　テルモ株式会社　鈴木秀幸 先生
報酬関連行動を司るドーパミン神経系回路メカニズム　名古屋大学　山下貴之　先生
ダイヤモンドマイクロ電極による生体計測　慶応大学　栄長泰明　先生

**企画担当者**

高橋　康史（金沢大）
舟橋　久景（広島大）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

# セッション5（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 15:30 ～ 16:30 A6会場(生命) (2341)

主催：生物工学研究会

[1F19(一般講演)] 尿酸降下薬投与によるラット腸管内における尿酸排泄変化と関連トランスポーターの解析

○藤田 恭子[1]、山田 博貴[1]、森 優貴[1]、市田 公美[1] （1. 東京薬科大学）

15:30 ～ 15:45

[1F20(学生講演)] Electrochemical reduction of electroactive polymer decorated sulfo-groups functionalized graphene oxide (PEI-Fc@erSGO) composite for the detection of dopamine

○李 寧[1]、坂元 博昭[1]、髙村 映一郎[1]、里村 武範[2,3]、末 信一朗[1,2,3] （1. 福井大学院・工・繊維、2. 福井大学・ 生命セ、3. 福井大学院・工・生物応用化）

15:45 ～ 16:00

[1F21(一般講演)] 生体内グルコースの連続測定を指向した低侵襲性マイクロニードルデバイスの開発

○三浦 大明[1,2]、Natasha Rajendran[2]、藤田 倫子[1]、平賀 健太郎[1]、辻村 清也[3]、浅野 竜太郎[1]、津川 若子[1]、池袋 一典[1]、Anthony E. S. Cass[4]、Owen Guy[2]、Francesco del Giudice[2]、早出 広司[5]、Sanjiv Sharma[2] （1. 東京農工大院工、2. Swansea Univ.、3. 筑波大学、4. Imperial College London、5. Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

16:00 ～ 16:15

[1F22(学生講演)] IgAの日常的な on-site計測を可能とする電気化学イムノアッセイ法の評価

○大崎 脩仁[1,2]、脇田 慎一[1,2,3]、民谷 栄一[1,2] （1. 大阪大学、2. 産業技術総合研究所、3. 神戸大学）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1F19

## 尿酸降下薬投与によるラット腸管内における尿酸排泄変化と関連トランスポーターの解析

○藤田恭子，山田博貴，森優貴，市田公美（東薬大薬）

Effect of serum uric acid lowering drugs on intestinal uric acid level and the analysis of rerated transporters

Kyoko Fujita, Hiroki Yamada, Yuki Mori and Kimiyoshi Ichida (Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

### １．目的

血清尿酸値が 7 mg/dL を超える高尿酸血症は、尿酸産生と尿酸排泄のバランスが崩れることで発症する。尿酸排泄の約 3 分の 2 は腎臓から、残りの 3 分の 1 が腸管で進行することが知られている。腎臓排泄だけでなく、腸管排泄と高尿酸血症に深い関係があることが報告され注目されるが、尿酸の腸管排泄に関する知見や、腸管排泄について解析するための手法は未だ少ない。そこでラットの腸管に作成したループ（腸管ループ）内の尿酸排泄をリアルタイムに解析する方法の検討を行ってきた。これまでに、尿酸と電子授受が可能な自己集積化単分子膜(SAM)修飾金電極を作成し、腸管ループ内に固定化することで、腸管内における尿酸排泄についてリアルタイム解析可能であることを明らかにしてきた。そこで本研究では、ラットに尿酸生成抑制薬や尿酸排泄促進薬を事前投与し、腸管内の尿酸排泄挙動変化について解析を行うと共に尿酸排泄に関与するトランスポーターについて解析を行った。

### ２．実験

直径 0.2 ㎜の金線をフレーム処理し、結晶面を制御した。この電極をフェロセンチオールとヒドロキシチオールを 1:3 の比率で混合したエタノール溶液に浸漬することで、電極表面に自己集積単分子膜（SAM）を形成した。作製した SAM 修飾金電極を用いて、緩衝液中に尿酸を添加しながら電流値変化を計測し、尿酸測定の検出感度を確認した。麻酔後のラットを開腹し、腸管ループを作成し、SAM 修飾電極を腸管内に固定化した。腸管ループ内には緩衝液を注入した。尿酸検出電位においてアンペロメトリック測定を行うことで、腸管内に排泄された尿酸の濃度変化に伴う電流値変化を経時的に計測した。また、腸管ループの作成 2 時間前に尿酸生成抑制薬や尿酸排泄促進薬を経口投与したラットについても同様に尿酸濃度変化について測定を行い、尿酸の排泄動態の違いについて検討を行った。測定後、腸管を採取して尿酸トランスポーターの mRNA 発現量を解析した。

### ３．結果および考察

SAM をフェロセンチオールとヒドロキシチオールを 1：3 で混合した場合、0.1μg/mL の尿酸を 3.6E-8 A/cm$^2$ の電流値変化として検出した。ラット腸管ループ内に電極を固定化して測定した結果、電流値の経時的な増加が観測され、腸管内の尿酸濃度の増大が示された。尿酸生成抑制薬（Febxostat, Topiroxostat）や尿酸排泄促進薬(Benzbromarone)を事前投与した群では、腸管ループ内の尿酸濃度の変化速度は無投薬の群に比較して低下した。これらの尿酸降下薬の投与により腸管ループ内への尿酸排泄の低下が示唆された(Fig. 1)。得られた結果は、in vitro の細胞系で得られている尿酸トランスポーターABCG2 の排泄阻害結果と一致した。

尿酸濃度変化を測定後、ループを作成していた腸管を採取して尿酸トランスポーターの mRNA 発現量について qPCR により測定した。その結果、尿酸排泄トランスポーターである ABCG2 および MRP4 の発現量は無投薬の群と比較して変化は観測されなかったが、尿管上皮細胞内への尿酸を吸収すると考えられる OAT3 の増加が確認された。尿酸上皮細胞内への尿酸濃度の上昇が示唆されたが、ABCG2 の尿酸排泄抑制効果により尿酸濃度は低下したと考えられる。

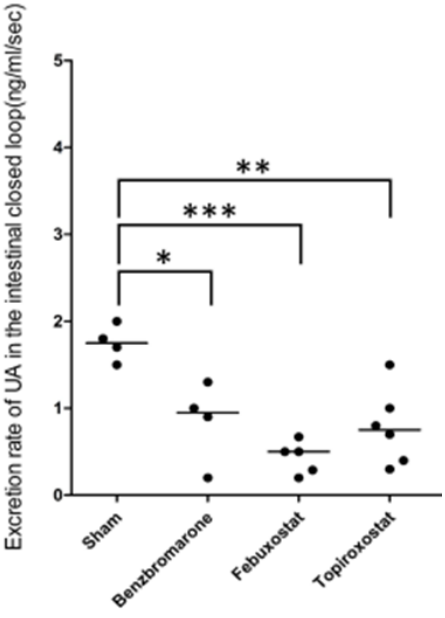



Fig. 1 Excretion rate of uric acid in the intestinal closed loop.

(1) K. Fujita, H. Yamada, M. Iijima, K. Ichida, *PlosOne* (2019) in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F20

## Electrochemical reduction of electroactive polymer decorated sulfo-groups functionalized graphene oxide (PEI-Fc@erSGO) composite for the detection of dopamine

Ning Li, Hiroaki Sakamoto, Eiichiro Takamura, Takenori Satomura and Shin-ichiro Suye (Univ. Fukui)

### 1. Objective

Dopamine (DA) makes a big difference to neurotransmission, emotional expression and mental activity. An abnormal concentration of DA is highly related to several neurological diseases, such as Parkinson's disease. However, the concentration of dopamine in blood is extremely low, making electrochemical sensors with excellent sensitivity highly desirable. Graphene-based materials have a lot of excellent properties, such as superb conductivity, high specific surface area and fast electron transfer. Ferrocene derivatives are one of the most popular mediators using in the electrochemical area. Hereby, to improve the sensitivity of the DA sensor, ferrocene groups modified sulfo-groups functionalized graphene oxide based electrode was fabricated.

### 2. Experiment

In this work, the highly electroactive polymer (PEI-Fc) was prepared by bonding the ferrocene groups of ferrocene formaldehyde (Fc-CHO) to the backbone of polyethylenimine (PEI), in which the ferrocene groups can be served as mediator and the amino groups of PEI can provide positive charge. The sulfo-groups functionalized of graphene oxide (SGO) was prepared with a procedure consisting of the arenediazonium salt reaction in sulfonic acid and its subsequent reaction with the graphene oxide (GO). The introduction of sulfonic groups not only improved the dispersibility of GO but also introduced the negative charge. The PEI-Fc@SGO composite can be performed through electrostatic interaction. Hereby, 1mg $mL^{-1}$ of PEI-Fc was mixed with 5 mg $mL^{-1}$ SGO (*v*:*v* = 1) by ultrasonication for 30 min to obtain homogeneous PEI-Fc@SGO composite suspension. Then the PEI-Fc@SGO modified electrode was prepared by drop-casting 5 μL of the composite on the surface of electrode. The electrochemical reduction of PEI-Fc@SGO to PEI-Fc@erSGO was performed by 15 successive cycles of cyclic voltammograms where $K_2HPO_4/KH_2PO_4$/KCl in PBS acts as a supporting electrolyte in the potential range of -1.1 to 0.7 V with a scan rate of 100 mV $s^{-1}$.

### 3. Results and discussion

The electrocatalytic behavior of PEI@erSGO/GCE, PEI-Fc@SGO/GCE and PEI@erSGO/GCE was characterized by cyclic voltammetry (CV) at 20 mV $s^{-1}$ in 0.1 M PBS (pH 7, 0.5 M KCl) containing 50 μM DA. From the Fig. 1(A)., it is clearly shown that PEI-Fc@erSGO/GCE has enhanced electrocatalytic activity (I*pa* ~ 8.82 μA) towards the oxidation of DA in comparison to PEI-Fc@SGO/GCE (I*pa* ~ 6.16 μA) and PEI@erSGO/GCE (I*pa* ~ 0.95 μA), which can be ascribed to the excellent conductivity and high surface area of erSGO and also indicates the electron transfer from ferrocene mediator to electrode surface was successfully realized. Linear sweep voltammetry (LSV) was employed for quantitative detection of DA at EI-Fc@erSGO/GCE. The effect of anodic current responses increase linearly with the addition of concentration DA as shown in Fig. 1(B). The linear relationship between the anodic peak currents (I*pa*) and the concentration of DA is over the range of 0.5 – 100 μM (I*pa* (μA) = 0.017 $C_{DA}$ (μM) + 0.036; $R^2$ = 0.999 ), indicating the PEI-Fc@erSGO composite could be considered as a potential sensing material for the determination of DA.

(1) G. Mathew, R. Dey P Das, S.D. Chowdhury and *et.al.*, *Biosens. Bioeletron.* **54**, 115 (2018).
(2) G. Jiang, X.F. Xu, G.Q. Jiang and *et.al.*, *Sens. Actuators B Chem.* **723**, 209 (2015)

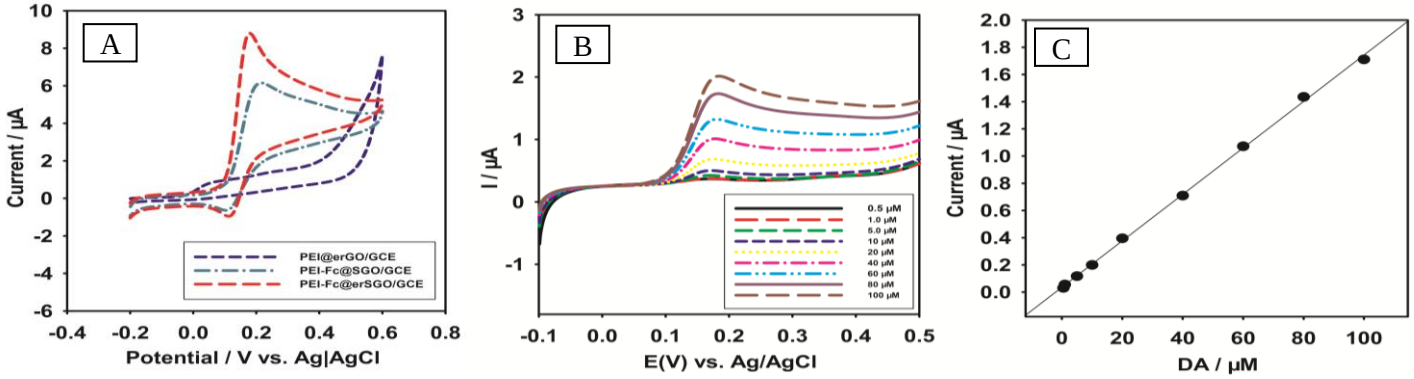



Fig. 1(A). CVs of PEI@erSGO/GCE, PEI-Fc@SGO/GCE and PEI-Fc@erSGO/GCE in 0.1 M PBS (pH 7, 0.5 M KCl) containing 50 μM DA; scan rate 20 mV $s^{-1}$; (B) LSV at the PEI-Fc@erSGO/GCE in 0.1 M PBS (pH 7, 0.5 M KCl) containing different concentration of DA; (C) the linear relationship between the anodic peak current response and DA concentration.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F21

## 生体内グルコースの連続測定を指向した低侵襲性マイクロニードルデバイスの開発

○三浦大明[1,2]，Natasha Rajendran[2]，藤田倫子[1]，平賀健太郎[1]，辻村清也[3]，浅野竜太郎[1]，津川若子[1]，池袋一典[1]，Anthony E. G. Cass[4], Owen Guy[2], Francesco del Giudice[2]，早出広司[5], Sanjiv Sharma[2]
（東京農工大[1]，Swansea Univ.[2]，筑波大学[3], Imperial College London[4], The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[5]）

Development of minimally invasive microneedle biosensors for continuous glucose detection

Daimei Miura[1,2], Natasha Rajendran[2], Rinko Fujita[1], Kentaro Hiraka[1], Seiya Tsujimura[3], Ryutaro Asano[1], Wakako Tsugawa[1], Kazunori Ikebukuro[1], Anthony E. G. Cass[4], Owen Guy[2], Francesco del Guidice[2], Koji Sode[5], Sanjiv Sharma[2]
(Tokyo University of Agriculture and Technology[1], Swansea University[2], University of Tsukuba[3], Imperial College London[4], The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[5])

---

### １．目的

生体内グルコースの連続測定 (Continuous glucose monitoring: CGM) による血糖管理技術は、今日の糖尿病治療において重要な役割を担う。連続測定の場合、皮下にセンサを装着する必要がある。従来の持続血糖測定機器の針は約 1 cm 程度であり、装着時に血管や神経が存在する真皮や皮下組織にまで到達することから、測定者に身体的、精神的苦痛が伴う場合がある。そこで我々は、細胞間質液 (ISF) を測定対象とした低侵襲性マイクロニードルアレイ電極、およびグルコース酸化酵素 (Glucose oxidase: GOx) を用いた CGM センサを開発した[1]。本電極のニードルの高さは 1.2 mm であり、血管や神経末端の存在しない真皮上部にのみ穿通するため痛みを感じにくい。しかし本センサでは酸素を電子受容体として計測していることから、特に低グルコース濃度において、試料中の溶存酸素の影響により正確性が低下すること、またグルコースの酸化によって生じた過酸化水素を電気化学的に検出するため高い電位を印可することが課題であった。そこで本研究では、FAD を補酵素とする真菌由来グルコース脱水素酵素 (Glucose dehydrogenase: GDH) と、オスミウム (Os) 錯体を人工電子受容体として保持する Os ポリマー[2]をマイクロニードル上で架橋することで、低侵襲 CGM センサの作製および機能評価を行った (Fig.)。酸素を電子受容体としない GDH を用いることで、低濃度グルコース範囲での検出で高い正確性が期待される。さらに生体内環境を模倣するため、マイクロ流路を用いた skin-on-a-chip モデルを作製し、低侵襲マイクロニードルデバイスを用いる CGM センサの機能評価を行った。

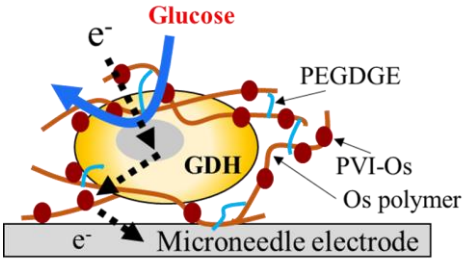



Fig. A schematic illustration of microneedle-based glucose biosensor

### ２．実験

マイクロニードル電極上で Os ポリマーを用いた酵素固定化ハイドロゲルを形成後、リン酸緩衝溶液中および人工 ISF 中のグルコース濃度の測定を行った。次に、尿酸、アセトアミノフェン、アスコルビン酸、乳酸を用いて、グルコース検出における夾雑物の影響を評価した。また、作製したデバイスの熱安定性を評価するため、各温度に設定したウォーターバスに 5 分間浸漬した後、2.5 mM グルコース存在下での応答電流を測定した。さらに、シリコーンを用いて作製したマイクロ流路にアガロースで作製した人工皮膚を組み込み、機能評価を行った。

### ３．結果および考察

作製したデバイスを用いてリン酸緩衝溶液中および人工 ISF 中のグルコース濃度を測定した結果、いずれにおいても実測定対象である濃度範囲をカバーできる 0-20 mM の範囲でグルコース濃度依存的な応答電流値の増加が確認され、高い直線性が得られた。また、ISF に存在しうる濃度範囲において、グルコース検出における夾雑物の影響は確認されなかった。熱安定性評価の結果、40℃までほとんど応答電流値の変化は確認されなかったことから、生体内での測定に応用可能であることが示された。今後は、*in vivo* での使用に向け、デバイスの安全性評価を行っていく予定である。

(1) S. Sharma, Z. Huang, M. Rogers, M. Boutelle, A. E. G. Cass *Anal. Bioanal. Chem.* **408**, 111 (2016).
(2) T. J. Ohara, R. Rajagopalan, and A. Heller *Anal. Chem.* **65**, 23 (1993)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F22

## IgA の日常的な on-site 計測を可能とする電気化学イムノアッセイ法の評価

○大崎 脩仁[1,2]、脇田 慎一[1,2,3]、民谷 栄一[1,2]（1. 産総研先端フォトバイオ、2. 大阪大学、3. 神戸大学）

Evaluation of electrochemical immunoassay for determination of IgA in daily life

Shuto Osaki,[1,2] Shin-ichi Wakida,[1,2,3] and Eiichi Tamiya,[1,2] (Photo-Bio OIL, AIST,[1] Osaka Univ.[2], Kobe Univ..[3])

### １．目的

生体が感じるストレスを評価することは、うつ病を代表として様々な疾病の予防に貢献できる[1]。唾液試料は非侵襲かついつでも採取可能であるため、唾液からストレスを評価できれば、疾病予防に貢献できると考えた。我々は唾液中ストレスマーカー候補の 1 つであるイムノグロブリン A に注目し、これを日常的に測定できるセンサの開発に取り組んでいる。

本研究では Gold-Linked Electrochemical Immuno Assay (GLEIA)法を IgA の測定に使用する。本法は金ナノ粒子を標識した 2 次抗体を用いて電極上で抗体抗原のサンドイッチを形成し、電極上に固定した金ナノ粒子の酸化還元反応から抗原量を測定する手法である。また、本法は装置全体が持ち運び可能であり、必要試料量も十数 μL と少量であるため、日常生活の場においてストレスを感じたその場での測定が可能であると考えられる。本発表では GLEIA 法の測定範囲や、交差反応性などのセンサ特性を評価した結果について報告する。

### 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 50 μg/mL の 1 次抗体を 2μL 滴下し、1 時間のインキュベートを行うことで抗体を物理吸着により固定した。その後、1%BSA 溶液を 3 極に滴下してブロッキング処理を行った。金ナノ粒子(60nm)溶液 900μL に pH=8.3 のリン酸緩衝液を 100μL 加えて pH を調整し、これに 2 次抗体(600 μg/mL)を 100μL 加えて、15 分間静置することで金ナノ粒子標識抗体を得た。こちらも、10%BSA 溶液を加えてブロッキング処理した。抗体固定電極の作用極上に金ナノ粒子標識 2 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、2M KCl 水溶液を滴下した。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。検量線の測定は、唾液中イオンを再現した人工唾液中においても同様に評価した。交差反応性は唾液に含まれる代表的なタンパク質として α-アミラーゼ、ヒトアルブミン、リゾチーム、IgG、ムチンを選定し、これらが IgA と競合する水溶液を用いて評価した。

### ３．結果および考察

図は各濃度の IgA に対して得られた DPV の測定結果と還元ピーク高さの検量線である。10 ng/mL から 300 ng/mL において直線応答が得られた。また人工唾液中における検量線の測定結果より 10-300 ng/mL の直線応答性が同様に得られたため、GLEIA 法は実際の唾液における測定に応用可能であると考える。実際の唾液に含まれる IgA 濃度は、文献によりばらつきはあるが 50-200 μg/mL 程度であるため、実際の唾液測定の際は 1000 倍に希釈する必要がある。そこで、交差反応性評価においては各競合タンパク質を唾液濃度の 1000 倍に調整して評価した。測定結果から、α-アミラーゼ、ヒトアルブミン、リゾチーム、IgG、ムチンなどの唾液中タンパク質の存在下でも、GLEIA 法は十分に測定可能であると判明した。現在、我々は電極の時間変化による特性変化や実際のヒト唾液試料を用いた実験を検討しており、学会当日報告予定である。

本センサの今後の展望としては、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コルチゾールへの展開が期待される。

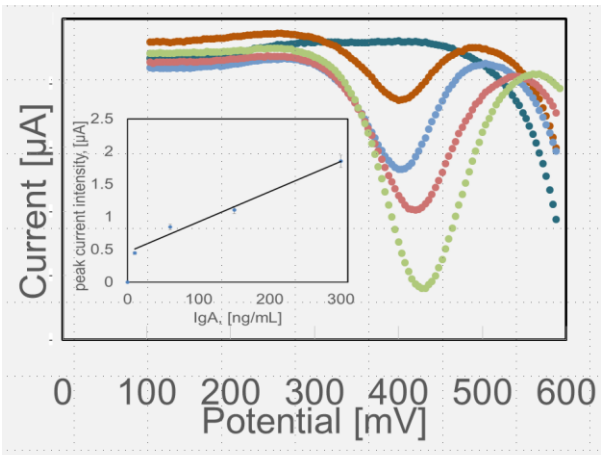



図1 IgA標準溶液に対するGLEIA法の電気化学応答

(1) S. Wakida, *Stress Sci. Jpn.*, **30(4)**, 276-284 (2016)
(2) Obayasi, K. *Clinica Cnimica Acta*, **425**, 196-201. (2013)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

# セッション6（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 16:30 ～ 17:30 A6会場(生命) (2341)

主催：生物工学研究会

## [1F23(一般講演)] 走査型電気化学顕微鏡による細胞塊の内部状態の推断

○梨本 裕司[1,2]、向本 励[3]、寺井 崇人[4]、平本 薫[4]、伊野 浩介[2]、珠玖 仁[2] （1. 東北大学学際科学フロンティア研究所、2. 東北大学大学院工学研究科、3. 東北大学工学部、4. 東北大学大学院環境科学研究科）

16:30 ～ 16:45

## [1F24(学生講演)] 標的 HeLa細胞へのエクソソーム導入条件の検討

○深谷 美優[1]、畠中 智寛[1]、野口 恵一[2]、斉藤 美佳子[1] （1. 東農工大・生命工学、2. 東農工大・機器分析施設）

16:45 ～ 17:00

## [1F25(一般講演)] 細胞培養での電気刺激による血管網形成の誘導

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

17:00 ～ 17:15

## [1F26(一般講演)] モデル細胞集合体を用いた細胞間コミュニケーションの解析

笠井 一生[1]、北隅 優希[1]、加納 健司[1]、○白井 理[1] （1. 京都大学）

17:15 ～ 17:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1F23

## 走査型電気化学顕微鏡による細胞塊の内部状態の推断

○梨本裕司[1,2]，向本励[3]，寺井崇人[4]，平本薫[4]，伊野浩介[2]，珠玖仁[2]
（東北大学際研[1]，東北大院工[2]，東北大工[3]，東北大院環境[2]）

Evaluation of the inner structure of a multicellular aggregate using scanning electrochemical microscopy
Yuji Nashimoto,[1,2] Rei Mukomoto,[3] Takato Terai,[4] Kaoru Hiramoto,[4] Kosuke Ino,[2] and Hitoshi Shiku [2] (FRIS, Tohoku Univ., Grad. Sch. Eng, Tohoku Univ., School of Engineering, Tohoku Univ., Grad. Sch. Env., Tohoku Univ.)

### １．目的

細胞を凝集させ，培養を行うスフェロイド培養法は，生体内における細胞応答を評価可能な手法として注目されている．しかし，その評価手法は未だ発展途上である．我々のグループでは走査型電気化学顕微鏡（SECM）を評価ツールとし，スフェロイド機能を非侵襲的に評価する手法を一貫して開発してきた[1]．特に，呼吸活性を指標としたスフェロイド機能評価は，無侵襲的にスフェロイド機能を評価可能であり，経時的なスフェロイドの機能変化（細胞分化等）へ応用できる[2]．本研究では，スフェロイドの機能変化の一例として，腫瘍スフェロイド内部に形成される壊死領域に着目した．壊死領域形成時の呼吸活性の変化を SECM で計測，SECM データから内部状態の推断が可能か，検討したので報告する．

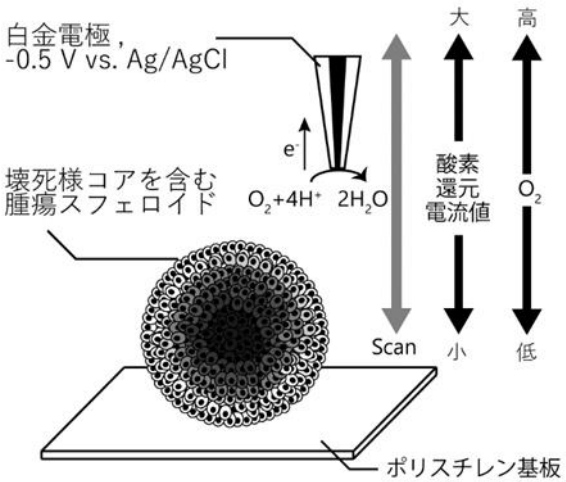



**図 1：測定模式図．SECM により，腫瘍スフェロイド周囲の酸素還元電流値を測定，酸素消費量を算出した．酸素消費量と，壊死様構造の有無の関連性を評価した．**

### ２．実験

細胞は，ヒト乳がん細胞株（MCF-7）を用い，細胞非接着性のウェルに 1,250，10,000 cells/well で播種し，スフェロイドを形成した．スフェロイドの呼吸活性の測定は，SECM により行った（図 1）．SECM 測定時には，緩衝液（ERAM-2）で満たした dish 内にスフェロイドを移した．SECM 測定では、Pt ディスク電極（φ20 μm）を探針とし、印加電位は，−0.5 V vs Ag/AgCl とした．酸素の還元電流をモニタしながら，電極をスフェロイド側面から上方に 500 μm 走査し、その際の酸素還元電流を測定することで，スフェロイド周囲の酸素濃度分布を計測，スフェロイドの酸素消費量を算出した．

**表１：腫瘍スフェロイドの呼吸活性の変化 [zmol/(s μm³)]**

| | 10000 cells/well | 1250 cells/well |
|---|---|---|
| Day 1 | 5.5±2.2 | 5.4±2.4 |
| Day 2 | 5.1±1.5 | 6.7±2.7 |

### ３．結果および考察

1,250，10,000 cells/well で播種した MCF-7 は，翌日にウェル内で単一のスフェロイドを形成した．10,000 cells/well のスフェロイドでは，培養 2 日目以降で，中心部に黒色部位が認められ，スフェロイドの成長に伴い，黒色部位も発達した．培養 5 日目の組織切片から，10,000 cells/well の黒色部位の細胞密度は，スフェロイドの表面近傍に比較して低下しており，壊死様の構造を示していることが分かった．一方，1,250 cells/well のスフェロイドでは，5 日間の培養期間において，黒色部位は認められず，組織切片からも，壊死様構造は確認できなかった．

1,250, 10,000 cells/well のスフェロイドに対して，体積あたりの呼吸活性の測定を行った結果，表 1 の結果を得た．培養 1 日目では，体積あたりの呼吸量は，1,250, 10,000 cells/well のスフェロイドは同程度の値を示したが，培養 5 日目では，1,250 cells/well の方が 10,000 cells/well のスフェロイドに比べ，大きな値を示した．

この相違は，中心領域に形成される壊死様領域の細胞が，その他の領域に比べて低い呼吸活性を示していることに起因すると考えており，SECM による体積あたりの呼吸量の測定から，スフェロイド内部状態の推断が可能であることが示唆された．

(1) H. Shiku, *Anal. Sci.*, **35**, 29 (2019)., (2) H. Shiku, *Bunseki Kagaku*, **67**, 653 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F24

## 標的 HeLa 細胞へのエクソソーム導入条件の検討

○深谷美優[1]，畠中智寛[1]，野口恵一[2]，斉藤美佳子[1]（東農工大・生命工学[1]，東農工大・機器分析施設[2]）

Examination of exosomes introduction conditions into target HeLa cell

Miyu Fukaya,[1] Tomohiro Hatakenaka,[1] Keiichi Noguchi,[2] and Mikako Saito[1] (Dept. Biotechnol. and Life Sci., Tokyo Univ. of Agricul. and Technol.,[1] Instrum. Anal. Cent., Tokyo Univ. of Agricul. and Technol.[2])

### １．目的

近年、細胞間の情報伝達を担う細胞外小胞として、エクソソームへの関心が高まっている。あらゆる細胞は核酸やタンパク質などを内包したエクソソームを放出しており、それを他の細胞がエンドサイトーシスなどで取り込むことにより分子の送達が行われると、シグナル伝達や遺伝子発現の変化といった様々な応答を示すことが知られている。しかし、エクソソームに関しては合成や分泌から取り込み特異性、細胞内での動態など、未だ明らかになっていない点が多々ある。そこで本研究では、受容細胞における動態解析およびエクソソーム情報と応答の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

HeLa 細胞へのエクソソーム導入の様子を観察するため、取り込み実験を行なった。はじめに、エクソソーム除去培地を加えて 37℃、5%$CO_2$ 存在下で 48 時間インキュベートしたマウスメラノーマ細胞の培養上清を回収し、低速遠心と超遠心法によりエクソソームを単離した。目的のエクソソームが単離できていることは Hsc70 をマーカーとしたウェスタンブロッティングによりたしかめ、BCA 法により定量した。

ここから、添加するエクソソームサンプルを調製した。PBS 懸濁エクソソームを 50 μg/ml に調製し、SYTO RNASelect 緑色蛍光細胞色素を加えて遮光の上、37℃で 20 分間インキュベートした。凝集を改善するために 0.22 μm フィルターで濾過後、粘度調整として TRITON X-100 を 0.015%、Laminarin を 1 μg/ml になるよう添加した。

標的細胞として野生型の HeLa 細胞を 37℃、5%$CO_2$ 存在下で 3 日間インキュベートした。培養上清を除いて PBS で洗浄後、再び 2 ml の培地を加え、上記で調製した蛍光標識エクソソームサンプルを 50 μl 加えてインキュベートを続けながら適宜蛍光を観察した。

### ３．結果および考察

PBS 懸濁エクソソームでは取り込みが確認できているため、エクソソームの凝集、サンプルの粘度を改善するために調製したサンプルでも同様の取り込みが行われるか検討した。これらの調製は、今後行うインジェクションの際に、先端径の小さいキャピラリーからサンプルをスムーズに排出するために必要となる。

Fig. 1 に添加から 30 分後の結果を示した。細胞全体が蛍光を呈したことにより、蛍光標識エクソソームの取り込みが確認された。フィルター濾過、TRITON X-100、Laminarin の添加を行っても PBS 懸濁エクソソームと同様に取り込みが行われることがわかった。

今後は上記の条件からさらに凝集、粘度の改善を試みて単一細胞操作支援ロボットを用いたインジェクションを行い、蛍光標識エクソソームの標的単一細胞への導入法を検討していく予定である。

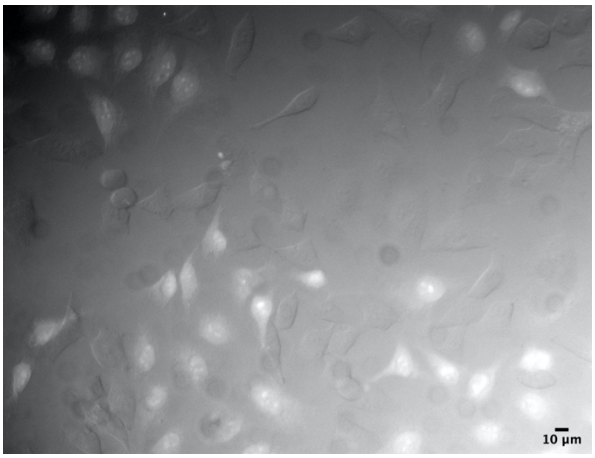



Fig. 1 HeLa 細胞による蛍光標識エクソソームの取り込み(蛍光像)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F25

## 細胞培養での電気刺激による血管網形成の誘導

○伊野 浩介，日野 翔太，梨本 裕司，珠玖 仁（東北大）

Vascular Network Construction Using Electric Cell Culture
Kosuke Ino, Shodai Hino, Yuji Nashimoto, Hitoshi Shiku (Tohoku Univ.)

### １．目的

目移植医療や薬剤スクリーニングのために、体外での生体様組織の構築法が求められている。特に血管を含む組織構築が目指されており、繊維芽細胞と血管皮細胞の共培養による血管網形成が行われている。これまでに我々のグループでは、生体様組織のバイオセンシングを可能にする電気化学デバイスを開発してきた[1-9]。一方で、このような電気化学デバイスのバイオセンシングへの応用だけでなく、生体様組織構築やバイオファブリケーションへの応用が検討されている[10-14]。例えば、電気刺激により細胞形状が変化することが知られている。また電気刺激による細胞分化が報告されており、血管網形成への応用が検討されている。そこで、本研究では、交流電圧が血管網形成に与える影響を検討した。

### ２．実験

血管網を作製するために、ヒト臍帯静脈内皮細胞（HUVEC）とヒト肺線維芽細胞（hLF）を用いた。細胞足場材料であるフィブリンゲル内でHUVECとhLFを共培養した。HUVECはGFPを発現する遺伝子が組み込まれており、血管網形成過程を、蛍光顕微鏡で観察した。電気刺激をするために、培養中に1組の電極を設置して、交流電圧を数時間印加した。印加してない場合（コントロール）と比較することで（図 1）、電気刺激の血管形成への影響を観察した。

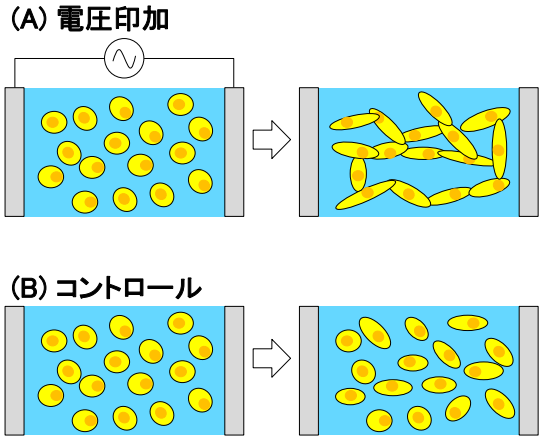



図１ 実験概要。（A）交流電圧を印加。（B）コントロール。培養後にHUVECが形成する血管網を観察。図ではhLFを省略している。

### ３．結果および考察

蛍光顕微鏡観察の結果、交流電圧により血管網形成を促進された。ただし促進された詳細なメカニズムが不明であり、その解明は今後の課題である。本研究では電気化学デバイスによる血管網形成の促進を検討したが、今後は骨や神経、筋肉といった様々な細胞分化誘導のための電気化学デバイスの応用が期待できる。

(1) K. Ino, M. Sen, H. Shiku, and T. Matsue, *Analyst*. **142**, 4343 (2017).
(2) K. Ino, H. Shiku, and T. Matsue, *Curr. Opin. Electrochem.* **5**, 146 (2017).
(3) K. Ino, T. Onodera, M. T. Fukuda, Y. Nashimoto, and H. Shiku, *ACS Sens.* **4**, 1619 (2019).
(4) Y. Kanno, K. Ino, H. Abe, C. Sakamoto, T. Onodera, K. Y. Inoue, A. Suda, R. Kunikata, M. Matsudaira, H. Shiku, T. Matsue, *Anal. Chem.* **89**, 12778 (2017).
(5) K. Ino, M. Terauchi, M. Gakumasawa, N. Taira, A. Suda, R. Kunikata, T. Matsue, and H. Shiku, *Sens. Actuator B-Chem.* **277**, 95 (2018).
(6) K. Ino, T. Onodera, Y. Nashimoto, and H. Shiku. *Sens. Mater.* **31**, 13 (2019).
(7) K. Ino, T. Onodera, Y. Kanno, A. Suda, R. Kunikata, T. Matsue T, and H. Shiku, *Electrochim. Acta*. **268**, 554 (2018).
(8) K. Ino, Y. Kanno, K. Y. Inoue, A. Suda, R. Kunikata, M. Matsudaira, H. Shiku, and T. Matsue. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 6818 (2017).
(9) K. Ino, F. Ozawa, N. Dang, K. Hiramoto, S. Hino, R. Akasaka, Y. Nashimoto, and H. Shiku, *Adv. Biosyst.* In press (2020).
(10) N. Taira, K. Ino, J. Robert, and H. Shiku, *Electrochim. Acta*. **281**, 429 (2018).
(11) N. Taira, K. Ino, H. Ida, Y. Nashimoto, and H. Shiku, *Biofabrication*. **11**, 035018 (2019).
(12) K. Ino, T. Matsumoto, N. Taira, T. Kumagai, Y. Nashimoto, and H. Shiku, *Lab Chip*. **18**, 2425 (2018).
(13) N. Taira, K. Ino, T. Kumagai, Y. Nashimoto, and H. Shiku, *Chem. Comm.* **55**, 5335 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1F26

## モデル細胞集合体を用いた細胞間コミュニケーションの解析

笠井一生、北隅優希、加納健司、○白井 理（京都大）

Analysis of Intercellular Electric Communication Using an Aggregate of Model Biocells Consisting of Multi Liquid-membrane Cells

Issei Kasai, Yuki Kitazumi, Kenji Kano and Osamu Shirai (Kyoto Univ.)

### １．目的

骨格筋や心筋の細胞では, 運動神経系からの刺激を受けて $K^+$ チャネル及び $Na^+$ チャネルの働きによる膜電位変化が発生する．膜電位変化は組織全体に迅速に伝播し，筋肉の伸縮運動が引き起こされる．平常時の膜電位は細胞内外の $K^+$ 濃度比によって決定されており，静止電位と呼ばれている．運動神経から刺激を受けると $Na^+$ チャネルが開き，膜電位は細胞内外の $Na^+$ 濃度比に起因する活動電位に変化する．複数の細胞が活動電位となる際に，ギャップジャンクションを介して近接する細胞にも膜電位変化が伝播することが知られている．また，AED (自動体外式除細動器) 等を用いて外部電気刺激を与えた場合には，細胞集合体 (筋肉組織) が同期するように活動電位へ変化し，伸縮することもよく知られている．しかし，多細胞間での電気信号の伝播については詳細な解析が行われておらず，推測で説明されていることが多い．

本研究では, 各チャネルの機能を模倣した液膜型セルを複数個並列に設置した筋肉組織モデル系を構築し，ある細胞で発生した活動電位が他の細胞へどのように伝播するかを解明する．さらに，ギャップジャンクションの役割や外部電気刺激による膜電位変化の伝播挙動についても議論する．

### ２．実験

ニトロベンゼンを含浸させた四弗化エチレンポリマー製多孔質フィルターを有機液膜として用い，水相 (W1)｜膜相 (M)｜水相 (W2) からなる有機液膜型セルを構築した．各セルにおいて，W1 を細胞外液，W2 を細胞内液，M を細胞膜と見立て，$K^+$ チャネル及び $Na^+$ チャネルの機能を模擬できるように各相のイオン組成を調整した．それらの液膜型セルを複数個接続することで一つの細胞体を模擬した模擬細胞セルを製作した．複数の細胞体間の電気信号の伝播挙動を調べる目的で，複数の模擬細胞セルを細胞間の液抵抗を模擬した電気抵抗を介して連結し，多細胞体のモデル系を構築した．ある模擬細胞セルの膜電位を，スイッチにより静止電位から活動電位へ切り替えて，近接する模擬細胞セルにおける膜電位と膜電流の変化を記録した．また，外部電気刺激を与えた際の模擬細胞セルにおける膜電位変化の伝播挙動についても同様に検討した．

### ３．結果および考察

ある模擬細胞セルの膜電位を静止電位から活動電位に切り替えると，その模擬細胞セルの周囲の電気回路において環電流が発生した．その際，近接する模擬細胞セルにおいても環電流の発生による局所的な膜電位変化が観察された．局所的な膜電位が閾値を越えた場合は，その模擬細胞セルの全体の膜電位が活動電位に変化した．このとき，細胞間の抵抗が小さいほど電気信号の伝播が生じやすく，より近接した模擬細胞セルの方が活動電位を伝播しやすいことが判明した．

細胞間にギャップジャンクションが存在すると，ギャップジャンクションで連結された複数の細胞体が一つの細胞体のように振る舞い，迅速に離れた細胞体へ活動電位が伝播することが知られている．ギャップジャンクションに相当する抵抗を介して複数の模擬細胞セルの内部回路の間を接続させて，模擬細胞セル間の電気信号の伝播について検討した．ある模擬細胞セルの膜電位を静止電位から活動電位に切り替えると，ギャップジャンクションに相当する回路がない場合に比べて, より短時間で他の細胞体へ活動電位が伝播した．ギャップジャンクションにより細胞体の見かけの表面積が増大するため，局所的な膜電位の変化は小さくなるが，閾値を越えた部位で生じた活動電位がより迅速に伝播するため，全体での活動電位への変化が加速されたと考えられる．

外部電気刺激の影響については，印加電流値が大きいほど活動電位の伝播が促進され，複数の模擬細胞セルにおける同期現象と同様な膜電位変化が生じることが判った. AED のような外部電気刺激で生じる電流は, 単純な細胞間での伝播において発生する環電流に比べると極端に大きいため，外部電気刺激を印加時にほぼ組織全体が同期して，活動電位へ変化すると考えられる．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# 【電池の新しい展開】

## セッション1（一般講演）

2020年3月17日(火) 09:00 ～ 10:00 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[1G01(一般講演)] 疑似固体電解質シートを用いたリチウムイオン電池製造プロセスの開発

○加賀 祐介[1]、尼崎 新平[1]、直江 和明[1]、關 栄二[1]、西村 悦子[1]、廣岡 誠之[1] （1. 株式会社日立製作所）

09:00 ～ 09:15

[1G02(一般講演)] 疑似固体電解質シートを用いたリチウムイオン電池の円筒化プロセスの開発

○尼崎 新平[1]、加賀 祐介[1]、直江 和明[1]、高岡 謙次[2]、西村 拓也[2]、児島 克典[2] （1. 株式会社 日立製作所、2. 日立化成 株式会社）

09:15 ～ 09:30

[1G03(一般講演)] 高性能 Li-S電池実現に向けた高分子/溶媒和イオン液体から成る固体電解質特性

○高橋 圭太朗[1]、石野 優貴[1]、高羽 洋充[1]、海林 泰宏[2]、都築 誠二[3]、渡邉 正義[4]、関 志朗[1] （1. 工学院大学、2. 新潟大学、3. 産業技術総合研究所、4. 横浜国立大学）

09:30 ～ 09:45

[1G04(一般講演)] 多硫化リチウム難溶性ゲル電解質の創製及び特性評価

○宮内 響[1]、稲葉 航平[1]、高橋 圭太朗[1]、石野 優貴[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1G01

## 疑似固体電解質シートを用いたリチウムイオン電池製造プロセスの開発

○加賀祐介，尼崎新平，直江和明，關栄二，西村悦子，廣岡誠之（日立製作所）

Development of lithium ion battery manufacturing process using quasi-solid electrolyte sheet

Yusuke Kaga, Shimpei Amasaki, Kazuaki Naoe, Eiji Seki, Etsuko Nishimura, Motoyuki Hirooka (HITACHI, Ltd.)

### １．目的

リチウムイオン電池(LIB)は揮発性かつ可燃性の有機電解液を使用しており、安全性の確保のために、電池動作には直接関与しない安全機構・部材を多く備えている。これらは LIB システム全体の体積エネルギー密度低下要因のひとつである。そのため、体積エネルギー密度向上には LIB の高安全化がキーとなっている。先行研究において、溶媒和イオン液体と酸化物粒子からなる疑似固体電解質(Quasi-solid-state electrolyte, QSE)の適用により、釘さし試験における不燃性を実証した[1][2]。

本研究では、疑似固体電解質を用いた LIB 製造プロセスに関し、液系 LIB と比較して製造リードタイムを短縮可能な製造プロセスについて検討した結果を報告する。

### ２．実験

電解質塩のリチウムビス(トリフルオロメタン)スルホニルアミド(LiTFSA)と溶媒であるテトラグライム(G4)を等モルで混合し、溶媒和イオン液体(Li(G4)TFSA)を作製した[3]。Li(G4)TFSA とシリカナノ粒子、フッ素系バインダを所定の割合で混合・圧延することで疑似固体電解質シートを得た[4]。また、Li(G4)TFSA は難揮発性といった特徴を有する。そこで、Li(G4)TFSA を加えた電極スラリーを集電箔上に塗布･乾燥することで、Li(G4)TFSA 含有電極を得た。正極活物質には Li(Ni,Co,Mn)$O_2$ 系、負極活物質には黒鉛系を用いた。低粘度剤の炭酸プロピレン(PC)や負極界面安定化剤の炭酸ビニレン(VC)といった揮発性の混合溶液は、プレス後の Li(G4)TFSA 含有電極上に直接塗布した(塗布方式)。これら電極と疑似固体電解質シートを組み合わせ、テスト用 3 極セル(東洋システム社製)を用いて充放電性能を評価した。比較として、Li(G4)TFSA 非含有電極と電解質シートの積層体に対し、Li(G4)TFSA、PC、VC 混合溶液を含浸し(注液方式)、同条件で充放電性能を評価した。

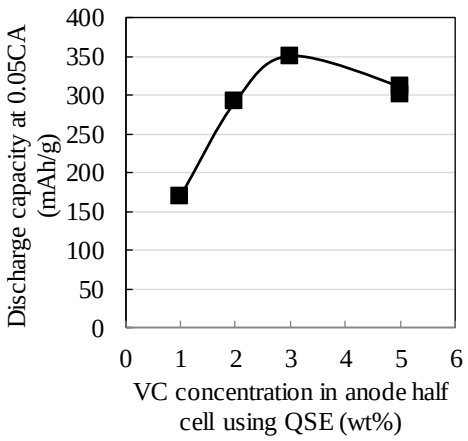



Fig.1 Relation of discharge capacity at 0.05CA and VC concentration in anode half cell using QSE

### ３．結果および考察

疑似固体電池のレート特性向上のために、電池系全体において Li(G4)TFSA:PC=55.5:44.5(重量比)となるように PC を添加する必要がある[2][4]。また、Fig.1 に黒鉛負極単極の放電容量と VC 濃度の関係を示す。負極の安定動作のためには、電池系内の VC 濃度を約 3wt%に制御する必要がある。塗布方式により、PC/VC 溶液を添加する場合、本研究で作製した電極上に担持可能な液量は 5μl/$cm^2$ 程度と微量である。そのため、液量 5μl/$cm^2$ 以下で電池系内の PC、VC 濃度を上記濃度となるように PC/VC 溶液組成を調整し、電極表面に塗布した。Fig.2 には塗布方式及び注液方式で作製した LIB の充放電曲線を示す。塗布方式においても、注液方式と同様の充放電性能が得られた。本プロセスにより、従来の LIB 製造でボトルネックとなっていた注液工程を省略でき、製造リードタイムを短縮可能となる。

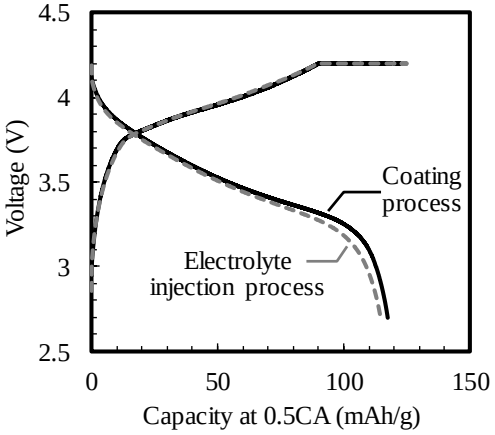



Fig.2 Charge - discharge curve of electrolyte injecton process and coating process

[1] 川治ら，電気化学会第 86 回大会 3P21 (2019). [2] A. Unemoto, et al., Electrochemistry, 87(1), 100 (2019).
[3] K. Yoshida, et al., J. Am. Chem. Soc. 133, 13121 (2011). [4] 宇根本ら，電気化学会第 86 回大会 3P20 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G02

## 疑似固体電解質シートを用いたリチウムイオン電池の円筒化プロセスの開発

○尼崎新平[1]，加賀祐介[1]，直江和明[1]，高岡謙次[2]，西村拓也[2]，児島克典[2]（日立製作所[1]，日立化成[2]）

Development of Manufacturing Process for Cylindrical Lithium ion Battery using Quasi-Solid Electrolyte Sheet
Shimpei Amasaki,[1] Kazuaki Naoe,[1] Yusuke Kaga,[1] Kenji Takaoka,[2] Takuya Nishimura[2], and Katsunori Kojima[2]
(Hitachi, Ltd.,[1] Hitachi Chemical Co., Ltd.[2])

### １．目的

リチウムイオン電池(LiB)は、安全性を担保するため安全機構や冷却部材など蓄電に直接関与しない機構を備えている。これらの機構を削減し体積エネルギー密度を向上するには、電池セルの高安全化が必要である。先行研究において、溶媒和イオン液体と酸化物粒子、フッ素系バインダからなる疑似固体電解質を積層セルに適用することで、釘刺し試験時の熱暴走を抑制できると報告がなされた[1]。

本研究では、疑似固体電解質をシート状に形成した疑似固体電解質シート(以下、電解質シート)を用い、円筒型 LiB である 18650 電池を製造するプロセスを検討した。課題であった円筒セル製造時のシート破断を抑制するプロセスを検討し、試作した 18650 電池の性能を評価したので報告する。

### ２．実験

電極は、等モルのリチウムビス(トリフルオロメタン)スルホニルアミドとテトラグライムからなる溶媒和イオン液体[2]を加えた電極スラリーを集電箔に塗布乾燥し作成した。正極活物質には $Li(Ni,Co,Mn)O_2$ 系、負極活物質には黒鉛系を用いた。電解質シートは、溶媒和イオン液体と酸化物粒子、フッ素系バインダとの混合物を基材フィルム上に塗布乾燥し作成した。電解質シート単体では引張強度が弱く破断リスクを有するため、熱プレスにより正極に貼り付けた。その後、電解質シートから基材フィルムを剥離し、正極と電解質シート、負極とを捲回することで 18650 電池を試作した。なお試作では、添加剤として炭酸プロピレン(PC)と炭酸ビニレン(VC)を用いた[3]。電解質シートの評価として応力-歪み曲線、18650 電池の評価として放電レート特性を取得した。

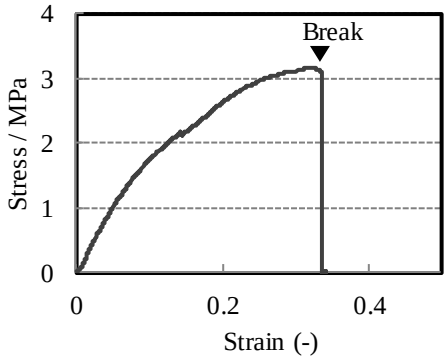



Fig. 1. Stress-Strain curve of Quasi-Solid Electrolyte Sheet.

### ３．結果および考察

Fig.1 に電解質シートの応力-歪み曲線を示す。電解質シートを延伸すると引張応力が増加し、約 3.2MPa で破断に至る結果を得た。ポリオレフィンセパレータより 1～2 桁低い強度であり、例えば捲回のような張力を印加する工程では、電解質シートが破断するリスクがある。そこで破断防止を目的に、熱プレスにより電解質シートを正極に貼り付けることを検討し、プレス温度を 100℃にすることで貼付け可能にした。これは、電解質シートに含まれるバインダ成分が電極に固着したためと推察した。次に、電解質シートを貼り付けた正極と負極とを捲回し、18650 電池を試作した。初充電前には 18650 電池の電圧を測定し、数～数十 mV 程度の電位差を確認した。本結果から、電解質シートの破断を防止し、物理短絡を防止できたと推定した。

Fig.2 に 18650 電池の放電レート特性を示す。(a)は電解質シートを適用した電池、(b)は電解質シートの代わりにポリオレフィンセパレータを用い、有機電解液を注液した通常の液系電池である。Fig.2 から少なくとも 1CA までは、(a)電解質シートを用いた電池の放電レート特性は(b)液系電池と同等である結果を得た。当日は、電解質シートの貼付プロセスや、本電池の動作圧力等も報告する。

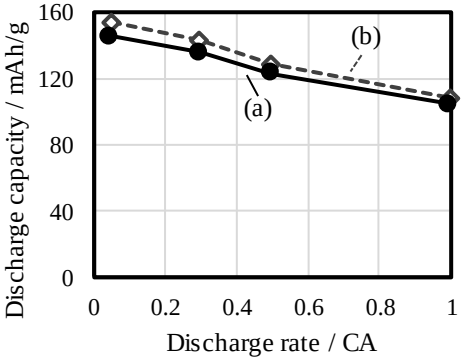



Fig. 2. Discharge capacity of 18650 cell (a)using Quasi-Solid Electrolyte Sheet (b)using polyolefin separator and liquid electrolyte.

[1]川治 他，電気化学会第 86 回大会 3P21 (2019).
[2]K. Yoshida, et al., J. Am. Chem. Soc. 133, 13121 (2011).
[3]A. Unemoto, et al., Electrochemistry, 87(1), 100 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G03

## 高性能 Li-S 電池実現に向けた高分子/溶媒和イオン液体から成る固体電解質特性

○高橋 圭太朗[1], 石野 優貴[1], 高羽 洋充[1], 梅林 泰宏[2], 都築 誠二[3], 渡邉 正義[4], 関 志朗[1],
（工学院大院工[1], 新潟大院自然[2], 産業技術総合研究所[3], 横浜国大院工[4]

Characteristics of solid electrolyte composed of polymer / solvated ionic liquid for high performance Li-S batteries
Keitaro Takahashi,[1] Yuki Ishino,[1] Hiromitsu Takaba,[1] Yasuhiro Umebayashi,[2] Seiji Tsuzuki,[3] Masayoshi Watanabe[4] and Shiro Seki[1] (Kogakuin Univ.,[1] Niigata Univ.,[2] AIST[3] Yokohama National Univ.[4])

### １．目的

革新電池の有力候補の 1 つとして Li-S 電池が期待されている。S 正極は 1,672mAhg$^{-1}$ の理論容量を有し、汎用的な Li イオン電池の正極($LiCoO_2$)と比較して 10 倍以上の容量である。一方課題として、充放電時に S 正極の反応中間体である多硫化リチウム($Li_2S_x$)が電解液中へ溶出・拡散し、サイクル特性の低下を引き起こすことが挙げられる。$Li_2S_x$ の溶出を抑制するため正極難溶性電解液として「溶媒和イオン液体（Solvate Ionic Liquid：SIL）」の適用が提案され、高いサイクル特性が報告されている[1)2)]。我々は更なる電解質の高性能化として、SIL 中の Li 塩の高組成化、高分子ホストの導入によるゲル化による化学的/物理的な $Li_2S_x$ の溶出拡散抑制及び低粘性希釈溶媒の添加による出力特性の向上を提案する。本報告では、溶媒和イオン液体/低粘性希釈溶媒/高分子を組み合わせた電解質の熱物性、輸送特性及び Li-S 電池特性との相関評価を行い、Li-S 電池の高性能化指針の確立を目的とした。

### ２．実験

Ar 雰囲気のグローブボックス内で、グライム系溶媒($CH_3$-O-$(C_2H_4O)_4$-$CH_3$：G4)と Li 塩($LiN(SO_2CF_3)_2$：LiTFSA)をモル比 1:1、1:1.25 で秤量・混合し、SIL である$[Li_a(G4)_1]TFSA_a$ ($a$=1：等モル SIL, $a$=1.25：高 Li 塩 SIL)を得た。この SIL に対し、低粘性の希釈溶媒として 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 3,3,4,4-trifluoroethyl ether（HFE）を所定量添加し、$[Li_a(G4)_1]TFSA_a$＋$x$HFE を得た。また$[Li_a(G4)_1]TFSA_a$、$x$HFE、ポリエーテル系高分子（架橋性 P(EO/PO=8/2)）、光開始剤(2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone)をそれぞれ混合・攪拌し、ガラス板上にキャストした後、UV 照射により重合させ、ゲル電解質($[Li_a(G4)_1]TFSA_a$ : Polymer = 7:3, 8:2)を得た。作製した電解質は示差走査熱量測定(DSC)により熱物性、AC インピーダンス法によりイオン伝導度($\sigma$)を測定した。

### ３．結果および考察

Fig. 1(a)に作製した各電解質の DSC 曲線を示す。全ての電解質で 1 つのガラス転移点($T_g$)が観測された。SIL /HFE 混合電解液では HFE 添加前の電解液より $T_g$ が低温側にシフトし、これは凝固点効果と考えられた。ゲル電解質の $T_g$ は SIL 電解液よりも高く、SIL を含まない高分子電解質よりも低くなり、高分子と配位した $Li^+$が G4 へと配位種を移した可能性が考えられた。また、ゲル電解質中の SIL 量の増加に伴い $T_g$はより低温側にシフトすることが確認され、SIL 量によってゲル電解質は高い$\sigma$を示す可能性が示された。Fig. 1(b)より各電解質の$\sigma$の温度依存性を示す。高 Li 塩 SIL は塩の高濃度化に伴う粘度増大のため、$\sigma$は等モル SIL より低い値を示した。これらに HFE を添加すると$\sigma$が向上することが観測されたが、電解質中の移動度向上の影響と考えられる。また 303.15 K では、ゲル電解質$[Li_1(G4)_1]TFSA$：Polymer = 8:2 の$\sigma$は 1.5×10$^{-3}$ Scm$^{-1}$ と$[Li_1(G4)_1]TFSA$ とほぼ同程度の高い値を示した。ゲル電解質に HFE を添加させた$[Li_1(G4)_1]TFSA$+1HFE：Polymer = 7:3 では$[Li_1(G4)_1]TFSA$: Polymer = 7:3 よりも高くなり、HFE 添加により$\sigma$の向上が示された。当日はゲル電解質の熱安定性、電極との界面安定性、Li イオン輸率、Li-S 電池へ適用した際の電池特性を調査した結果についても、併せて報告する予定である。

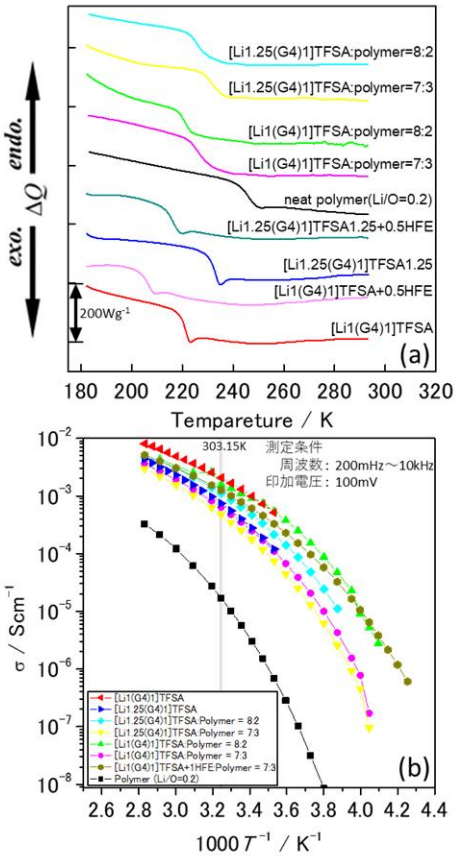



Fig.1 SIL/HFE/Polymer 混合電解質の(a)DSC 曲線、および(b)イオン伝導度の温度依存性

(1) S.Seki, et. al, *Electrochemistry*, **85**, 680, (2017). (2) K. Dokko et al, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304, (2013).
【謝辞】本研究の一部は、科学技術振興機構（JST）・ALCA-SPRING からの委託により実施されました。関係各位に謝意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G04

## 多硫化リチウム難溶性ゲル電解質の創製及び特性評価

○宮内響，稲葉航平，高橋圭太朗，石野優貴，関志朗 （工学院大）

Preparation and Evaluation of Gel Electrolytes with Low-solubility of Lithium-polysulfide
Hibiki Miyauchi, Kohei Inaba, Keitaro Takahashi, Yuki Ishino, and Shiro Seki(Kogakuin Univ.)

### 1．目的

リチウム硫黄(Li-S)電池の正極活物質の硫黄(S)は理論容量が 1,672 $mAhg^{-1}$ であり，汎用的なリチウムイオン電池の正極活物質である $LiCoO_2$ に比べ約 10 倍大きい．しかし，S は充放電中に反応中間体(多硫化リチウム：$Li_2S_n$)として電解液に溶出し，著しいサイクル特性の劣化を引き起こす．この解決方策として，$Li_2S_n$ の溶出を抑制する様々な電解液設計がされ，その一つとしてスルホラン(SL)を溶媒に用いた電解液が報告されている [1]．しかし，この電解質設計は化学的に $Li_2S_n$ の電解液中への溶解を抑制する試みであり，物理的な拡散を制御することにより，より高性能な電解質設計が可能になる．そこで本研究では，$Li_2S_n$ 難溶性電解液を含有するゲル電解質による化学的かつ物理的な溶出抑制を提案する．創製したゲル電解質について，熱的特性およびイオン伝導度の測定，ゲル電解質を適用した Li-S 電池の定電流充放電試験により評価を行った．

### 2．実験

Ar 雰囲気下のグローブボックス内で，SL($C_4H_8O_2S$)，$LiN(SO_2CF_3)_2$ をモル比が $x$：1 ($x$=1, 1.5, 2)となるように混合し電解液([Li(SL)$_x$]TFSA)を得た．これに架橋性ポリエーテル系高分子(EO：PO=8：2)，光重合開始剤(DMPA)を電解液と高分子の重量割合が $y$：(10-$y$) ($y$=7, 8, 9)となるように混合し，UV 照射を 5 min 行うことによりゲル電解質を得た．簡略化のため，サンプル名は $x$, $y$ により「($x$),$y$El+(10-$y$)Po」と表記する(El：Electrolyte, Po：Polymer)．作製したゲル電解質は熱重量分析(TG-DTA)・示差走査熱量分析(DSC)による熱物性の評価，AC インピーダンス法によるイオン伝導度の測定，ゲル電解質を適用した Li-S 電池の定電流充放電試験をそれぞれ行った．

### 3．結果および考察

Fig.1 に作製したゲル電解質および SL の TG-DTA 曲線を示す．作製したすべてのゲル電解質は大きく分けて 3 成分に対応する重量減少を示した．混合した各試薬の TG-DTA 曲線より，低温側から SL，ポリマー，$LiN(SO_2CF_3)_2$ の順に揮発または分解していると考えられる．1 段目(SL 由来)の重量減少に着目すると，全てのゲル電解質で 370 K まで重量減少は認められず，neat SL と比較すると熱安定性の向上を確認した．熱安定性は，電解液の Li 塩濃度が高い($x$ が小さい)ほど高くなった．これは，SL/$Li^+$間の疑似的な架橋点の密度が Li 塩濃度と共に増大したためと考えられる．また，電解液の含有量の減少($y$ が小さい)に伴い熱安定性が低下した．これより，ゲル電解質内では SL と配位する $Li^+$がポリマーに配位種を変え，電解液と比較して SL/$Li^+$間の疑似的な架橋点の密度が減少したことにより，低温で SL が揮発したと考えられる．

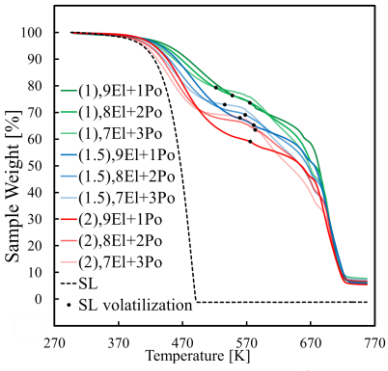



Fig.1 ゲル電解質の TG-DTA 曲線.

Fig.2 にゲル電解質および高分子電解質のイオン伝導度($\sigma$)の温度依存性を示す．全てのゲル電解質は 244～353 K において SL 電解液を含まない高分子電解質より高い$\sigma$を示し，(2),9El+1Po では 303 K で $4.0\times10^{-4}$ $Scm^{-1}$ と比較的高い値を示した．$\sigma$は電解液の Li 塩濃度が高い($x$ が小さい)ほど低い値を示した．一方で，電解液の混合量が多い($y$ が大きい)ほど低温領域で高い$\sigma$を示した．特に，$y$=9 のゲル電解質について，$x$=1.5, 2 では低温領域でも高い$\sigma$を維持した．これらより，電解液とポリマーの混合比によりイオン伝導機構およびこれを支配する熱物性が変化していることが示唆された．発表当日は，DSC，定電流充放電試験の結果についても併せて報告する．

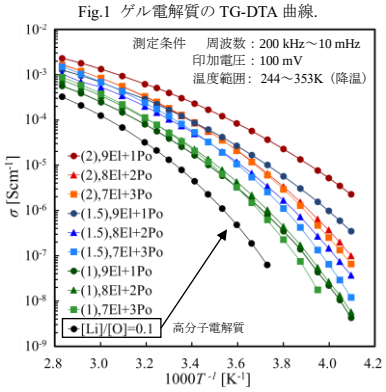



Fig.2 ゲル電解質のイオン伝導度の温度依存性.

(1) A. Nakanishi et al., *J. Phys. Chem. C*, **123**, 14229-14238 (2019)

謝辞：本研究は JST-ALCA(次世代蓄電池)の委託により実施されたものである．関係各位に深く感謝する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション2（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 10:00 ～ 11:00 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[1G05(一般講演)] 第一原理計算によるクラスター展開法とモンテカルロ法を用いた $La_{1/3}NbO_3$ の La/空孔配列の最適化

○ 子健[1]、Ward Robyn[2]、谷端 直人[1,3]、武田 はやみ[1,3]、中山 将伸[1,2,3,4] （1. 名古屋工業大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、3. 京都大学ESICB、4. 名古屋工業大学フロンティア研究院）

10:00 ～ 10:15

[1G06(一般講演)] 材料シミュレーションとベイズ最適化を用いた高 Liイオン伝導体の高効率組成最適化

○中野 高毅[1]、谷端 直人[1,3]、武田 はやみ[1,3]、中山 将伸[1,2,3]、野田 祐輔[2]、小林 亮[1,2]、竹内 一郎[1,2,4] （1. 名古屋工業大学、2. NIMS、3. 京都大学ESICB、4. 理研）

10:15 ～ 10:30

[1G07(学生講演)] 前駆体酸化物を用いたガーネット型固体電解質 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ の低温焼結

秋本 順二[1,2]、○宇佐見 舜[2,1]、石垣 範和[1]、片岡 邦光[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 東京電機大学）

10:30 ～ 10:45

[1G08(一般講演)] ガーネット型リチウムイオン導電体 LLZ-Gaの焼結性、電気化学特性におよぼす Sr置換の影響

○大森 健太[1]、田港 聡[1]、松田 泰明[2]、森 大輔[1]、武田 保雄[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学大学院、2. 大阪工業大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1G05

## 第一原理計算によるクラスター展開法とモンテカルロ法を用いた $La_{1/3}NbO_3$ の La/空孔配列の最適化

○楊子健[1]，Robyn E. Ward[2]，谷端直人[1,3]，武田はやみ[1,3]，中山将伸[1,2,3]（名古屋工業大学[1]，国立研究開発法人物質・材料研究機構[2]，京都大学[3]）

La/vacancy arrangement in $La_{1/3}NbO_3$ obtained by first-principles density functional theory calculations with cluster expansion and Monte Carlo simulation

Zijian Yang [1], Robyn E. Ward [2], Naoto Tanibata [1,3], Hayami Takeda [1,3], Masanobu Nakayama[1,2,3] (Nagoya Institute of Technology[1], National Institute for Materials Science[2],Kyoto University[3])

### １．目的

$Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ is an A-site-deficient perovskite material known to exhibit structure-dependent ionic conductivity. Compared with $La_{2/3}TiO_3$, $La_{1/3}NbO_3$ has a larger unit cell volume, a lower concentration of $La^{3+}$ ions, and a higher concentration of intrinsic vacancies. As such, it should exhibit higher Li-ion conductivity, and therefore, be a good candidate for all ceramic Li secondary batteries or fast Li-ion transport solid-state electrolyte batteries. However, experimental observations show otherwise. Information on the local atomic arrangements would facilitate the analysis of the gap between theoretical and experimental results.

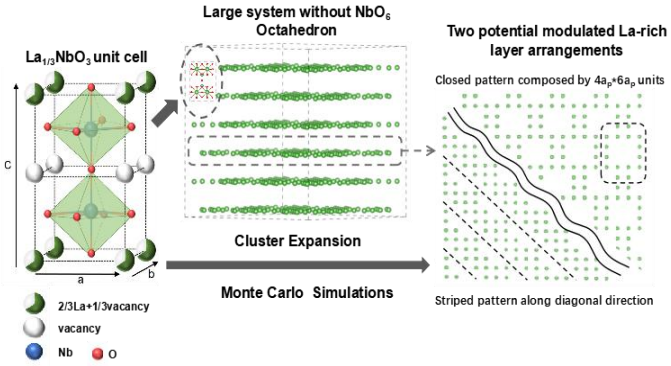



Fig.1. The representative idea of this structure and the methods used in this study, as well as a basic conclusion.

### ２．実験

Ab-initio density functional theory calculations[1] are useful for calculating the atomic arrangements and energies. However, because of cell size limitations, long-range ordering in La/Li/vacancy arrangements cannot be observed using ab-initio calculations. In this work, cluster expansion[2] and Monte Carlo simulations[3] were utilized to bridge this gap.

### ３．結果および考察

The computational results reproduce the alternate La-rich layer and La-poor layer stacking along the C-axis, consistent with the experimental data. In addition, two possible modulated structures for the La-rich layers were discovered. These should help explain the lower-than-expected ionic conductivity and the possible Li-ion migration pathways in the material. From the presented MC simulations, we conclude that the two types of low-energy structures, the closed and striped arrangements, may co-exist in the real system. The modulated structures in experimental studies are likely to be numberless nanodomains composed of these two arrangements. If the majority of the structure is a closed arrangement at room temperature, most of the Li ions will be trapped at the center of the periodic units in the closed arrangement. This could explain the lower than expected Li ion conductivity in $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$.

[1] D. De Fontaine, Solid State Phys, 47, 33-176 (1994).
[2] G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B, 54, 11169-11186 (1996)
[3] A. Van de Walle, M. Asta and G. Ceder, Calphad, 26, 539-553 (2002)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G06

## 材料シミュレーションとベイズ最適化を用いた高 Li イオン伝導体の高効率組成最適化

○中野　高毅[1], 谷端　直人[1,3], 武田　はやみ[1,3], 中山　将伸[1,2,3], 野田　祐輔[2], 小林　亮[1,2], 竹内　一郎[1,2,4]
（名工大[1]，NIMS[2]，京都大学 ESICB[3]，理研[4]）

High-efficiency composition optimization of high Li-ion conductor
using material simulation and Bayesian optimization
Koki Nakano,[1] Naoto Tanibata,[1,3] Hayami Takeda,[1,3] Masanobu Nakayama,[1,2,3] Yusuke Noda,[2] Ryo Kobayashi,[1,2] and Ichiro Takeuchi[1,2,4] (Nagoya Institute of Technology,[1] National Institute for Materials Science,[2] Unit of Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries,[3] RIKEN Center for Advanced Intelligence Project[4])

### １．目的

現在、金属 Li に対する耐性と高い Li イオン伝導性を併せ持つ材料として NASICON 型 $LiZr_2(PO_4)_3$ (LZP) 関連材料が注目されている。LZP に少量の不純物(Ca と Y)をドープすることで、Li イオン伝導性の向上が報告されているが実用化には更なる改善が必要である。[1,2] 従来の研究では、探索空間の小さい一元素置換について多く検討されてきたがコストのかかる複数置換は検討されなかった。本研究では、計算コストの小さい力場を用いて LZP に二元素置換 (Ca と Y) した構造 (LCYZP) の Li イオン伝導性を評価した。

### ２．実験

本研究では、S. Adams らによって提案された Bond Valence 力場を用いて分子動力学計算を行った。計算ソフトウェアには NAP を用いた。また、更なる材料探索の高速化を目指してベイズ最適化を行った。計算ソフトウェアには COMBO を用いた。

### ３．結果および考察

Fig. 1 には、300 K における LCYZP の Li イオン伝導度に対するヒートマップを示した。この結果から、Ca と Y を両方ドープすることで Li イオン伝導度が向上するが過剰ドープにより低下することが示唆された。Fig. 2 にランダム探索とベイズ最適化による探索を用いた場合の平均探索率を示した。Fig. 2 から、ベイズ最適化を用いた場合、169 構造のうち約 30 構造調べること最適組成を探索することができ、更なる最適組成探索の高速化が期待できる。

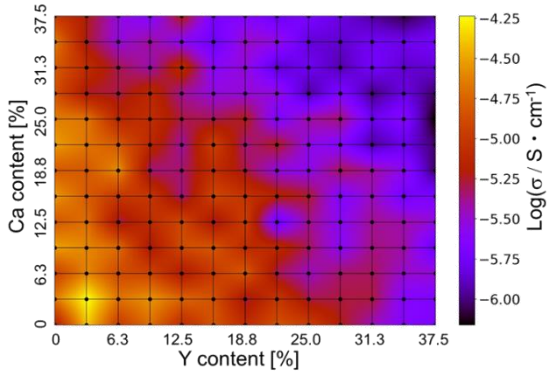



Fig. 1 Heat map of Li-ion conductivity (σ) at 300 K of LCYZP

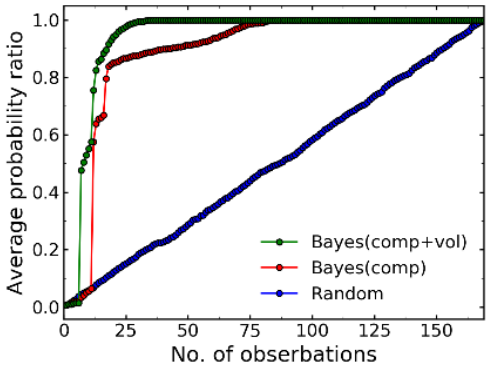



Fig. 2 Comparison of correct answer rate between random search and Bayesian optimization search.

(1) Y. Li, M. Liu, K. Liu and C.-A. Wang, *J. Power Sources*, 2013, **240**, 50–53.
(2) H. Xie, Y. Li and J. B. Goodenough, *RSC Adv.*, 2011, **1**, 1728.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G07

## 前駆体酸化物を用いたガーネット型固体電解質 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ の低温焼結

○宇佐見 舜[1,2]・石垣 範和[1]・片岡 邦光[1]・秋本 順二[1,2]（産総研[1]，東京電機大[2]）

Fabrication and characterization of low temperature sintered bodies of garnet-type $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ using the precursor oxide as a starting material

Shun Usami,[1,2] Norikazu Ishigaki,[1] Kunimitsu Kataoka,[1] Junji Akimoto[1,2]
(AIST[1], Tokyo Denki Univ.[2])

### １．目的

立方晶系ガーネット型リチウムイオン伝導体 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ は室温で高いリチウムイオン伝導性を有するため、全固体電池の固体電解質として期待されている。我々のグループでは、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ の Zr 席に Ta を置換した系について化学組成と結晶構造の相関を調べ、$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ が最も高いイオン伝導性を示すことを明らかにしてきた [1,2]。しかしながら、通常の固相法による合成では、$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ は 1000℃以上の高温焼成が必要であること、かつ難焼結性であることが問題であった。我々は、最近、錯体重合法によって作製された前駆体酸化物を用いることで、本材料が 600℃以下の低温で合成できることを報告した [3,4]。本研究では、400℃の低温焼結により $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ の焼結体を作製し、組織の形態観察、導電特性評価を行ったので報告する。

### ２．実験

前駆体酸化物 $La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{8.75}$ は、既報と同様に錯体重合法にて合成を行った。次に、前駆体と酸化リチウムまたは過酸化リチウムを目的の化学組成比となるように秤量した後に、遊星型ボールミルにて粉砕混合し、最高温度 400～900℃で焼成を行うことで、$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ 粉末を得た。その後、高温熱プレス機を用いて、最高温度 400℃において一定時間加熱することにより焼結体作製を行った。得られた粉末および焼結体について、相の同定は XRD 測定にて行った。また、焼結体の断面形態観察・組成分析は SEM-EDS により行った。焼結体の導電率は、交流インピーダンス法にて評価した。

### ３．結果および考察

XRD 測定の結果、$Li_2O$ の仕込み量が 110 %の試料においてはガーネット型 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ の単一相が得られることが確認された。一方、より過剰量の多い試料においては $Li_2CO_3$ の残存が認められた。400℃焼結で作製した焼結体は、粉末試料の合成温度が低い試料ほど、相対密度が向上することが明らかとなった。これは、合成温度が低いことで、粉末の粒子サイズが微粒子化したためと考えられる。また、焼結体の破断面の SEM 観察の結果、明瞭な粒成長は観測されず、微粒子で構成された緻密焼結体であることが明らかとなった(Fig. 1)。また、焼結体の室温における全導電率も、粉末試料の合成温度の低下に伴い、向上することが確認された。

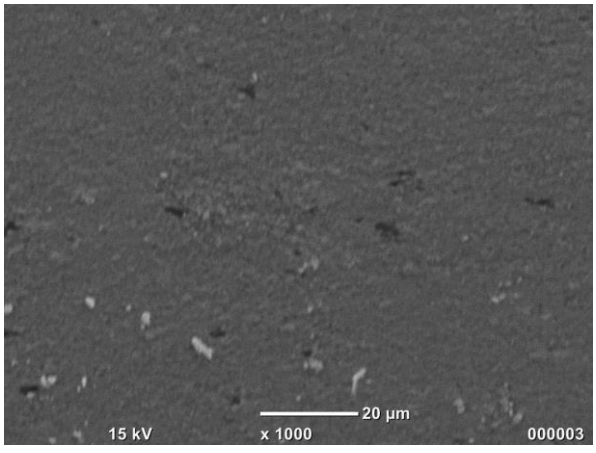



Fig. 1. Cross-sectional SEM image of sintered $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ pellet.

【謝辞】本研究は、JST 先端的低炭素化技術開発 次世代蓄電池(ALCA-SPRING)の助成を受けて実施した成果である。

(1) N. Hamao *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124** (2016) 678-683.
(2) K. Kataoka *et al.*, *ChemElectroChem*, **5** (2018) 2551-2557.
(3) 浜尾尚樹ら、電気化学会第 85 回大会講演要旨集, 1D08 (2018).
(4) 秋本順二ら、第 60 回電池討論会講演要旨集, 3G04 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G08

## ガーネット型リチウムイオン導電体 LLZ-Ga の 焼結性，電気化学特性におよぼす Sr 置換の影響

○大森健太[1]，森　大輔[1]，松田泰明[2]，田港　聡[1]，武田保雄[1]，今西誠之[1]（三重大[1]，大阪工大[2]）

Sr-substitution effect for sinterability and electrochemical performances of Garnet like lithium ion conductor LLZ-Ga
Kenta Ohmori,[1] Daisuke Mori,[1] Yasuaki Matsuda,[2] Sou Taminato,[1] Yasuo Takeda,[1] and Nobuyuki Imanishi[1]
(Mie Univ.,[1] Osaka Inst. Tech[2])

### 1．目的

ガーネット型リチウムイオン導電体 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)は高いリチウムイオン導電性と金属リチウムに対する安定性を有しているため，全固体リチウムイオン電池に用いる固体電解質として注目されている [1]．LLZ は $Li^+$を元素置換することで，室温で立方晶が安定となる．$Li^+$を $Ga^{3+}$で置換した $Li_{6.25}Ga_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$(LLZ-Ga)は $Al^{3+}$で置換したものと比べ，比較的低温で焼結が可能で，より高いリチウムイオン導電性を有している [2]．LLZ-Ga のイオン導電性の向上のため，$La^{3+}$を $Sr^{2+}$に置換した $Li_{6.25+x}Ga_{0.25}La_{3-x}Sr_xZr_2O_{12}$(LLZ-Sr)を合成した結果，$x$ = 0-0.2 の試料では $10^{-4}$ S cm$^{-1}$ 以上，$x$ = 0.3, 0.5 の試料では約 $10^{-6}$ S cm$^{-1}$ のイオン導電率を示した．特に $x$ = 0.1 のときは粒界抵抗が小さいため，25 ºC で $1.3\times10^{-3}$ S cm$^{-1}$ と高いイオン導電率を示した [3]．そこで，本研究ではイオン導電率の向上の要因を明らかにするため，$x$ = 0, 0.1 の試料を合成し，Sr 置換と焼結性の関係を調べた．また，金属リチウムに対する安定性の評価を行った．

### 2．実験

試料合成は固相法で行った．所定のモル比の $Li_2CO_3$, $Ga_2O_3$, $La(OH)_3$, $Sr(NO_3)_2$, $ZrO_2$ を秤量し，ヘキサン溶媒中でボールミルにより粉砕混合した．得られた試料粉末を 800 ºC で 12 h 仮焼した．仮焼後の試料を再びボールミルで粉砕混合後，ペレット成型し，800-1000 ºC で 12 h 本焼して目的物質を得た．リチウム揮発による組成ずれを抑制するために $Li_2CO_3$ は 5%過剰に加えた．仮焼，本焼ともに，$Al^{3+}$の混入を防ぐために $Al_2O_3$ ルツボの内に金箔を敷いて行った．得られた試料について，XRD 測定による相同定，SEM 観察による焼結性の評価を行った．また，金属リチウムに対する安定性の評価は，Li 対称セルを用いて行った．

### 3．結果および考察

Fig. 1.に 800-1000 ºC で焼成した LLZ-Ga ($x$ = 0) と LLZ-Sr ($x$ = 0.1) の XRD パターンを示す. LLZ-Ga, LLZ-Sr ともに立方晶ガーネット相が生成することが分かった．Fig. 2.に相対密度の温度依存性を示す．LLZ-Ga では 950 ºC で相対密度が向上し始める一方で，LLZ-Sr では 900 ºC で相対密度が向上し始めることが分かった．また，SEM 観察の結果，1000 ºC で焼成した LLZ-Sr は LLZ-Ga に比べて，粒成長および焼結が進行していることが分かった．以上の結果より，Sr 置換によって焼結性が向上することが明らかになった．焼結性の向上が高いイオン導電率に繋がったと考えられる．Fig. 3.に Li 対称セルの連続充放電曲線を示す．Sr 置換により過電圧が減少し，かつ，より高い電流密度で充放電可能なことが分かった．また，Li 対称セルの交流インピーダンス測定において，1.5 ヵ月の間，インピーダンスの増加が見られなかった．これらの結果より，LLZ-Sr は金属リチウムに対して安定であることが分かった．

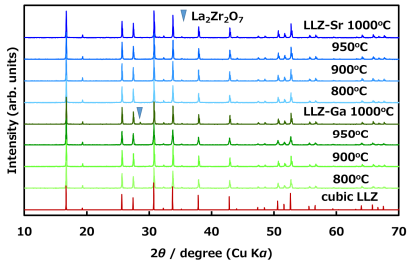



Fig. 1. XRD pattern for LLZ-Ga and LLZ-Sr

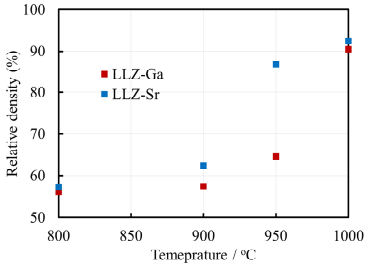



Fig. 2. Relative density for LLZ-Ga and LLZ-Sr

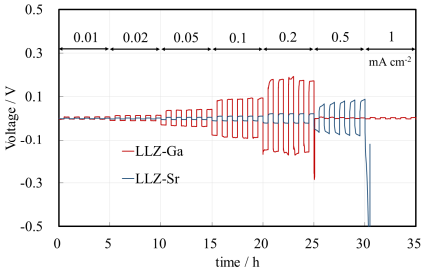



Fig. 3. Voltage-time profile of Li symmetrical cell

(1) R. Murugan et al., *Angew. Chem. Int. Ed*, **46**, 7778 (2007). (2) Y. Matsuda et al., *Solid State Ionics*, **311**, 69 (2017).
(3) D. Mori et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A5168 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

## セッション3（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 11:00 ～ 12:00 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[1G09(一般講演)] Room Temperature Synthesis of Anti-Perovskite Structured $Li^+$-conductive Solid Electrolyte

○スグ゛マール マノジ゛ユ クリシナ[1]、浦部 晃太[1]、山本 貴之[1]、本山 宗主[1]、入山 恭寿[1]（1. 名古屋大学）

11:00 ～ 11:15

[1G10(一般講演)] リチウムイオン伝導体 $LiTa_2PO_8$の合成と結晶構造・物性

○石垣 範和[1]、片岡 邦光[1]、森川 大輔[2]、寺内 正巳[2]、早水 紀久子[3]、秋本 順二[1]（1. 産業技術総合研究所、2. 東北大学多元物質科学研究所、3. 筑波大学）

11:15 ～ 11:30

[1G11(学生講演)] ガーネット型リチウムイオン伝導性酸化物の単結晶育成と評価

○穐山 直也[1,2]、石田 直哉[2]、井手本 康[2]、片岡 邦光[1]、秋本 順二[1]（1. 産業技術総合研究所(AIST)、2. 東京理科大学）

11:30 ～ 11:45

[1G12(一般講演)] LiPONガラス電解質上における Liの析出溶解反応に及ぼす温度の影響

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

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1G09

## Room Temperature Synthesis of Anti-Perovskite Structured Li$^+$-conductive Solid Electrolyte

○スグマール マノジュ クリシュナ [1]，浦部 晃太 [1]，山本 貴之 [1]，本山 宗主 [1]，入山 恭寿（名古屋大 [1]）

Room Temperature Synthesis of Anti-Perovskite Structured Li$^+$-conductive Solid Electrolyte
Manoj Krishna Sugumar,[1] Kota Urabe,[1] Takayuki Yamamoto,[1] Munekazu Motoyama,[1] and Yasutoshi Iriyama[1]
(Nagoya Univ.[1])

### 1. Introduction

All-solid-state lithium batteries have been attracted much attention as the next-generation batteries with high energy density, high safety and long life. Sulfide-based solid electrolytes are promising candidates due to their high ionic conductivity and soft nature, but it is concerned that toxic gases can be generated when they are exposed to moisture. Oxide-based solid electrolytes, on the other hand, has lower ionic conductivity than sulfide-based ones and are hard although they have high chemical stability. Recently, cubic-phase lithium-rich anti-perovskite (LiRAP: $Li_{3-x}OH_xX$ (X = Cl, Br), including $x$ = 0) compounds have several advantages to overcome those problems, that is, they are soft, stable against Li metal, and potentially high Li$^+$ conductive materials.[1] In this work, we investigate a facile synthetic route of LiRAP using mechanochemical technique at room temperature.

### 2. Experimental

$Li_2OHBr$ was synthesized by mechanochemical method using LiBr and LiOH as starting materials. Stoichiometric amount of the starting materials was put into a zirconia pot with zirconia balls and milled under dry Ar atmosphere. Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements of the resultant powder were conducted at BL5S2 of AichiSR with a synchrotron radiation of λ = 1.033 Å. Li/$Li_2OHBr$/Li symmetrical cell was prepared to investigate ionic conductivity and test the stability of $Li_2OHBr$ for lithium plating/stripping reactions.

### 3. Results and Discussion

The PXRD pattern of synthesized sample well agreed with $Li_2OHBr$ and no impurities were observed as shown in Figure 1(a). Figure 1(b) shows the Nyquist plots of Li/$Li_2OHBr$/Li symmetrical cell measured at 25 ˚C. One semicircular arc was observed and the spectrum settled on the real axis at lower frequency region, and Li/$Li_2HOBr$ interfacial resistance was not observed. Assuming that this one semicircular arc originates from ionic conductivity, the value was estimated to be $1.1 \times 10^{-6}$ S cm$^{-1}$. Lithium plating/stripping reactions were repeated using this cell at 25 ˚C with a current density of 5 μA cm$^{-2}$ as shown in Figure 1(c). Over voltage during the Li plating-stripping reactions maintain ca. 0.5 V, which corresponds to dc cell resistivity in a unit area of 83 kΩ cm$^2$, which was almost consistent. This indicates that the carrier species of this sample is Li$^+$. Also, as shown in Figure 1(c) plating/stripping reactions were repeated for 100 cycles. Stability of $Li_2OHBr$ against Li was also confirmed by ionic conductivity after cycling ($1.0 \times 10^{-6}$ S cm$^{-1}$) which was almost same as before cycling (Figure 1(b)).

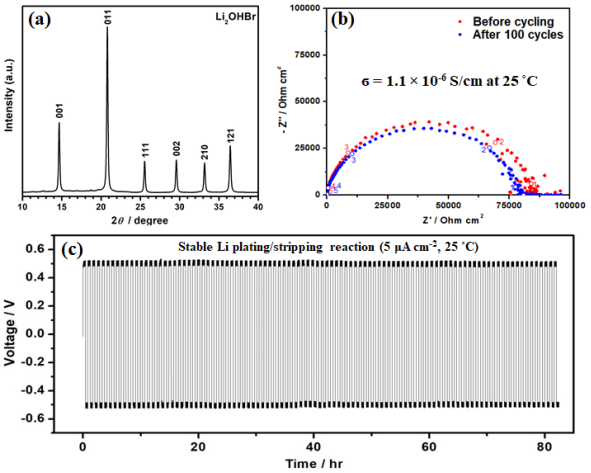



**Figure 1.** (a) PXRD pattern of the synthesized $Li_2OHBr$. (b) Nyquist plots of Li/$Li_2OHBr$/Li symmetrical cell measured at 25 ˚C before (red) and after (blue) 100 cycles of Li plating/stripping reactions. (c) Li plating/stripping cycles at a current density of 5 μA cm$^{-2}$ for 100 cycles.

**Acknowledgement:** This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP18K14318 and in part JP19H05813 (Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas “Interface IONICS”). One of the authors Manoj Krishna Sugumar thankfully acknowledges the financial assistance from Yoshida Scholarship Foundation.

(1) Y. Zhao and L. L. Daemen, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15042 (2012).
(2) M. K. Sugumar, T. Yamamoto, M. Motoyama, and Y. Iriyama, *revised*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G10

## リチウムイオン伝導体 $LiTa_2PO_8$ の合成と結晶構造・物性

○石垣　範和[1]，片岡　邦光[1]，森川　大輔[2]，　寺内　正巳[2]，早水　紀久子[3]，　秋本　順二[1]
（産総研[1]，東北大[2]，筑波大[3]）

Synthesis, crystal structure and physical properties of lithium ion conductor $LiTa_2PO_8$

Norikazu Ishigaki,[1] Kunimitsu Kataoka,[1] Daisuke Morikawa,[2] Masami Terauchi,[2] Kikuko Hayamizu,[3] Junji Akimoto[1]
(AIST[1], Tohoku Univ.[2], Univ. of Tsukuba[3])

### １．目的

近年、全固体電池はエネルギー密度と安全性が高いため注目が集まっており、バッテリーの性能を大きく左右する固体電解質の研究が盛んに行われている。これまでに、ガーネット型 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$（LLZO）をはじめとして、NASICON 型、LISICON 型、ペロブスカイト型およびガラス状固体電解質材料など、良好なリチウムイオン伝導性を示す様々な無機固体電解質の材料開発が行われている。最近、$LiTa_2PO_8$ は 25 ℃で 2.5 × $10^{-4}$ S $cm^{-1}$ の高いイオン全導電率を有する新しいイオン伝導性酸化物として報告された[1)]。その結晶構造は、$TaO_6$ 八面体と $PO_4$ 四面体によって骨格構造が形成され、ガーネット型構造と類似した３次元的なリチウム伝導経路が構築されていることが明らかとなっている。今回、結晶構造の詳細について、電子回折データによって確認すると共に、リチウムイオン伝導性について、電気化学測定と $^7$Li PGSE - NMR 測定を併用することによって明らかにしたので報告する。

### ２．実験

$LiTa_2PO_8$ は固相反応法を用いて合成した。出発原料としては $Li_2CO_3$、$Ta_2O_5$、$(NH_4)H_2PO_4$ を用い、Li : Ta : P = 1 : 2 : 1 となるように秤量・混合し、焼成温度は文献を参考にした[1)]。合成したサンプルの評価には、Cu Kα 線 (出力：40 kV, 200 mA)を使用した粉末 X 線回折装置(Rigaku 製 RINT2550V)を用い、リートベルト法による粉末 X 線構造解析を行った。化学組成は ICP-OES 分析(Agilent720-ES)にて調べた。その後、電子回折データを用いて、結晶系、空間群の妥当性を確認した。リチウムイオン伝導度の温度依存性と活性化エネルギーについては、交流インピーダンス法(Solartron1260)と $^7$Li-PGSE NMR 法を用いて調べた。

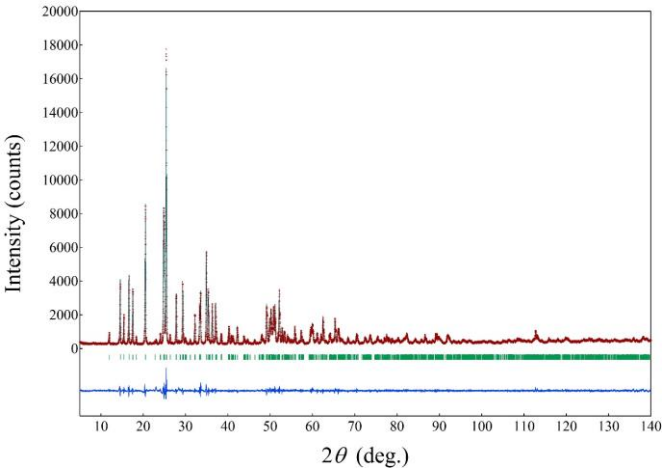



Fig.1 合成した $LiTa_2PO_8$ の XRD 測定とリートベルト解析の結果

### 3.結果および考察

電子回折測定の結果、LiTa2P08 は既報のとおり、単斜晶系、空間群 C2/c であることが確認された。Fig. 1 に文献 1) の構造モデルに基づいてリートベルト解析を行ったフィッティング結果を示す。

作製したサンプルの回析パターンとフィッティング結果は Rwp = 6.68 %、Rp = 5.00 %、GOF = 1.56 %と良好な結果を示し、格子定数は a = 9.7106 Å、b = 11.5331 Å、c = 10.7050 Å、および β = 90.059 °であった。この結果は先行研究[(1)]の報告とよく一致していた。そして、$^7$Li PGSE - NMR 測定と交流インピーダンス法により活性化エネルギーそれぞれ算出すると、0.51 eV と 0.52 eV と２つの結果は一致した。

### 謝辞

本研究は、JST-ALCA SPRING の一環として行われた。関係各位に深く感謝致します。

### 参考論文

(1) J. Kim, J. Kim, M. Avdeev, H. Yun, S.-J. Kim, J. Mater. Chem. A., 6, 2248-22482 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G11

## ガーネット型リチウムイオン伝導性酸化物の単結晶育成と評価

○穐山　直也[1,2]，石田　直哉[2]，井手本　康[2]，片岡　邦光[1]，秋本　順二[1]
（産総研[1]，東理大[2]）

Single crystal growth and characterization of garnet-type lithium ion conducting oxides
Naoya Akiyama[1,2] , Naoya Ishida[2] , Yasushi Idemoto[2] , Kunimitsu Kataoka[1] , Junji Akimoto[1]
(AIST [1], Tokyo Univ. of Science[2])

### １．目的

高いリチウムイオン伝導性を有するガーネット型 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ は、全固体リチウムイオン二次電池の酸化物系固体電解質材料として期待されている。本材料の Li 席の一部に Ga を置換した $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ 系において、x=0.25 の組成で最も高い導電率($\sigma = 1.46 \times 10^{-3}$ S cm$^{-1}$)となることが報告されている [1)]。最近、浮遊帯域溶融法（FZ 法）により、ガーネット型 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ の大型単結晶が育成できること、および単結晶試料を用いた結晶構造解析と物性評価が報告されている [2)]。さらに、最近、我々は $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ 系の x = 0.246 における大型単結晶育成に成功し、単結晶を用いた結晶構造と物性の詳細について報告してきた [3)]。本研究では、結晶育成条件を再検討することで、より良質の結晶を育成し、同様の方法で育成された $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ 単結晶 [4)]と電気化学的特性の比較を行うことを目的とした。

### ２．実験

はじめに $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ 焼結体を作製した。出発原料である $Li_2CO_3$、$La_2O_3$、$ZrO_2$、及び $Ga_2O_3$ を混合し、1123 K、4h 仮焼した後、遊星型ボールミルを用いて湿式混合、粉砕を行った。乾燥後に静水圧プレス装置を用いて棒状に成型し、最高温度 1223 K から 1423 K で 3.5h 本焼成を行い、焼結体試料を得た。高温焼成時の揮発を考慮して、$Li_2CO_3$ 量は定比より過剰とした。Ga 量は仕込み組成で x = 0.4 について検討した。この焼結体試料を原料棒として、四楕円型単結晶育成装置を使用して、育成速度 11 mm h$^{-1}$、乾燥空気雰囲気で、FZ 法による単結晶育成を行った。得られた単結晶試料について、EPMA を用いて組成分析を行うと共に、単結晶 X 線回折測定を行い、空間群の決定、強度データの収集を行い、単結晶 X 線構造解析を行った。さらに、単結晶試料を用いて、交流インピーダンス法により、253 K から 323 K の温度範囲で導電率測定、電子伝導率の寄与を調べるため、Au ブロッキング電極による直流分極試験、白金とリチウムを電極に用いて、−0.5 V から 6 V の範囲で掃引速度 0.5 mV s$^{-1}$ において、サイクリックボルタンメトリーによる電位窓測定を行った。

### ３．結果および考察

$Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ について、FZ 炉内の雰囲気、育成速度などを再検討した結果、前回の報告 [4)]よりも着色が抑制された結晶の育成に成功した。育成した結晶の写真を Fig. 1 に示す。また、ブロッキング電極を用いた直流分極試験から、電子伝導度は、$\sigma_e = 5.8 \times 10^{-8}$ S cm$^{-1}$ であることが明らかとなり、この値は $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ 焼結体(x = 0.25)について報告されている値($\sigma_e = 5.4 \times 10^{-8}$ S cm$^{-1}$)[1)]とほぼ同等であり、$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ 単結晶の値($\sigma_e = 1.1 \times 10^{-7}$ S cm$^{-1}$)[4)]より小さい値であった。さらに、サイクリックボルタンメトリーによる電位窓測定の結果、0 V (vs. Li/Li$^+$)付近のリチウム溶解析出反応以外のピークは観測されなかった。

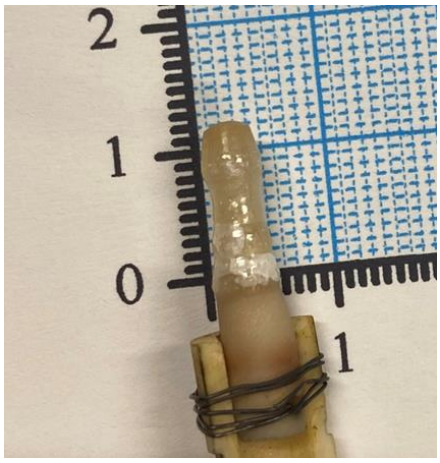



Fig. 1. As-grown $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ single crystal.

(1) J.-F. Wu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (2017) 1542-1552.
(2) K. Kataoka *et al.*, *Scientific Reports*, **8** (2018) 9965.
(3) N. Akiyama *et al*. PACRIM13 abstract, 29-P-S20-15(2019).
(4) K, Kataoka, J. Akimoto, *ChemElectroChem* **5**, (2018) 2551-2557.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G12

## LiPON ガラス電解質上における Li の析出溶解反応に及ぼす温度の影響

○本山宗主 [1]，廣田正陽 [1]，山本貴之，入山恭寿（名古屋大 [1]）

Temperature Effects on Li Plating/Stripping Reactions on LiPON Glass Electrolyte
Munekazu Motoyama,[1] Masaharu Hirota,[1] Takayuki Yamamoto,[1] and Yasutoshi Iriyama[1] (Nagoya Univ.[1])

### １．目的

全固体 Li 電池や Li 硫黄電池など，Li 金属を負極に用いる革新型蓄電池の開発が活発化している．セパレータとしても機能する無機固体電解質を用いれば正極方向への Li の結晶成長を抑制でき，Li 金属負極の実用化が可能となる．しかし，固体電解質表面での Li の析出溶解反応に関する研究例は少なく，固固界面で起こる結晶成長を記述する理論は十分に整備されていない．我々は，これまですでに Cu/LiPON 界面（LiPON：リン酸リチウムオキシナイトライドガラス電解質）での Li の核生成に必要な過電圧（$\eta_{nc}$）には，Cu 集電膜を変形させる機械的な仕事が含まれることを実験と理論の比較から明らかにしてきた [1]．本研究では，Cu/LiPON 界面における Li の核生成エネルギー（$\Delta G_{nc}$）の測定を目的とし，温度可変の走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて Li の析出溶解反応を *in-situ* 観察した．

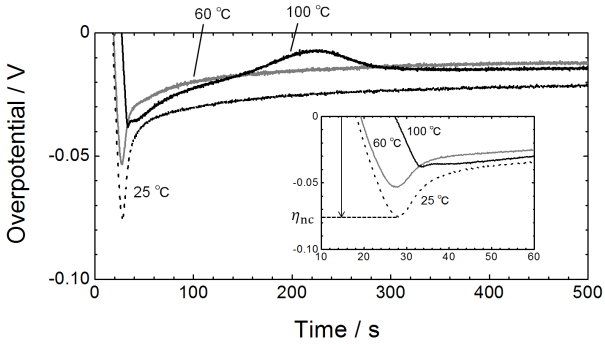



**Fig. 1.** Overpotential transients during Li plating at Cu/LiPON interfaces at 100 μA cm$^{-2}$ (25, 60, and 100 °C).

### ２．実験

鏡面研磨された厚み 150 μm の $Li^+$伝導性ガラスセラミックシート［$Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$（LATP）］（株式会社オハラ）の両面に，RF マグネトロンスパッタリング法を用いて厚み 3〜4 μm の LiPON 層を成膜した．その後，一方の LiPON 表面に集電膜として Cu 膜（厚み 30 nm, 直径 5.0 mm），反対側の LiPON 表面に対極として Li 膜（厚み 2〜3 μm，直径 9.0 mm）をそれぞれ RF マグネトロンスパッタリング法，真空蒸着法を用いて成膜した．作製した Cu/LiPON/LATP/LiPON/Li セルを大気非暴露のまま SEM 内へ導入し，所定の温度（25〜100 °C）で Li の析出溶解を行なった．電気化学測定中，Cu 集電膜表面を *in-situ* SEM 観察した．固体電解質の抵抗は，交流インピーダンス法を用いて測定した．

### ３．結果および考察

Fig. 1 に 25, 60, 100 °C の温度で，100 μA cm$^{-2}$ の電流密度を用い Li を析出させたときの過電圧の時間変化を示す．過電圧の値は，測定電圧から固体電解質のオーム損失を差し引くことで算出した．いずれの温度条件下でも測定開始後，即座に析出過電圧が増大し，Li の核生成に起因するピーク（$\eta_{nc}$）が認められた．また，高温になるにつれ $\eta_{nc}$ の絶対値は減少する傾向を示した．また，*in-situ* SEM 観察の結果，$\eta_{nc}$ のピークが現れた直後から，集電膜表面には，Cu/LiPON 界面での Li の核生成を意味する微小な起伏が多数観察された．また，測定した Li の核生成速度（$J$）をアレニウスプロットし，その傾きから Li の $\Delta G_{nc}$ を算出した．その結果，$\eta_{nc}$ の増大にともない，$\Delta G_{nc}$ が減少することがわかった．古典的核生成理論では，$\eta_{nc}$ が大きいほど $\Delta G_{nc}$ と臨界核半径は小さくなる．したがって，固固界面で起こる Li の核生成の $\eta_{nc}$ と $\Delta G_{nc}$ の関係は，古典的核生成理論の範囲で解釈できることがわかった．また，Cu/LiPON 界面の $\Delta G_{nc}$ は，0.3〜0.6 eV の値を示した．この値は，先行研究で報告されている水溶液系での Cu や Ag の $\Delta G_{nc}$ の値（0.05〜0.3 eV）に比べ数倍程度大きい [2]．当日は，温度の上昇とともに $\eta_{nc}$ が減少し，高温ほど核生成した Li がより沿面方向に成長するメカニズムについても考察する．

**謝辞**：本研究は，JSPS 科研費 17H04894 若手研究（A），19H05813 新学術領域研究「蓄電固体界面科学」の助成を受けて行なったものです．関係各位にお礼申し上げます．

(1) M. Motoyama, M. Ejiri, and Y. Iriyama, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A7067 (2015).
(2) A. Milchev, *Comtemp. Phys.,* **32,** 321 (1991); A. Milchev and S. Stoyanov, *J. Electroanal. Chem.,* **72,** 33 (1976).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション4（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 13:00 ～ 14:00 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[1G13(一般講演)] 金属リチウム/ガーネット型固体電解質界面挙動の電気化学インピーダンス解析

○松田 翔一[1] （1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構）

13:00 ～　13:15

[1G14(学生講演)] $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$複合電解質を用いた全固体電池の作製

○福田 航平[1]、程 建鋒[1]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京）

13:15 ～　13:30

[1G15(一般講演)] 放射光による $Li_2CoP_2O_7$を用いた焼結型全固体電池の電極動作解析

○山本 智妃呂[1]、土井 修一[2]、中西 正典[1]、小林 正一[1]、稲垣 正幸[1]、後藤 裕二[1]、加藤 充次[1]、山本 慶太[1]、加藤 彰彦[1]、片岡 祐治[2] （1. FDK株式会社、2. 株式会社富士通研究所）

13:30 ～　13:45

[1G16(学生講演)] $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$エピタキシャル薄膜モデル電極を利用した全固体Li電池における固体電解質/電極界面研究

○枝村 紅依[1]、今関 大輔[1]、西尾 和記[1]、清水 亮太[1,2]、一杉 太郎[1] （1. 東工大物質理工、2. JSTさきがけ）

13:45 ～　14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1G13

## 金属リチウム/ガーネット型固体電解質界面挙動の電気化学インピーダンス解析

○松田翔一（物質・材料研究機構）

Electrochemical Impedance Analysis of Interfacial Property of Lithium-Metal / Garnet-Type Solid State Electrolyte
Shoichi Matsuda (National Institute for Material Science)

### １．目的

ガーネット型のリチウムイオン導電体である $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)は、$10^{-4}$ S/cm 程度と比較的高い伝導度を示し、かつ、Li 金属に対して高い化学的安定性を有することから [1,2]、固体電解質を搭載した Li 金属二次電池の実現に向けて有望な材料であるといえる。しかしながら、Li/LLZ 界面は非常に高い抵抗を有し、実用的な電池条件（> 1.0 mA/cm$^2$, > 3.0 mAh/cm$^2$）で安定なリチウムの溶解析出反応を進行することは困難であるのが現状である。本研究では、3 電極セルを用いた電気化学インピーダンス測定を用いて、Li 析出溶解反応中における Li/LLZ 界面挙動の追跡を試みた。

### ２．実験

LLZ は固相法により合成し [3]、圧粉成形により φ12 mm、0.8 mm 厚みのペレットを作成した。LLZ 表面を研磨紙で処理した後、表面に Au をスパッタした上で、金属リチウム箔(0.1 mm 厚み)を張り付け、Li/LLZ/Li 対称セルを作成した。作成したセルは 100 度で 4 時間熱処理し、50 度にて電気化学測定を実施した。Li 溶解析出反応試験では、電流密度が 3 サイクル毎に高くなる設定で行った。インピーダンス測定を 10min 毎に行い、得られた Nyquist plot に対して、等価回路によるフィッテイングを行うことで界面抵抗($R_{int}$)を算出した。

### ３．結果および考察

Li/LLZ/Li 対称セルにおける、Li 溶解析出反応における作用極電位の時間変化の様子を右図に示す。電流密度の上昇に伴って、過電圧の上昇がみられる。特に、溶解反応時において高い過電圧が生じている。次に、$R_{int}$ の時間変化の様子を右図に示す。Li 溶解時において $R_{int}$ が増大し、Li 析出時には $R_{int}$ が減少している。これは、Li 溶解時に Li/LLZ 界面に空隙が生成することに伴う反応面積変化に由来する現象である [3,4]。特に、高い電流密度で Li 溶解反応をした場合には、溶解時に形成された空隙が Li 析出反応後も埋まらずに、界面に空隙が蓄積していくことで、反応サイトとして機能する界面の反応面積が低下する。そのため、一部の界面への電流集中が引き起こされ、リチウム短絡が誘起されるものと推測される。以上の結果は、金属リチウム/ガーネット型固体電解質界面における抵抗低減に対しては、特に Li 溶解中の固々界面における空隙形成を抑制する方策が重要であることを意味するものである。当日は、長期サイクル測定の結果や、拘束圧力を変化させた場合の結果についても、併せて報告する。

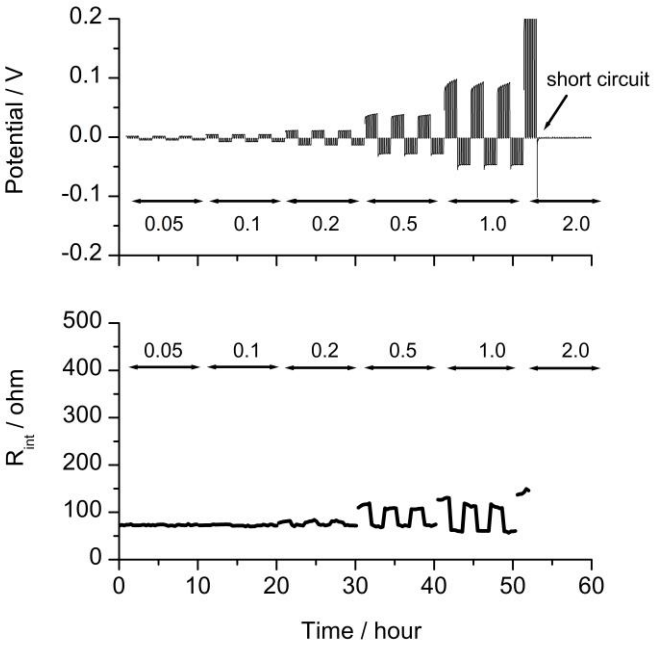



Figure: Li/LLZ/Li 対称セルでの Li 溶解析出反応における作用極電位、および、界面抵抗の時間変化

(1) H. R. Murugan, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46,** 7778, 2007. (2) N. J. Taylor, et al. *J. Power Sources*, **396,** 314, 2018. (3) H. Koshikawa, et al. *J. Power Sources*, **376,** 147, 2018. (4) H. Koshikawa, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **835,** 143, 2019

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G14

## $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ 複合電解質を用いた全固体電池の作製

○福田航平，程 建鋒，金村 聖志（首都大学東京）

Fabrication of all-solid-state battery using $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ composite electrolyte

Kohei Fukuda, Eric Jianfeng Cheng, and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan University)

１．目的

近年のリチウム二次電池の大型化、多様化に伴い高エネルギー密度化と同時に安全性の確保が電池に求められている。現在リチウムイオン電池には可燃性の液体電解質が用いられているため、発火や爆発の危険性がある。そのため、不燃性の固体電解質を用いた全固体電池が着目されている。しかし、固体電解質は流動性がないため電極との反応界面の形成が難しいことが難点として挙げられる。本研究では、この課題を解決するため、固体電解質 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ に Al をドープした Al-LLZ($Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$)を、ポリマー材料、イオン液体と組み合わせることで柔軟性に優れた複合電解質膜を作製し全固体電池へ適用するため、それらの特性を詳しく評価した。

２．実験

粒子径約 10 μm の Al-LLZ、エラストマー樹脂を界面活性剤と 97:3 で混ぜたバインダー、トルエンの 3 つの物質を、重量比を変えてミキサーで混合した。得られたスラリーを、ギャップを 500 μm に設定したドクターブレードを用いて、剥離剤がコーティングされている PET フィルムに塗工し、グリーンシートを得た。このグリーンシートを 100 MPa で 5 分間静水圧プレスをして圧縮し、そこへ lithium bis(fluorosulfonyl) imide(LiFSI)と tetraglyme(G4) を 1:1 のモル比で混合した電解液を 1 晩真空含浸させて複合電解質膜を作製した。作製した複合電解質膜を 30 ºC から 90 ºC まで温度を変えて交流インピーダンス測定を行い、複合電解質膜内のイオン伝導性を評価した。また、作製したそれぞれの複合電解質膜を用いてリチウム溶解析出試験を行った。その他の電気化学特性評価も行った。

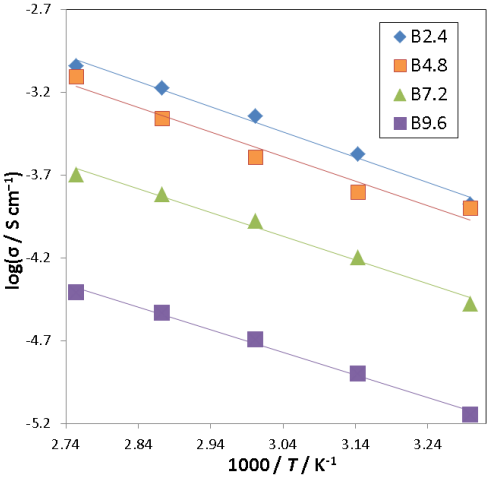



Fig. 1　Arrhenius plot of each samples.

３．結果および考察

各複合電解質膜のイオン伝導性を Fig.1 に示す。複合電解質膜内のバインダー含有量が少ないものほどイオン伝導性が高くなった。各複合電解質膜の活性化エネルギーの値はほぼ同等の値となった。これは、複合電解質膜内のイオン伝導度に差は生じるが、イオン伝導メカニズムはすべてのコンポジット膜で同じであることを示している。

複合電解質膜を用いたリチウム金属の溶解析出試験の結果を Fig. 2 に示す。伝導率に比例して、バインダー含有量が少ない複合電解質膜ほど安定したリチウムイオン伝導性を示した。バインダー含有量が多い複合電解質膜の場合には電圧が不安定なった。また、過電圧が上昇し試験が継続できなくなる場合もあった。種々の実験から、バインダー含有量が少ない複合電解質膜の方が、より優れた電気化学特性を示すことが分かった。

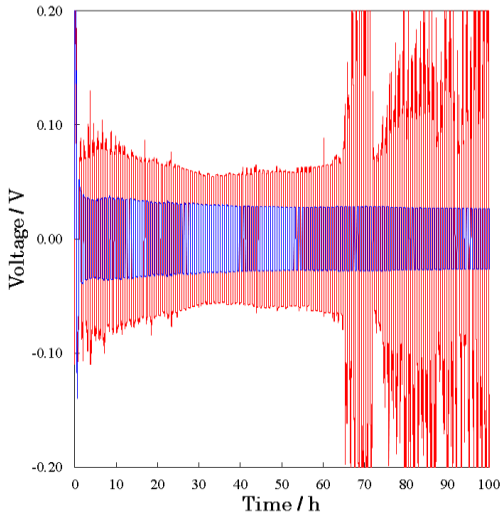



Fig. 2　Voltage changes during Li dissolution / deposition with each composite electrolyte sheets. (B2.4 g & B4.8 g)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G15

## 放射光による $Li_2CoP_2O_7$ を用いた焼結型全固体電池の電極動作解析

○山本 智妃呂[1]，土井 修一[2]，中西 正典[1]，小林 正一[1]、稲垣 正幸[1]、後藤 裕二[1]、加藤 充次[1]、
山本 慶太[1]、加藤 彰彦[1]、片岡 祐治[2]（FDK(株)[1]，(株)富士通研究所[2]）

Electrode operation analysis of sintered all-solid-state battery using $Li_2CoP_2O_7$ by synchrotron radiation
Chihiro Yamamoto,[1] Shuichi Doi,[2] Masanori Nakanishi,[1] Masakazu Kobayashi,[1] Masayuki Inagaki,[1] Yuji Goto,[1]
Juji Kato,[1] Keita Yamamoto,[1] Akihiko Kato,[1] and Yuji Kataoka,[2]
(FDK Corporation[1], FUJITSU LABORATORIES LTD.[2])

### 1．目的

近年、全固体電池はエネルギー密度や安全性が高いことから注目を集めている。当社では 5V（$Li/Li^+$電位）で動作する正極活物質として $Li_2CoP_2O_7$（以下 LCPO）を見出し、積層型全固体電池での動作を報告してきた[(1),(2)]。本研究の目的は積層型全固体電池において、正極活物質である LCPO の充放電に伴う動作を解析することである。放射光 XRD 及び XAFS を用いて正極 LCPO の結晶構造変化と Co の価数変化を観測したので報告する。

### 2．実験

積層型全固体電池の正極活物質には LCPO、負極活物質には Ti 系酸化物、固体電解質には NASICON 型固体電解質を用いた。正極、負極、固体電解質各材料をペースト化し、スクリーン印刷法にて積層させ、一体焼成し積層型全固体電池を作製した。作製した積層型全固体電池を充放電前後で、大型放射光施設 SPring-8 にて放射光 XRD、XAFS 測定を行った。各々の測定点は未充放電、1 サイクル目の充電、1 サイクル目の放電である。XRD は積層型全固体電池に対し 30 keV の X 線を用いて透過配置で、また XAFS は Co K 吸収端において蛍光法にて測定した。

### 3．結果および考察

図 1 に積層型全固体電池の未充放電、1 サイクル目の充電後、1 サイクル目の放電後、状態における XRD 測定結果を示す。正極活物質である LCPO は 13°、14.4°、16.7°付近に回折ピークが見られ、充電すると 16.7°の回折ピークは未充放電に比べて低角度側にシフトし、放電すると未充放電と同じピーク位置に戻った。また、充放電で 16.7°の回折ピークがシフトすると共に強度も下がった。図 2 には、積層型全固体電池の未充放電、1 サイクル目の充電後、1 サイクル目の放電後、状態における XAFS 測定結果を示す。結果より、充電すると XAFS スペクトルが未充放電に比べて高エネルギー側にシフトし、放電すると未充放電と同じエネルギー位置に戻った。これらの結果は、Co が充電に伴い 2 価から 3 価へ変化し、放電により 3 価から 2 価へ戻ることを示しており、LCPO が充放電に伴い Co の価数変化により動作していることが分かった。

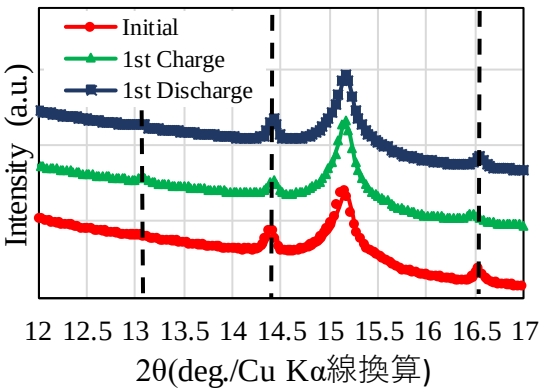



図 1. 積層型全固体電池の XRD 結果

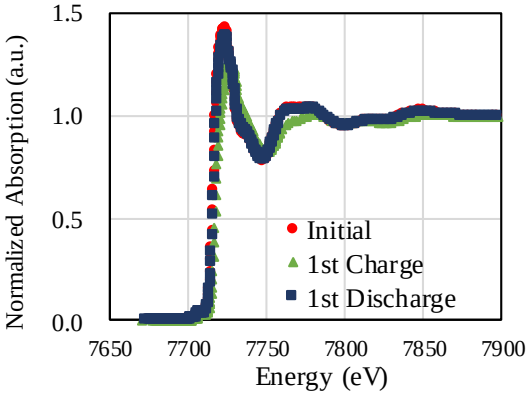



図 2. 積層型全固体電池の XAFS 結果

(1) 加藤彰彦，第 395 回電池技術委員会, 2019.02.01
(2) 小林正一，第 60 回電池討論会 2F19, 2019.11.14

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G16

## $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ エピタキシャル薄膜モデル電極を利用した全固体 Li 電池における固体電解質/電極界面研究

○枝村紅依[1]，西尾和記[1]，今関大輔[1]，須藤幹人[3]，松崎晃[3]，清水亮太[1,2]，一杉太郎[1]
（東工大物質理工[1]，JST さきがけ[2]，JFE スチール[3]）

Investigation of electrolyte/$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ electrode interfaces in all-solid-state Li batteries

Kurei Edamura[1], Kazunori Nishio[1], Daisuke Imazeki[1], Mikito Suto[3],
Akira Matsuzaki[3], Ryota Shimizu[1,2] and Taro Hitosugi[1]
(Tokyo Institute of Technology[1], JST-PRESTO[2], JFE Steel[3])

### １．目的

大型蓄電デバイスとして期待される全固体 Li 電池のさらなる高出力化に向けて、固体電解質/電極間の界面抵抗低減が極めて重要である。我々はその界面抵抗が生じる原因を解明することを目的として、エピタキシャル薄膜作製技術と全真空プロセスシステムを活用して研究を進めている。具体的には、薄膜型全固体 Li 電池を作製し、界面抵抗の定量的な研究を行っている[1-3]。本研究では、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA)正極材料に着目し、エピタキシャル薄膜モデル電極を作製した。この NCA 薄膜モデル電極を用いた薄膜電池素子を作製し、界面抵抗の定量評価に向けて電池動作を検証した。

### ２．実験

NCA エピタキシャル薄膜を利用して、薄膜型全固体 Li 電池を一度も大気に曝露しない全真空プロセスで作製した[4]。集電体として $LaNiO_3$ エピタキシャル薄膜を PLD 法(KrF エキシマレーザー)で $SrTiO_3$ 単結晶基板上に堆積した。$LaNiO_3$ 集電体薄膜上に NCA 薄膜を PLD 法(KrF)で作製し、その NCA 薄膜上に固体電解質 $Li_3PO_4$ 薄膜を PLD 法(ArF エキシマレーザー)により堆積した。対極として Li 薄膜を抵抗加熱真空蒸着法により $Li_3PO_4$ 上に堆積した。Figure 1(a) に作製した電池素子断面図を示す。薄膜電池素子の電池特性評価を室温で行った。

### ３．結果および考察

作製した NCA 薄膜電池素子におけるサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果を Fig. 1(b)に示す。$Ni^{4+}/Ni^{3+}$ に由来する酸化・還元ピークを~3.7 V vs. $Li/Li^+$で観測した。また、2 回目以降の CV 曲線が重なっていることから、NCA エピタキシャル薄膜を用いた全固体 Li 電池の安定動作に成功した。当日は界面抵抗の定量評価を含め電池特性の詳細を報告する。

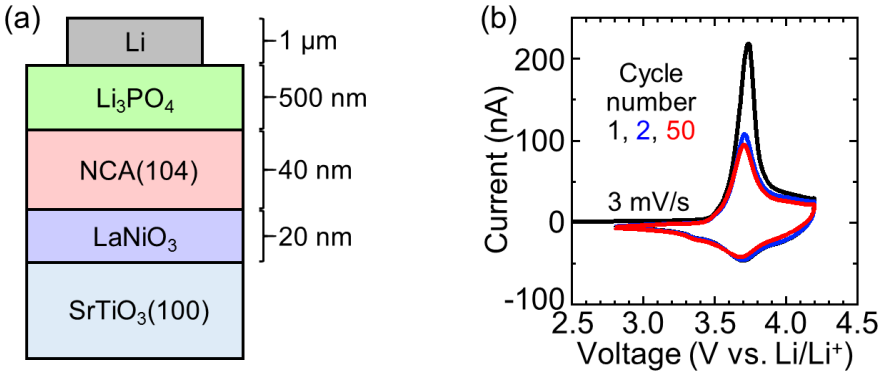



Figure 1. (a) Schematic side view of a thin-film battery. (b) Cyclic voltammogram.

(1) M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu and T. Hitosugi, *Nano Letters*, **15** (2015) 1498.
(2) H. Kawasoko, S. Shiraki, T. Suzuki, R. Shimizu, and T. Hitosugi, *ACS Appl. Mater. Interface*, **10** (2018) 27498.
(3) K. Nishio, K. Horiba, N. Nakamura, M. Kitamura, H. Kumigashira, R. Shimizu, and T. Hitosugi, *J. Power Sources*, **416** (2019) 56.
(4) M. Haruta, S. Shiraki, T. Ohsawa, T. Suzuki, A. Kumatani, Y. Takagi, R. Shimizu and T. Hitosugi, *Solid State Ionics*, **285** (2016) 118.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション5（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 14:00 ～ 15:00 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [1G17(一般講演)] シリサイド負極活物質を用いた積層焼結型全固体電池の開発

○河野 羊一郎[1]、小林 正一[1]、三谷 明洋[1]、稲垣 正幸[1]、後藤 裕二[1]、加藤 充次[1]、山本 慶太[1]、加藤 彰彦[1]、道見 康弘[2,3]、薄井 洋行[2,3]、坂口 裕樹[2,3]（1. FDK株式会社、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター）

14:00 ～ 14:15

## [1G18(一般講演)] Anatase型 $TiO_2$電極/固体電解質界面における光照射時のリチウム脱挿入反応

○吉本 将隆[1]、平山 雅章[1]、堀澤 侑平[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[2]（1. 東京工業大学　物質理工学院、2. 東京工業大学　科学技術創成研究院）

14:15 ～ 14:30

## [1G19(一般講演)] 全固体リチウムイオン電池負極の X線 CTを用いた3次元構造観察と充放電特性評価

○兒玉 学[1]、小宮山 翔平[1]、堀 智[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1]、平井 秀一郎[1]（1. 東京工業大学）

14:30 ～ 14:45

## [1G20(学生講演)] Elucidation of the origin of the inhomogenous reaction distribution in composite electrodes for bulk-type all-solid-state lithium-Ion batteries by using *operando* CT-XAFS

○黄 溯[1]、戸村 愛菜[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、関澤 央輝[2]、新田 清文[2]、石黒 志[1]、宇留賀 朋哉[2]、奥村 豊旗[4]、唯 美津木[3,5]、内本 喜晴[6]、雨澤 浩史[1]（1. 東北大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 理化学研究所放射光科学研究センター、4. 産業技術総合研究所、5. 名古屋大学、6. 京都大学）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1G17

## シリサイド負極活物質を用いた積層焼結型全固体電池の開発

○河野羊一郎[1]，小林正一[1]，三谷明洋[1]，稲垣正幸[1]，後藤裕二[1]，加藤充次[1]，山本慶太[1]，加藤彰彦[1]，
道見康弘[2,3]，薄井洋行[2,3]，坂口裕樹[2,3]（FDK㈱[1]，鳥取大院工[2]，鳥取大 GSC 研究センター[3]）

Development of Multi-layer sintered all Solid State Battery by using silicide as anode material
Yoichiro Kawano,[1] Masakazu Kobayashi,[1] Akihiro Mitani,[1] Masayuki Inagaki,[1] Yuji goto,[1] Juji Kato,[1]
Keita Yamamoto,[1]Akihiko Kato,[1]Yasuhiro Doumi,[2] Hiroyuki Usui,[2] and Hiroki Sakaguchi[2]
(FDK Corporation,[1] Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Tottori University,[2]
Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University,[3])

### １．目的

シリサイド負極活物質はイオン液体中で評価することでサイクル特性が飛躍的に向上することが報告されている[1]。これは従来の有機電解液とは異なった固体電解質被膜がイオン液体中で形成されているためであると考えられている。

一方で近年注目されている全固体電池の中でも、酸化物系固体電解質を使用した全固体電池は安全性が高く、低温から高温環境の使用が可能である点から注目されている。当社では 5V（Li/Li$^+$電位）正極材料である $Li_2CoP_2O_7$（以下 LCPO）を使用し、負極材料に Ti 系酸化物を用いる事で 3V の高電圧動作が可能な全固体電池の開発を行い、積層焼結型全固体電池の充放電動作を報告している[2]。

本発表では酸化物系全固体電池の更なる高電圧動作を目的として、正極活物質に LCPO、負極活物質にシリサイド負極活物質の構成で作製した全固体電池の評価結果について報告する。

### ２．実験

まず固体電解質 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$(以下 LAGP)焼結基板の作製を行った。LAGP ガラス粉体をプレス治具に充填し、一軸プレスし成形体を作製した後、大気雰囲気中 900℃で焼成し LAGP 焼結基板を得た。次に正極活物質として LCPO、負極活物質として $NiSi_2$ を用いて、各活物質とバインダー、導電助剤、溶剤を混合し印刷ペーストを作製した。得られた LAGP 焼結基板上に印刷ペーストをスクリーン印刷し、600℃で焼成し全固体電池を作製した。評価サンプルの各厚みや形状については Fig.1 に示した。充放電条件は、充電は CC4.5V または 50μAh 終止を 3 サイクル行った後、CC4.5V または 100μAh 終止を 3 サイクル行った。放電は全て CC0.5V 終止で行った。電流値は 13μA/cm$^2$ に設定し、恒温槽中 60℃環境下で充放電測定を行った。

### ３．結果および考察

シリサイド負極活物質 $NiSi_2$ を使用した酸化物系全固体電池の充放電カーブを Fig.2 に示す。充電を 100μAh まで行うことで 40μAh 程の放電容量を確認することができた。また 2～4V にわたって充放電挙動が見られた。正極活物質 LCPO は 5V(Li/Li$^+$)で充放電動作するため、負極活物質 $NiSi_2$ は 1V～3V(Li/Li$^+$)で動作していると予測される。しかし 6 サイクル目では充電容量 40μAh 程で終止電圧に達していることから、セルの劣化が急速に進行していることが考えられる。劣化要因としてシリサイド負極活物質 $NiSi_2$ の充放電に伴う体積膨張収縮によって、負極層中に空隙が形成され、セルが高抵抗化している可能性が考えられる。

当日はセル断面の SEM 観察結果や充放電深度が異なる条件のシリサイド負極活物質の充放電挙動、その他のシリサイド活物質を用いた全固体電池の充放電挙動、積層プロセス技術によって多積層化した積層焼結型全固体電池の充放電挙動について報告する。

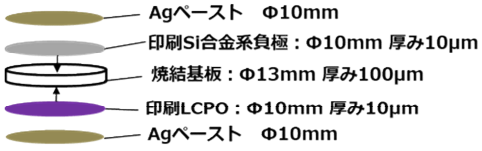



Fig.1 Test Cell

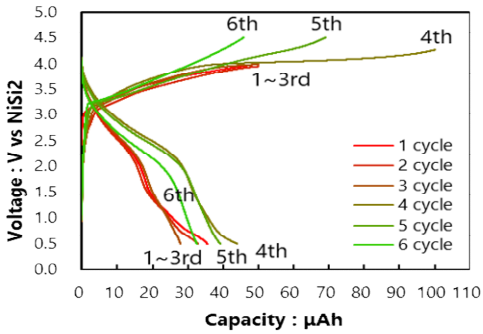



Fig.2 Charge-Discharge curves of LCPO/$NiSi_2$

(1) Y. Domi, H. Usui, R. Takaishi, and H. Sakaguchi, *ChemElectroChem* 6, 581 (2019).
(2) 第 60 回電池討論会要旨集、2F19(2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G18

## Anatase 型 $TiO_2$ 電極/固体電解質界面における光照射時のリチウム脱挿入反応

○吉本 将隆，平山 雅章，堀澤 侑平，鈴木 耕太，菅野 了次（東京工業大学）

Anatase $TiO_2$ electrode/solid electrolyte interface Li-ion insertion/deinsertion reaction under illumination

Masataka Yoshimoto, Masaaki Hirayama, Yuhei Horisawa, Kota Suzuki, Ryoji Kanno
(Tokyo Institute of Technology)

### １．目的

半導体光電極内へのカチオンの光電気化学的脱挿入による蓄電が提案されてきたが[1]，電極の光腐食や電解液分解により可逆性に課題がある[2]．酸化物系固体電解質は電位窓が広く，遷移金属イオンの溶出抑制が期待できる[3]．本研究では，n 型半導体anatase 型$TiO_2$ と非晶質$Li_3PO_4$ 薄膜でモデル電極/固体電解質界面を構築し，紫外光照射時の固体固体界面における$Li^+$脱離反応を調べた．

### ２．実験

パルスレーザー堆積法で合成石英基板に，集電体 $SuRuO_3$ および型 $Ti_{0.98}Nb_{0.02}O_2$ エピタキシャル膜電極を積層した．RF マグネトロンスパッタリング法で非晶質 $Li_3PO_4$ 電解質膜，真空蒸着法で Li 金属負極を積層することで薄膜電池を作製した．各膜厚は触針式膜厚計から算出した．異なる電池電圧における電気化学インピーダンス測定からキャパシタンス値を解析することで半導体電極特性を調べた．定電流（CC，1 C）−定電圧（CV）充電，CC 放電（1 C）で充放電試験を実施した．3.0 V で 2 h 定電圧充電したのち，波長 365 nm の LED 光源を 3 h 照射することで光充電を試み，直後の放電曲線を光非照射時と比較することで光電気化学活性を調べた．光照射による薄膜電池の温度上昇は 1 K 以下であった．

### ３．結果および考察

Fig. 1 (a,b)に光非照射時に充電カットオフ電圧を 3.0 V, 4.0 V とした場合の充放電曲線を示す．Li 脱挿入反応に対応する電位平坦部が観測され，薄膜電池として動作した．3.0 V, 4.0 V 充電後の放電容量はそれぞれ 155, 194 mAh $g^{-1}$ であり，充電電圧で Li 脱挿入量が変化した．キャパシタンス値の電圧変化から，$Ti_{0.98}Nb_{0.02}O_2$ 電極が n 型半導体であり，フラットバンド電位は約 2.2 V と見積られた．フラットバンド電位以上の電池電圧で光照射すると酸化電流が観測され，n型半導体光活性を確認した．Fig. 1 (c)に上限電圧 3 V における定電圧充電時に光照射した場合の充放電曲線を示す．充電容量は 194 mAh $g^{-1}$ となり，非照射時の 3 V 充電と比べて 28 mAh $g^{-1}$ 増加した．光照射後の放電容量は 195 mAh $g^{-1}$ と可逆であることから，光照射時の容量増加は Li 脱離によると考えられる．光照射時に価電子帯に生成した正孔によるカチオン脱離機構が報告されている [1]．$Li_xTi_{0.98}Nb_{0.02}O_2$ のバンドギャップは 2 V 程度であることから，価電子帯準位は 5 V 付近にあることが予想される．これより光照射で $Li_xTi_{0.98}Nb_{0.02}O_2/Li_3PO_4$ 界面に生成した正孔により，$Ti^{3+}$から $Ti^{4+}$への酸化を伴う $Li^+$脱離が進行したと考えられる．以降，光充放電サイクルを重ねても充放電曲線には大きな変化は見られず，光照射による電極及び電解質の劣化が観測されなかった．以上より，固体固体界面を利用した光エネルギーから化学エネルギーへの直接変換の可能性を明らかにした．

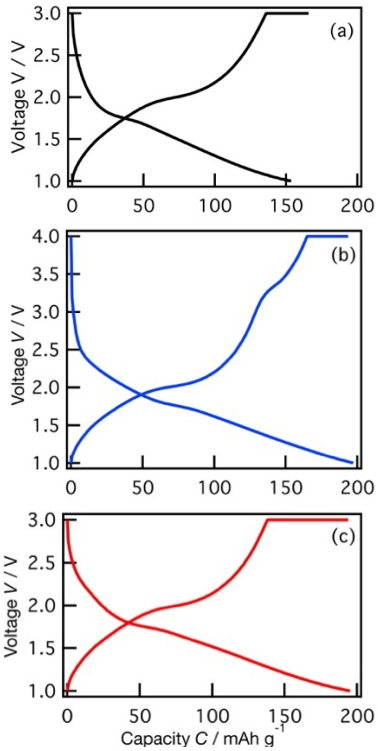



Fig. 1 Charge-discharge curves of a film battery of $SrRuO_3/Ti_{0.98}Nb_{0.02}O_2/Li_3PO_4/Li$ . The cell was charged (a) and (b) under non-irradiation and (c) under photo irradiation after charging under non-irradiation.

### 参考文献

(1) H. Tributsch, *Appl. Phy*. **23** 61-71 (1980).
(2) C. Andriamiadamanana, et al., *Adv. Sustain. Syst.*, **2**, 1700166 (2018).
(3) 堀澤 侑平，平山 雅章，鈴木 耕太，菅野 了次，電気化学会第 85 回大会，1D09(2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G19

## 全固体リチウムイオン電池負極の X 線 CT を用いた 3 次元構造観察と充放電特性評価

○兒玉 学[1]，小宮山 翔平[1]，堀 智[1]，鈴木 耕太[1]，菅野 了次[1]，平井 秀一郎[1]（東工大[1]）

All Solid-state Lithium-ion Battery Anode Performance and Three-dimensional Structure Measurement with X-ray CT
Manabu Kodama,[1] Shohei Komiya,[1] Satoshi Hori,[1] Kota Suzuki,[1] Ryoij Kannno,[1] and Shuichiro Hirai[1]
(Tokyo Institute of Technology.[1])

### １．目的

高性能な全固体電池の実現には，電極層内の固体電解質(SE)における円滑なイオン輸送と固体電解質-活物質(AM)界面抵抗の低減，そして活物質内におけるスムーズなイオン拡散が必要である．これらの現象は電解液を用いるリチウムイオン電池でも同様であるが，特に全固体電池では固体電解質が粉体であることから，電解質の構造的制約は大きい．その上で高性能電池を実現するには，その内部構造と性能の十分な相関付を行った上で，電極構造の最適化設計が必須である．全固体電池は活物質の膨張収縮に対応させるため高い圧力を印加して充放電を行うのが一般的であるが，この高圧条件下での電池電極構造の観察例は少なく，電池電極構造の観察対象と同一サンプルの充放電特性を同時計測した例はほとんど無い．そこで本研究では，高圧条件下電極構造と電池性能の相関解明を目的として 100 MPa の高圧条件下で X 線 CT 撮影を行うと共に，同一サンプルに対する充放電実験を実施した．

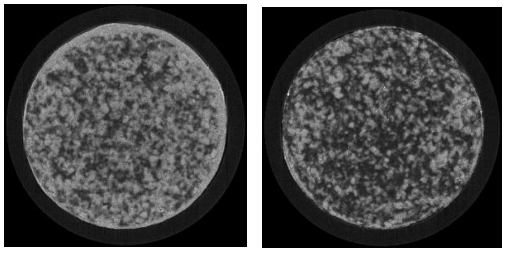
### ２．実験方法

本研究では LiIn-SE-負極の負極ハーフセルを対象とした実験を実施した．SE には $Li_6PS_5Cl$[1](粒径 40 um 未満)を使用し，負極には SE と天然黒鉛（粒径 20 um）を所定の体積分率にて混合して作成した．PEEK 製の X 線撮影治具内にて 400 MPa にて圧粉整形し，撮影治具内に直径 1 mm，負極厚さ 35 μm のハーフセルを構築した．その後，100 MPa にて拘束させながら X 線 CT 撮影ならびに充放電試験を実施した．X 線 CT 撮影は Mo 線源(66 mA,45 kV)にてボクセルサイズ 1.3 μm にて撮像した．

### ３．結果および考察

充放電実験の結果, 0.4C 充電において AM 体積分率 50%と 65%で活物質利用率はそれぞれ 42%, 34%となった．電流遮断法による過電圧測定より，全過電圧のうち 70%は活物質内のイオン拡散速度に起因する過電圧であった．

図 1 に AM 体積分率(a)50%ならびに(b)65%における負極の X 線 CT 像を，図 2 に X 線 CT 像より算出した AM 内のリチウムイオンの拡散距離(黒鉛内部の点から SE までの最短距離)の確率密度関数を示す．図 1 より，AM 体積分率増加時に AM の凝集が確認でき，これは図 2 における拡散距離の増加に対応し，平均拡散距離は 6.1μm から 8.2 μm まで増加する．また，X 線 CT 像より得られた SE-AM 界面の比表面積は本電池では体積分率にはほとんど依存なかった．このことから，本電池において充放電試験より評価された AM 体積分率変化時の性能差は X 線 CT より AM 内のイオン拡散距離にのみに依存していると言える．以上より，天然黒鉛を負極活物質に使用する全固体電池において，1C を超える高レート充電を実現するには，分散性を維持したまま黒鉛内の拡散距離を 5μm 以下にする必要があり，10 μm 以下の粒径が望ましいと考えられる．



(a)50 vol%　　(b)65% vol%

Fig.1 X-ray CT image of Anode with active material volume ratio of (a)50% and (b) 65% under 100MPa compressed condition (black region: anode active material, white region: solid electrolyte).

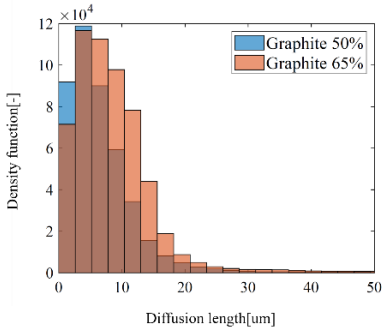



Fig.2 Density distribution of diffusion length of lithium ion in anode active material.

(1) S.Boulineau, M. Courty, J. M. Tarascon, V. Viallet, *Solid Sate Ionics.* **221**, 1-5 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G20

## Elucidation of the Origin of the Inhomogeneous Reaction Distribution in Composite Electrodes for Bulk-Type All-Solid-State Lithium-Ion Batteries by Using *Operando* CT-XAFS

○黄 溯[1]，戸村 愛菜[1]，木村 勇太[1]，中村 崇司[1]，関澤 央輝[2]，新田 清文[2]，石黒 志[1]，宇留賀 朋哉[2]，
奥村 豊旗[4]，唯 美津木[3,5]，内本 喜晴[6]，雨澤 浩史[1]
（東北大[1]，JASRI[2]，理研[3]，産総研[4]，名大[5]，京大[6]）

Elucidation of the Origin of the Inhomogeneous Reaction Distribution in
Composite Electrodes for Bulk-Type All-Solid-State Lithium-Ion Batteries by Using *Operando* CT-XAFS

Su Huang,[1] Aina Tomura,[1] Yuta Kimura,[1] Takashi Nakamura,[1] Oki Sekizawa,[2] Kiyofumi Nitta,[2] Nozomu Ishiguro,[1]
Tomoya Uruga,[2] Toyoki Okumura,[4] Mizuki Tada,[3,5] Yoshiharu Uchimoto,[6] and Koji Amezawa[1]
(Tohoku Univ.,[1] JASRI,[2] RIKEN,[3] AIST,[4] Nagoya Univ.,[5] Kyoto Univ.[6])

### 1. Purpose

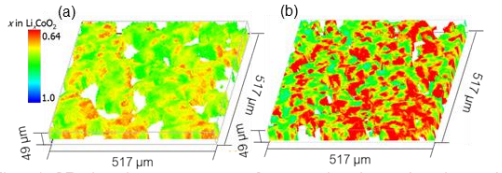
Bulk-type all-solid-state lithium-ion batteries (ASSLIBs) have attracted extensive attentions because of their potentials to improve safety and to achieve higher power and energy densities compared with the conventional lithium batteries. In composite electrodes for ASSLIBs, particles of active material and solid electrolyte are three-dimensionally distributed and form complicated Li-ion and electron pathways. Then, especially during high rate charging/discharging, the reaction may inhomogeneously proceed in the electrode, leading to the deterioration of capacity and output. Therefore, it is crucial to understand the mechanism of the reaction distribution formation for the design and optimization of electrode microstructures. In this study, we performed the *operando* 3D observation of reaction distribution in composite electrodes for bulk-type ASSLIBs by using CT-XAFS[1] to investigate the origin of the reaction distribution formation.

### 2. Experimental

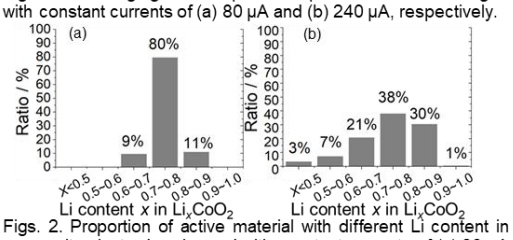
A bulk-type ASSLIB cell with a configuration of $Li_xCoO_2$ (LCO)-$Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ (LCBO) composite electrode|LCBO electrolyte|poly (ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolyte|Li metal electrode was fabricated by following the literature[2]. The composite electrode was composed of 8 mg of LCO and 2 mg of LCBO. The ASSLIB cells were charged to 70 mAh·g$^{-1}$ ($x$ = 0.74) and discharged to 2.0 V with constant currents of 80 (0.1 C) or 240 μA (0.3 C) at 100 °C. The reaction distribution in the composite electrode was observed every 35 minutes during charging and discharging by using *operando* CT-XAFS. The CT-XAFS measurements were carried out in the energy range between 7725.5-7730 eV with an energy step of 0.1 eV under an exposure time of 20 ms per energy and projection angle from -65 to 65 deg with an angle step of 0.1 deg. The observation area was 517 × 517 × 49 μm. The spatial and time resolutions were 3.1 μm and 35 min., respectively.

### 3. Results and Discussion

Figures 1 (a) and (b) show the 3D charging state (Li content) maps of the composite electrodes charged with constant currents of 80 (0.1 C) and 240 μA (0.3 C), respectively. Colored/uncolored areas stand for the regions where the active material exists or not, respectively. The red/blue areas stand for the charged ($x$ = 0.64) and discharged ($x$ = 1.0) active material, respectively. As shown in these figures, the 3D reaction distribution in the composite electrode was successfully visualized by using CT-XAFS. To quantitively evaluate the extent of reaction in the observation area, we calculated the proportion of active material with different Li content in Figs. 1 (a) and (b), which were shown in Figs. 2 (a) and (b), respectively. The composite electrode charged with 0.1 and 0.3 C showed the average Li content of 0.75 and 0.73, respectively. Both average Li contents were close to the one estimated from the charged capacity (0.74). In the composite electrode charged with 0.1 C, about 80 % of active material had the Li content close to the average ($x$ = 0.7~0.8). While in the one charged with 0.3 C, only about 38 % had the Li content close to the average ($x$ = 0.7~0.8), and about 30 % of active material had the Li content higher ($x$ > 0.8) and lower ($x$ < 0.7) than the average. These results indicate that the electrochemical reaction progressed more inhomogeneously in the electrode under higher charging rate. As described above, CT-XAFS enables us to quantitively evaluate the reaction distribution in the composite electrode. In the presentation, we further discuss the origin of the inhomogeneous reaction distribution.



Figs. 1. 3D charging state maps of composite electrodes charged with constant currents of (a) 80 μA and (b) 240 μA, respectively.



Figs. 2. Proportion of active material with different Li content in composite electrodes charged with constant currents of (a) 80 μA and (b) 240 μA, respectively.

**References:** (1) H. Matsui *et al.*, *Angew. Chem.Int. Ed.*, **56** (2017) 9371. (2) T. Okumura *et al.*, *Solid State Ionics*, **288** (2016) 248.

**Acknowledgement:** We gratefully acknowledge the financial support of JST-ALCA SPRING.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

## セッション6（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 15:00 ～ 15:45 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

### [1G21(一般講演)] エチレンジアミンを用いた $Li_3PS_4$固体電解質の液相合成

○伊藤 茜[1]、木村 拓哉[1]、保手浜 千絵[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

15:00 ～ 15:15

### [1G22(学生講演)] $Li_3CuS_2$正極活物質の作製と全固体電池への応用

○川﨑 友輔[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

15:15 ～ 15:30

### [1G23(学生講演)] $CaX_2$ (X = F, Cl, I)を置換した $Li_2S$ベース正極材料の合成と全固体 Li-S電池への適用

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

15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1G21

## エチレンジアミンを用いた $Li_3PS_4$ 固体電解質の液相合成

○伊藤　茜，木村　拓哉，保手浜　千絵，作田　敦，辰巳砂　昌弘，林　晃敏（大阪府立大学）

Liquid-phase synthesis using ethylenediamine for $Li_3PS_4$ solid electrolytes

Akane Ito, Takuya Kimura, Chie Hotehama, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi
(Osaka Prefecture Univ.)

### １．目的

難燃性の無機固体電解質を用いた全固体電池は、液漏れや発火の恐れがない安全な次世代電池として注目されている。固体電解質の作製方法としては、メカノケミカル法が広く用いられているが、装置の大型化による大量合成は困難である。そこで近年、大量合成が可能でより実用化に適した作製手法として、液相合成が期待されている。特に、溶液を経由した液相合成は反応時間が短く、得られた溶液は良好な電極―電解質界面を持つ電極複合体の作製に有効である。我々は、これまでに N-メチルホルムアミド(NMF)を溶媒として用い、溶液状態を経由して $Li_3PS_4$ 固体電解質を作製できることを報告してきた。[1] しかし、合成した $Li_3PS_4$ 固体電解質の導電率は $2.3\times10^{-6}$ S cm$^{-1}$ と低く、高導電率を有する $Li_3PS_4$ 固体電解質を溶液合成することが重要である。

本研究では、$Li_2S$ と $P_2S_5$ をエチレンジアミン（EDA）に溶解させ、固体電解質前駆体溶液を作製した。その溶液を乾燥後、熱処理することで $Li_3PS_4$ 固体電解質を合成し、構造及びイオン伝導性を評価した。

### ２．実験

メカノケミカル法によって作製した $Li_3PS_4$ 固体電解質を EDA に溶解させ、固体電解質の溶液を作製した。溶媒に対する $PS_4$ ユニットの安定性を調査するために、溶液のラマンスペクトルの経時変化を調べた。また、溶媒にエタノールを用いて同様の試験を行い、EDA と比較した。

次に、$Li_2S$ と $P_2S_5$ を、EDA に溶解させることで固体電解質の前駆体溶液を作製した。200℃で EDA を減圧留去し、固体電解質前駆体を得た。さらに、前駆体を 260℃、アルゴン雰囲気下で熱処理することにより、$Li_3PS_4$ 固体電解質を合成した。作製した前駆体及び固体電解質について、X 線回折およびラマン分光分析による構造解析を行った。また、交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定した。

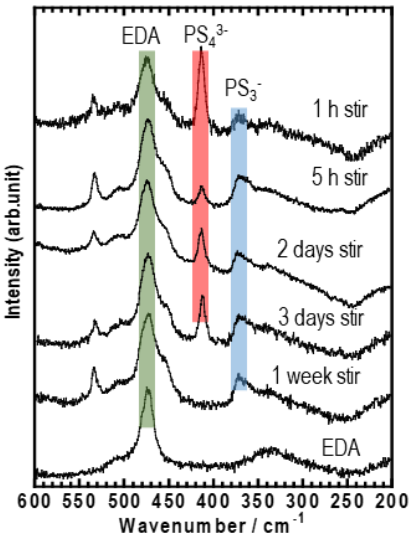



Fig. 1 Raman spectra of EDA solution with different stirring time.

### ３．結果および考察

$Li_3PS_4$ を溶解させた EDA 溶液の撹拌時間に対するラマンスペクトル変化を Fig. 1 に示す。3 日後にも $PS_4$ ユニットに帰属されるバンドのお存在が確認された。さらにその溶液から、EDA を 200℃で減圧留去することで淡黄色の粉末を得た。前駆体の X 線回折パターンのリートベルト解析結果より、$Li_3PS_4$ と EDA が 1:1 のモル比で含まれる前駆体結晶であることがわかった。前駆体粉末を 260℃で熱処理することにより得られた粉末は、X 線回折パターンおよびラマンスペクトルから、β-$Li_3PS_4$ 結晶であることがわかった。Fig. 2 に、交流インピーダンス法を用いて測定した、$Li_3PS_4$ 電解質のイオン伝導度の温度依存性を示す。$Li_3PS_4$ 電解質の室温における伝導度と活性化エネルギーは、それぞれ $5.0\times10^{-5}$ S cm$^{-1}$ と 35 kJ mol$^{-1}$ であった。EDA を用いて合成した $Li_3PS_4$ は、NMF を用いて合成した $Li_3PS_4$ と比べ、一桁高い導電率を持つことがわかった。

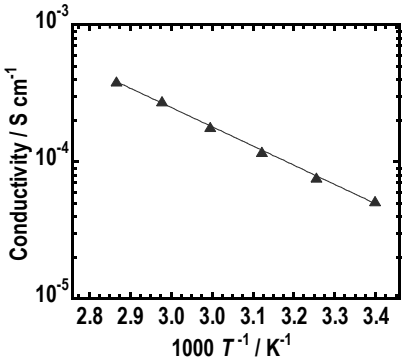



Fig. 2 Temperature dependence of the conductivities for $Li_3PS_4$ synthesized using EDA.

(1) S. Teragawa *et al.*, *J. Power Sources*, 248 (2014) 939.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G22

## $Li_3CuS_2$ 正極活物質の作製と全固体電池への応用

○川崎 友輔[1]，作田 敦[1]，辰巳砂 昌弘[1]，林 晃敏[1]（大阪府立大学[1]）

Preparation of $Li_3CuS_2$ positive electrode material and its application to all-solid-state batteries

Yusuke kawasaki,[1] Atsushi Sakuda,[1] Masahiro Tatsumisago,[1] and Akitoshi Hayashi,[1] (Osaka Prefecture University[1])

### １．目的

全固体リチウム二次電池は、難燃性の固体電解質を用いているため、液漏れや引火の危険性が無く、高い安全性を有している。さらに従来の電解液を用いたリチウムイオン電池では使用困難な、硫化リチウムなどの電極活物質の使用による高エネルギー密度化が期待できる。ただし、硫化リチウムは絶縁体であるため、活物質として利用するためには、電子・イオン伝導パスの構築が必要である。我々はこれまでに、$Li_2S$ の $S^{2-}$ の一部を $I^-$に置換することによりイオン伝導性が向上し、活物質内部にイオン伝導パスが構築されることで活物質の利用率が向上することを報告してきた(1)。本研究では $Li_2S$ 構造の電子・イオン伝導性向上による高容量発現を狙い、$Li_2S$ の $Li^+$の一部を $Cu^+$に置換した新規な正極活物質である $Li_3CuS_2$ を作製し、全固体電池において電極特性を評価した。

### ２．実験

$Li_2S$, Cu 粉末および S を 3:2:1 のモル比で混合し、45 mL のジルコニアポットに 4 mmϕ のジルコニアボールとともに封入した。遊星型ボールミル装置を用いて 370 rpm で 90 時間、反応させることで正極活物質 $Li_3CuS_2$ を作製した。さらに、活物質と $Li_3PS_4$ glass 電解質を 70:30 の質量比で、160 rpm で 1 時間のボールミル混合することで正極複合体を作製した。得られた正極複合体と、Li-In 合金負極、$Li_3PS_4$ glass 固体電解質層から成る全固体セルを構築した。このセルに対し、温度 25ºC、電流密度 0.13 mA $cm^{-2}$、cut-off 電位 1.0 - 1.9 V vs. Li-In で定電流充放電試験を行った。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に、メカノケミカル法によって作製した $Li_3CuS_2$ および $Li_3CuS_2$-$Li_3PS_4$ glass 正極複合体の XRD パターンを示す。$Li_3CuS_2$ では原料とは異なる新規結晶相の回折ピークが観測された。$Li_3CuS_2$ の XRD パターンは、カチオンサイトを $Li^+$と $Cu^+$がランダムに占有する逆蛍石型 $Li_3CuS_2$ 結晶のシミュレーションパターンと一致しており、新規結晶相は $Li_2S$ と同じ逆蛍石型構造を有することが分かった。また、160 rpm でボールミリング混合して作製した $Li_3CuS_2$-$Li_3PS_4$ glass 正極複合体では $Li_3CuS_2$ の回折ピークと $Li_3PS_4$ glass のハローパターンのみが観測され、ボールミリング混合では副反応が進行しないことが示唆された。また、作製した $Li_3CuS_2$ の室温における電気伝導度測定の結果、電子伝導度は $9.5\times10^{-3}$ S $cm^{-1}$、イオン伝導度は $3.3\times10^{-6}$ S $cm^{-1}$ となり、いずれも $Li_2S$ と比較して高い値を示した。

Fig. 2 には $Li_3CuS_2$-$Li_3PS_4$ glass 正極複合体を用いた全固体セルの充放電曲線を示す。全固体セルは可逆に作動し、初期充電容量は 389 mAh $g^{-1}$、初期放電容量は 376 mAh $g^{-1}$ であり、2 サイクル目以降における平均放電電位は~ 2.07 V vs. Li であった。当日は、*ex-situ* における XRD 測定の結果についても議論する。

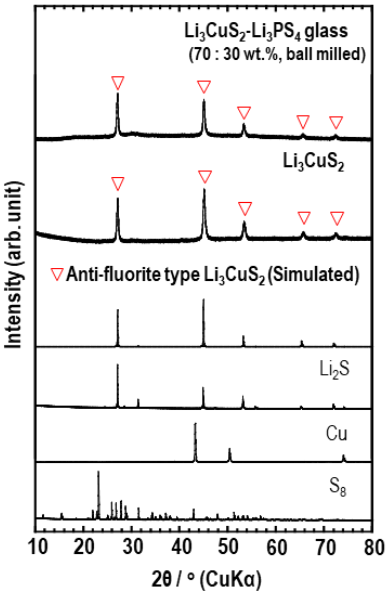



Fig. 1 The XRD patterns of $Li_3CuS_2$ and the $Li_3CuS_2$-$Li_3PS_4$ glass composite electrode.

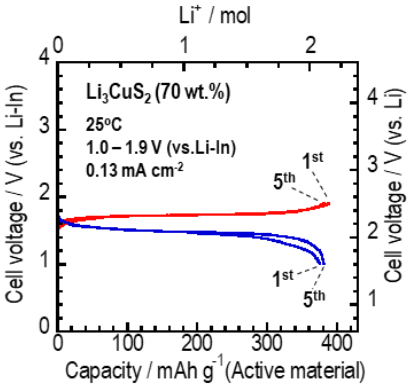



Fig. 2 The charge-discharge curves of the all-solid-state cell with the $Li_3CuS_2$-$Li_3PS_4$ glass composite electrode.

### 謝辞

本研究は JST ALCA-SPRING の一環として行われたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

(1) T. Hakari, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Adv. Sustainable Syst.*, **1**, 6 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G23

## $CaX_2$ (X = F, Cl, I)を置換した $Li_2S$ ベース正極材料の合成と全固体 Li-S 電池への適用

○蒲生浩忠，Nguyen H. H. Phuc，引間和浩，松田麗子，武藤浩行，松田厚範（豊橋技科大）

Synthesis of $Li_2S$-based positive electrode materials substituted with $CaX_2$ (X = F, Cl, I) and application to all solid state Li-S batteries

Hirotada Gamo, Nguyen H. H. Phuc, Kazuhiro Hikima, Reiko Matsuda, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda (Toyohashi Univ. Tech.)

### １．目的

リチウムイオン二次電池(LIB)は実用化されて以来、高容量かつ軽量な電源として様々な電子機器に適用されてきた。一方で、電気自動車市場の拡大に伴い、LIB を超える高エネルギー密度を有する次世代電池の開発が求められている。その中、全固体 Li-S 電池は正極材料として高容量かつ低コストな S や $Li_2S$ を用いるため、革新型蓄電池として研究が進められている。しかしながら、正極材料である S や $Li_2S$ の低い電子・イオン伝導性は、全固体 Li-S 電池の実用化を妨げている。この課題の解決に向けて、正極材料 $Li_2S$ に対して様々な元素置換の検討が行われている。中でも、$Li_2S$ に I を置換した正極材料を適用することで、2000 サイクルにわたり 80%以上の利用率で安定したサイクル性能を示すことが報告されている [1]。我々も、$Li_2S$-$CaI_2$ 正極材料が有望であることを報告した [2]。本研究では、ハロゲン化物イオンとともにカルシウムイオンを添加した高伝導性を有する正極材料 $Li_2S$-$CaX_2$ (X = F, Cl, I)を合成し、全固体 Li-S 電池に適用し電池特性を評価した。

### ２．実験

正極材料 $Li_2S$-$CaX_2$ (X = F, Cl, I)は、$Li_2S$ と $CaX_2$ (X = F, Cl, I)の混合粉末を $ZrO_2$ ポット(45 mL)に 15 個の $ZrO_2$ ボール(直径 10 mm)と共に封入し、遊星型ボールミルを用いて 510 rpm で 10 h メカニカルミリングを行うことで調製した [2]。正極複合体は調製した $Li_2S$-$CaX_2$ (X = F, Cl, I)、イオン伝導パスとして $Li_{5.5}PS_5Cl_{1.5}$ と導電助剤として VGCF を重量比 50 : 40 : 10 となるように秤量し、160 個の $ZrO_2$ ボール(直径 4 mm)と共に $ZrO_2$ ポットに入れ、ミリング処理を行うことで合成した。全固体 Li-S 電池は Li-In 負極、$Li_{5.5}PS_5Cl_{1.5}$ と作製した正極複合体で構成し、一軸プレスすることによって作製した。得られた正極材料 $Li_2S$-$CaX_2$ (X = F, Cl, I)について、XRD 測定により、格子定数を算出した。また、交流インピーダンス分光法により導電率測定を行った。

### ３．結果および考察

XRD 測定により、$CaX_2$ (X = F, Cl, I)の添加によって、格子定数が低下した。この格子定数の変化は置換するハロゲン化物イオンのイオン半径の違いおよびカルシウムイオンの強い静電引力に起因すると考えられる。Fig.1 に正極材料 (100-*x*)$Li_2S$-*x*$CaX_2$ (X = F, Cl, I)の導電率組成依存性を示す。$Li_2S$ に対して $CaX_2$ (X = F, Cl, I)を添加することで導電率が大幅に向上した。$90Li_2S$-$10CaI_2$ の試料において、室温で最も高い $4.5\times10^{-6}$ S $cm^{-1}$ の導電率が得られた。この導電率の変化は、元素置換による Li イオン空孔の導入およびハロゲン化物イオンの分極率に起因すると考えられる。電子伝導性に関しても、$CaX_2$ (X = F, Cl, I)を添加することで向上した。当日は、合成した正極材料を適用した全固体 Li-S 電池の電池特性についても報告する。

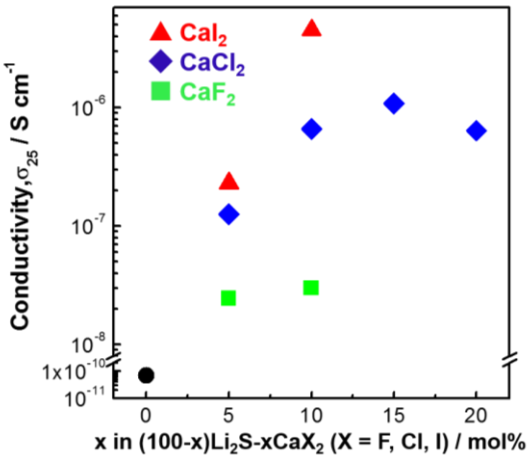



Fig.1 Composition dependence of conductivities for positive electrode materials $Li_2S$-$CaX_2$ (X = F, Cl, I).

**謝辞**

本研究は、国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)の一環として実施された。

(1) Hakari, T.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M., *Advanced Sustainable Systems* **2017,** *1* (6).
(2) 蒲生 浩忠, Phuc Nguyen Huu Huy, 松田 麗子, 武藤 浩行, 松田 厚範, 第 60 回電池討論会, 2D16 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション7（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 15:45 ～ 16:30 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [1G24(学生講演)] 全固体電池電極合材の構成材料のヤング率がイオン伝導特性に及ぼす影響

○堀川 尚輝[1]、大橋 諒斉[1]、兒玉 学[1]，保田 知輝[1]、堀 智[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1]、平井 秀一郎[1] （1. 東京工業大学）

15:45 ～ 16:00

## [1G25(一般講演)] ピラー化炭素の全固体型リチウムイオン電池負極としての応用

○松尾 吉晃[1]、小川 雄太[1]、甲斐 丈嗣[1]、稲本 純一[1]、後藤 和馬[2] （1. 兵庫県立大学、2. 岡山大学）

16:00 ～ 16:15

## [1G26(一般講演)] $LiBH_4$系錯体水素化物固体電解質を用いたリチウム-硫黄全固体電池の電極/電解質界面安定性

○木須 一彰[1]、金 相侖[2]、大口 裕之[1]、折茂 慎一[1,2] （1. 東北大学 材料科学高等研究所、2. 東北大学 金属材料研究所）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1G24

## 全固体電池電極合材の構成材料のヤング率がイオン伝導特性に及ぼす影響

○堀川　尚輝[1]，大橋　諒斉[1]，　兒玉　学[1]，保田　知輝[1]，堀　智[1]，鈴木　耕太[1]，
菅野　了次[1]，平井　秀一郎[1]（東京工業大学[1]）

Influence of Young's modulus of electrode materials on the ion transportation characteristics

Naoki Horikawa[1], Akinari Ohashi[1], Manabu Kodama[1], Tomoki Yasuda[1], Satoshi Hori[1], Kota Suzuki[1], Ryoji Kanno[1], Shuichiro Hirai[1] (Tokyo Institute of Technology[1])

### 1．目的

硫化物系全固体リチウムイオン電池は粒子界面において良好な接触を実現させるため，加圧条件下での使用が想定されている [1]．先行研究より電極層内で固体電解質と活物質で異なるヤング率を持つ場合に不均一な応力場が発生することが示されている [2]．このことは正極活物質と負極活物質は異なるヤング率を持つことから，正極と負極とで応力場が異なることを示している．固体電解質の応力が高いと，イオン伝導率も高くなるため，これにより合材としてのイオン伝導率も変化すると考えられる．そこで本研究では，合材中の固体電解質の応力場に着目し，活物質のヤング率がイオン伝導特性に及ぼす影響を検討した．

### 2．実験

本研究では先行研究 [2] と同様に，電極層内のイオン伝導特性に着目するため，活物質を充放電反応が起きない電気化学的に安定な物質で代替し，正極と負極各々の模擬合材にてイオン伝導特性を検討した．正極模擬合材にはコバルト酸リチウムと同等のヤング率をもつジルコニアを固体電解質に混合し，負極模擬合材にはグラファイトと同等のヤング率を持つナイロンを模擬活物質として用いた．これらの模擬合材を気密性に優れたセルにリチウム金属で挟んだ状態で装填し，100 MPa 印加し，X 線 CT による三次元構造計測とイオン伝導率計測を実施した．また，X 線 CT により得られた 3 次元構造データを用いて VOXELCON による大規模 3 次元応力解析とそれにより得られる応力場を用いて応力-電場弱連成解析を実施した．

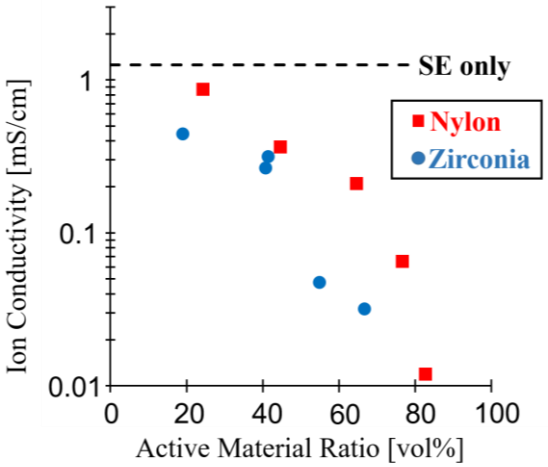



**Fig.1. Zirconia vs. Nylon [100 +- 10MPa]**

### 3．結果および考察

図 1 に実験において計測された模擬合材のイオン伝導率の模擬活物質体積分率依存性を示す．同一体積分率で比較すると，正極模擬合材に比べ，負極模擬合材でイオン伝導率が高いことがわかる．この結果は応力-電場練成解析でも同様に得られた．また，図 2 に数値解析により得られた正極及び負極模擬合材中の固体電解質の応力分布を示す．正極模擬合材では活物質が高ヤング率のために活物質が支柱構造を形成し，固体電解質の応力が低い一方で，負極模擬合材では活物質が低ヤング率のために固体電解質の応力が高い．これにより正極模擬合材と比較して負極模擬合材で高イオン伝導率が得られた．本研究は模擬合材を用いて検討したが，全固体電池実機においても同様のイオン伝導特性の差が正極と負極にあると考えられる．

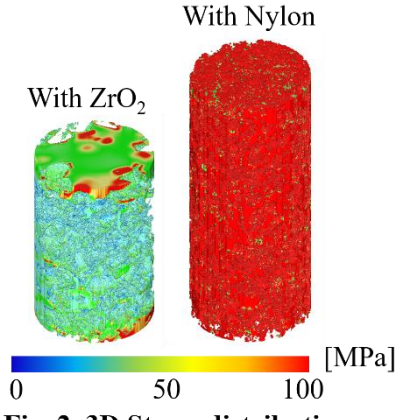



**Fig. 2. 3D Stress distribution**

### 謝辞

本研究の一部は公益財団法人 JKA の機械振興補助事業・競輪の補助を受けて実施しました．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) A.SakudaA, Hayashi, and M.Tatsumisago, Sci. Rep. 3, 2261(2013)
(2) A.Ohashi, M.Kodama, T.Yasuda, S.Hori, K.Suzuki, R.Kanno, and S.Hirai，電池討論会, 1F21(2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G25

## ピラー化炭素の全固体型リチウムイオン電池負極への応用

○松尾吉晃[1]，小川雄大[1]，甲斐丈嗣[1]，稲本純一[1]，後藤和馬[2]（兵庫県立大[1]，岡山大[2]）

Electrochemical properties of pillared carbons for the anode of all-solid-state lithium-ion battery
Yoshiaki Matsuo,[1] Yuta Ogawa,[1] Takeshi Kai,[1] Junichi Inamoto[1] and Kazuma Gotoh[2] (Univ. Hyogo,[1] Okayama Univ.[2])

### 1．目的

近年、高速で動作することが期待でき安全性の高い全固体型リチウムイオン電池が注目されている。負極活物質には液系電解質を用いた電池でも用いられる黒鉛等の材料が検討されているが、容量が不十分であったり、サイクル特性が不十分であったりするなどの問題もある。一方、我々はグラフェン間をシルセスキオキサン類で架橋した構造のピラー化炭素中に多量のリチウムを構造変化なく導入できることを見出している[1]。このことは、ピラー化炭素が全固体電池負極として用いた場合優れた特性を示すことを示唆していることから、本研究ではピラー化炭素中へ貯蔵できるリチウム量を調べるとともに、全固体電池負極特性を検討したので報告する。

### 2．実験

ピラー化炭素は酸化黒鉛をメチルトリクロロシランによって 3 回シリル化した後、真空下 500℃で熱処理することで得た。これを種々の量の金属リチウムと機械的に混合することでリチウムを導入し、$^{7}$Li NMR 測定、87 K での Ar ガス吸着測定を行った。また、ピラー化炭素をアセチレンブラック、$LiBH_4$ と混合し、これを $LiBH_4$ のペレット上に圧着し、ペレットの反対側には Li 金属箔を貼り付けることで全固体電池を作製[2]した。充放電は 130℃において定電流(8.8 mA $g^{-1}$)・定電圧法（下限電圧 0.05 V、上限電圧 1.6 V、6 h）で行った。

### 3．結果および考察

Fig. 1 に、25 および 30%の Li を導入したピラー化炭素の $^{7}$Li NMR スペクトルを示す。Li 添加量の少ない場合には 2.3 ppm 付近にピークが見られるのみであったが、添加量が 30%になると、260 ppm の金属リチウム由来のピークが見られた。Ar ガス吸着測定では、Li 導入量の増加とともに細孔が減少し 30%のリチウムを添加した試料では細孔がほとんどなくなっていたことから、Li を 30%添加すると細孔が飽和し、表面に Li が析出したものと考えられた。Fig. 2 に充放電カーブを示す。充電時の電圧はなだらかに低下して、容量は 1470 mAh $g^{-1}$ に達した。一方で放電時には、電圧はほぼ直線的に上昇し、アセチレンブラックからの Li の脱離によるものとされる 0.8 V 付近のショルダー[2]が幾分みられるが、再び直線的に上昇して容量は 1023 mAh $g^{-1}$ に達した。これはリチウムがピラー化炭素に 27%含まれていたことに相当し、リチウムを直接挿入した際の飽和量とほぼ等しい値であった。さらに 2 サイクル目以降の放電曲線は 1 サイクル目とほぼ同様であった。これは、リチウムの挿入時に構造変化が起こらないこと[1]に対応していると考えられる。以上の結果は、ピラー化炭素が高容量でサイクル特性にも優れた負極材料として期待できることを示している。

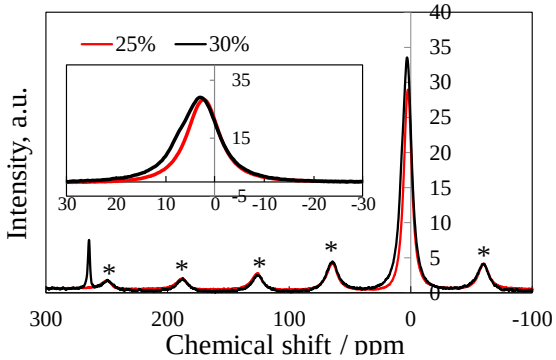



Fig.1 $^{7}$Li NMR spectra of pillared carbons containing (A): 25 and (B): 30 wt% of lithium metal. Inset: enlarged small chemical shift region. The asterisks indicate the peaks of spinning side band.

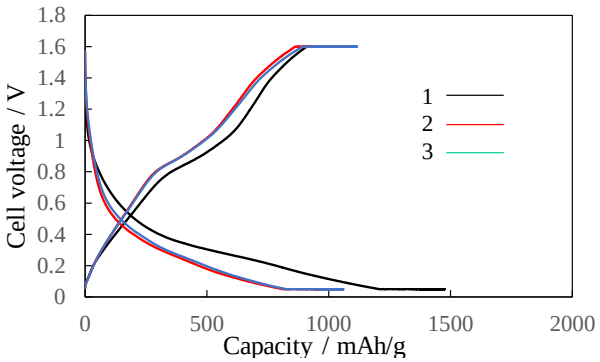



Fig.2 Charge-discharge curves of pillared carbon.

参考文献
(1) 青戸、松尾、第 5 回 JACI/GSC シンポジウム B-56
(2) K. Kawahito, et al., Mater. Trans. 57, 2016, 755-757

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G26

## $LiBH_4$ 系錯体水素化物固体電解質を用いたリチウム-硫黄全固体電池の電極/電解質界面安定性

○木須 一彰[1], 金 相侖[2], 大口 裕之[1], 折茂 慎一[1,2] ([1]東北大 WPI-AIMR, [2]東北大金研)

Interfacial stability between $LiBH_4$-based complex hydride solid electrolytes and Li metal anode for all-solid-state Li batteries

Kazuaki Kisu,[1] Sangryun Kim,[2] Hiroyuki Oguchi,[1] Shin-ichi Orimo[1,2] (WPI-AIMR Tohoku Univ.,[1] IMR Tohoku Univ.[2])

### 1．目的

錯体水素化物は、優れたリチウムイオン伝導特性・成形性・金属リチウムに対する安定性から全固体リチウム電池用固体電解質として注目されている [1-2]。代表的な錯体水素化物固体電解質である $LiBH_4$ は 110˚C 付近で構造相転移を起こし、その高温相は $1.0\times10^{-3}$ S cm$^{-1}$ 以上のリチウムイオン導電率を示す。また、$LiBH_4$ と LiI の固溶体では、$LiBH_4$ 高温相が低温領域でも安定化することが報告されており[3]、全固体リチウム電池の低温動作実現が期待されている。一方、この固溶体の金属リチウムに対する安定性や、それらを含めた電池評価の議論は十分に行われていない。そこで本研究では、$Li_4(BH_4)_3I$ 固体電解質を用いたリチウム硫黄全固体電池を作製し、その低温動作を実証するとともに、上記固体電解質の各種安定性を評価した。

### 2．実験

$LiBH_4$ と LiI をモル比 3:1 で調整し、400 rpm にて 5 時間のボールミリングを行うことで、固体電解質 $Li_4(BH_4)_3I$ を作製した。金属リチウムを用いた対称セルの充放電試験より、固体電解質の安定性評価を行った。硫黄粉末および Maxsorb®、Ketjen Black を重量比 2:1:1 で調整し、20 時間のボールミリングを行うことで、硫黄炭素正極複合体を作製した。これらの固体電解質、正極材料および金属リチウム負極を用いて全固体電池を構築し、電池特性を評価した。

### 3．結果および考察

図 1 に金属リチウムおよび固体電解質 $Li_4(BH_4)_3I$ を用いた対称セルの充放電試験結果を示す。充放電サイクルに伴う電圧変化はほぼ確認されておらず、$Li_4(BH_4)_3I$ 固体電解質がリチウム析出溶解反応に対して高い安定性を有することが分かった。図 2 に $Li_4(BH_4)_3I$ を用いたリチウム硫黄全固体電池の 90˚C における充放電試験結果を示す。2V 付近において硫黄正極材料特有の可逆容量が得られていることから、$LiBH_4$ の相転移温度以下である 90˚C においても、全固体リチウム硫黄電池として動作可能であることが確認された。また、高い放電容量（初期放電容量 : 1438mAh g$^{-1}$）および充放電効率（>99%, 3 サイクル目以降）も確認された。一方、充放電サイクルに伴って容量は減少した。当日は、$Li_4(BH_4)_3I$ 固体電解質/正極負極材料の界面安定性と電池特性との関係性について議論する。

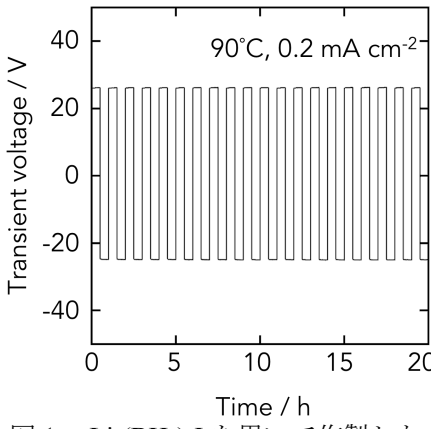



図 1　$Li_4(BH_4)_3I$ を用いて作製した金属リチウム対称セルの充放電プロファイル

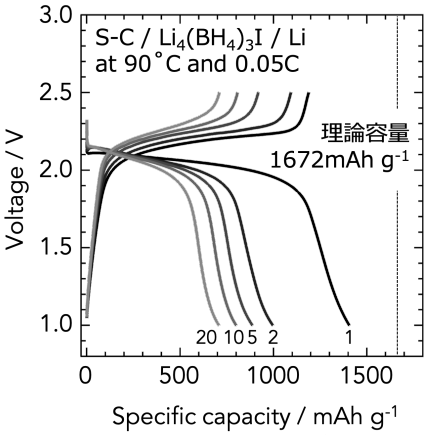



図 2 $Li_4(BH_4)_3I$ を用いて作製した全固体リチウム硫黄電池の 90˚における放充電プロファイル

本研究は文科省 JSPS 科研費（19K15305、19K15666、18H05513(新学術ハイドロジェノミクス)）の助成のもと実施した。

[1] M. Matsuo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 224103.
[2] S. Kim *et al.*, *Nat. Commun.*, 10 (2019) 1081.
[3] H. Maekawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 894.
[4] A. Unemoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 083901.
[5] K. Kisu *et al.*, *J. Power Sources*, 436 (2019) 226821.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション8（一般講演）

2020年3月17日(火) 16:30 ～ 17:30 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [1G27(一般講演)] 錯体水素化物固体電解質と NCA酸化物正極を用いた全固体電池の作製と電気化学特性

○吉田 流雅[1]、金 相侖[1]、木須 一彰[2]、伊賀 悠太[3]、彦坂 英昭[3]、山本 洋[3]、折茂 慎一[1,2]

（1. 東北大金研IMR、2. 東北大WPI-AIMR、3. 日本特殊陶業株式会社）

16:30 ～ 16:45

## [1G28(一般講演)] 錯体水素化物超リチウムイオン伝導体の水分安定性と水溶媒を用いた液相合成

○金 相侖[1]、木須 一彰[2]、松浦 豊[3]、野口 敬太[3]、野上 玄器[3]、折茂 慎一[1,2]（1. 東北大金研、2. 東北大WPI-AIMR、3. 三菱カ゛ス化学株式会社）

16:45 ～ 17:00

## [1G29(一般講演)] 薄膜固体二次電池の充放電特性改善

○津国 和之[1]、殿川 孝司[1]（1. 株式会社　日本マイクロニクス）

17:00 ～ 17:15

## [1G30(一般講演)] ナトリウム伝導性新規固体電解質の物性及び電池評価

○横幕 裕司[1]、平岡 紘次[1]、加藤 優輝[1]、稲葉 航平[1]、宮内 響[1]、関 志朗[1]（1. 工学院大学）

17:15 ～ 17:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1G27

## 錯体水素化物固体電解質と NCA 酸化物正極を用いた全固体電池の作製と電気化学特性

○吉田流雅[1]，金　相侖[1]，木須一彰[2]，伊賀悠太[3]，彦坂英昭[3]，山本　洋[3]，折茂慎一[1,2]
(東北大金研[1]，東北大 WPI-AIMR[2]，日本特殊陶業株式会社[3])

Electrochemical properties of all-solid-state batteries using complex hydride solid electrolyte and NCA oxide cathode
Ryuga Yoshida[1], Sangryun Kim[1], Kazuaki Kisu[2], Yuta Iga[3], Hideaki Hikosaka[3], Hiroshi Yamamoto[3], Shin-ichi Orimo[1,2]
(IMR, Tohoku Univ.,[1] WPI-AIMR, Tohoku Univ.,[2] NGK SPARK PLUG Co. ,LTD.[3])

### １．目的

錯体水素化物は高いイオン伝導率、広い電位窓、優れた成型性を有することから、全固体電池の固体電解質として注目されている[1]。最近、二種の籠状錯イオンを固溶させた錯体水素化物 0.7($LiCB_9H_{10}$)-0.3($LiCB_{11}H_{12}$)が、室温でイオン伝導率が $6.7\times10^{-3}$ S $cm^{-1}$ を示すことが明らかになった[2]。一方で、固体電解質として用いる際に、錯体水素化物は高い還元力を有するため、酸化物正極に対して高い反応性を示すという課題がある。本研究では、0.7Li($CB_9H_{10}$)-0.3Li($CB_{11}H_{12}$)固体電解質と NCA 酸化物正極を用いて作製した全固体電池の電気化学特性を調査すると同時に、中間層の被覆により電池特性の向上を試みた。

### ２．実験

錯体水素化物固体電解質 0.7Li($CB_9H_{10}$)-0.3Li($CB_{11}H_{12}$)は、Li($CB_9H_{10}$), Li($CB_{11}H_{12}$) (Katchem Ltd.)をモル比 7:3 で秤量、混合後、400 rpm でボールミリングを 20 h 行い合成した[2]。$Li(Ni_{0.87}Co_{0.1}Al_{0.03})O_2$ (NCA, 反応電位: 3.9 V, 理論容量: 200 mAh $g^{-1}$, 日本化学産業)と、NCA に $LiNbO_3$、$Li_3PO_4$、$Li_4TiO_{12}$ をゾルーゲル法[3]を用いて 3 wt% 被覆した計 4 種の正極(NCA、LNO-coated、LPO-coated、LTO-coated)を用意し、正極と固体電解質を 5:1 wt% で混合して複合正極(~13 mg)を作製した。全固体電池は 38 MPa で成型した固体電解質に、複合正極と Li 金属負極を 154 MPa で圧着して作製した。電気化学特性は、温度 25 °C、電圧 2.5 - 4.3 V、電流値 0.1 C (1 C = 200 mA $g^{-1}$)の定電流充放電試験で調べた。また、複合正極の充放電試験前後の反応性を X 線回折測定で調査した。

### ３．結果および考察

NCA、LNO-coated、LPO-coated、LTO-coated 正極を用いて作製した電池の充放電試験結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a)の初期充放電曲線が示すように、NCA の場合は初期充電容量が 99.6 mAh $g^{-1}$、初期放電容量は 58.0 mAh $g^{-1}$ であった。LNO-coated の場合は初期充電容量が 120 mAh $g^{-1}$、初期放電容量が 64.6 mAh $g^{-1}$ まで増加した。一方で、LPO-coated の場合は初期充放電反応が即座に終了し、LTO-coated の場合は初期充電容量が 90.4 mAh $g^{-1}$、初期放電容量が 34.8 mAh $g^{-1}$ まで低下した。また Fig. 1(b)の放電容量サイクル特性が示すように、NCA の場合は 2 サイクル目以降で充放電に伴い容量の低下がみられたが、LNO-coated と LTO-coated の場合では容量の低下が抑制された。以上の結果から、中間層の被覆により、錯体水素化物を用いた全固体電池の電気化学特性が改善可能であることが示唆された。また、0.7Li($CB_9H_{10}$)-0.3Li($CB_{11}H_{12}$)固体電解質は Li 金属負極に対して化学/電気化学的に安定であるため[2]、2 サイクル目以降の電池の劣化は、固体電解質と正極の副反応に起因すると考えられる。NCA を用いた複合正極を充放電試験前後に X 線回折測定を行った結果、NCA の酸化還元(充放電)反応が不完全な六方晶⇄単斜晶の領域[4]で反応していることも明らかとなった。当日は、作製した全固体電池の電気化学特性と、中間層の被覆効果の詳細について発表する。

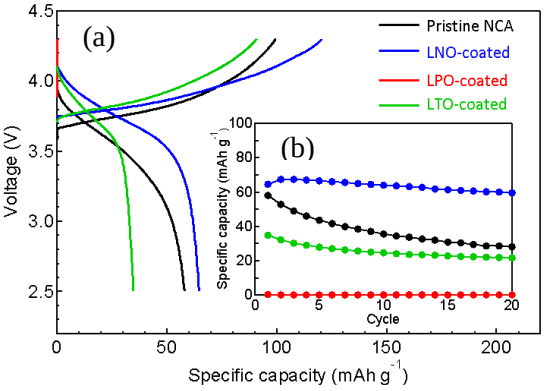


Fig. 1. (a) 初期充放電曲線 (b) 放電容量サイクル特性.

(1) R. Mohtadi and S. Orimo, *Nat. Rev. Mater.* **2**, 16091 (2017).
(2) S. Kim *et al*., *Nat. Comm.* **10**, 1081 (2019).
(3) C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press (1990).
(4) W. Yoon *et al*., *Electrochem. Comm.* **8**, 1257-1262 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G28

## 錯体水素化物超リチウムイオン伝導体の水分安定性と水溶媒を用いた液相合成

○金 相侖[1]，木須一彰[2]，松浦 豊[3]，野口敬太[3]，野上玄器[3]，折茂慎一[1,2]
（東北大金研[1]，東北大 WPI-AIMR[2]，三菱ガス化学株式会社[3]）

Water-stability and liquid-phase synthesis using water-solvent of complex hydride lithium superionic conductor
Sangryun Kim[1], Kazuaki Kisu[2], Yutaka Matsuura[1], Keita Noguchi[3], Genki Nogami[3], Shin-ichi Orimo[1,2]
(IMR, Tohoku Univ.,[1] WPI-AIMR, Tohoku Univ.,[2] Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.[3])

### １．目的

錯体水素化物は，高いリチウムイオン伝導率・広い電位窓・リチウム金属に対する高い安定性から全固体電池の固体電解質材料として注目されている[1]．近年，$Li(CB_9H_{10})$と $Li(CB_{11}H_{12})$の固溶により得られる $0.7Li(CB_9H_{10})$−$0.3Li(CB_{11}H_{12})$において，$Li(CB_9H_{10})$の高温相の構造(六方晶，$P3_1c$)が室温で安定化され，25 °C で $6.7 \times 10^{-3}$ S $cm^{-1}$ の超リチウムイオン伝導率が得られることが明らかになった[2]．今後の電池プロセスへの応用に向けては，水分や酸素などに対する大気安定性の検討や液相プロセスの構築も重要である．本研究では，暴露試験により系錯体水素化物の水分反応性を調べると同時に，水溶媒を用いた超リチウムイオン伝導体の液相合成を試みた．

### ２．実験

$Li(CB_9H_{10})\cdot xH_2O$ (Katchem Ltd.) と $Li(CB_{11}H_{12})\cdot xH_2O$ (Katchem Ltd.)を，それぞれ真空下(< $5 \times 10^{-4}$ Pa) 200 °C で 12 h，160 °C で 12 h 熱処理することで $Li(CB_9H_{10})$と $Li(CB_{11}H_{12})$を得た．固相合成では，$Li(CB_9H_{10})$と $Li(CB_{11}H_{12})$をモル比 7:3 で秤量，混合した後，400 rpm にて 20 h ボールミリングを行うことにより $0.7Li(CB_9H_{10})$−$0.3Li(CB_{11}H_{12})$を得た[2]．固相法により合成した $0.7Li(CB_9H_{10})$−$0.3Li(CB_{11}H_{12})$を用いてドライルームで露点を制御しながら暴露試験を行い，試料の水分反応性を調べた．液相合成では，モル比 7:3 の $Li(CB_9H_{10})$と $Li(CB_{11}H_{12})$を水溶媒に溶解させた後，乾燥により水溶媒を除去した．得られた粉末を用いて熱処理を行うことで目的の試料を合成した．暴露前後と合成前後の構造変化を X 線回折法とラマン分光法で評価した．相転移挙動を示差熱天秤で調べた．電気特性の評価は，正極に $TiS_2$，固体電解質に $0.7Li(CB_9H_{10})$−$0.3Li(CB_{11}H_{12})$，負極に金属リチウムを用いたセルで行った．

### ３．結果および考察

固相法により合成した試料を用いて行なった暴露試験では，水和反応による相分離が進行するものの，試料の分解は確認されなかった．また，暴露試料の熱処理により，固相法で合成した試料と同様の空間群(六方晶, $P3_1c$)を有する $0.7Li(CB_9H_{10})$−$0.3Li(CB_{11}H_{12})$が得られた．以上の結果から，$0.7Li(CB_9H_{10})$−$0.3Li(CB_{11}H_{12})$は熱力学的に安定であり，水和状態の試料は熱処理により結晶水除去と固溶反応が同時に達成できることが示唆される．これらの結果に基づいて $Li(CB_9H_{10})$と $Li(CB_{11}H_{12})$を用いて行なった液相合成では，水溶媒への溶解後に，溶媒除去と熱処理を行うことにより，超リチウムイオン伝導率を示す $0.7Li(CB_9H_{10})$−$0.3Li(CB_{11}H_{12})$が得られることが明らかになった(Fig. 1)．また，液相法と固相法で合成した $0.7Li(CB_9H_{10})$−$0.3Li(CB_{11}H_{12})$は，同レベルの電池特性を示した．以上より，錯体水素化物超リチウムイオン伝導体において，含水環境下での試料合成及び電池作製の可能性が示された．

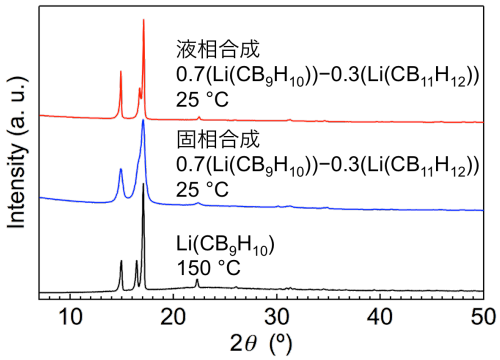



**Fig. 1** $Li(CB_9H_{10})$，固相法と液相法で合成した $0.7Li(CB_9H_{10})$−$0.3Li(CB_{11}H_{12})$の XRD 測定結果.

本研究は，科研費(19K15666，18H05513(新学術ハイドロジェノミクス))の支援のもと実施した．

[1] R. Mohtadi, S. Orimo, *Nat. Rev. Mater.*, **2** (2016) 16091.
[2] S. Kim et al., *Nat. Commun.*, **10** (2019) 1081.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G29

## 薄膜固体二次電池の充放電特性改善

○津国 和之[1], 殿川 孝司[1](1.株式会社　日本マイクロニクス)

Improvement of charge-discharge performance of thin film solid-state rechargeable battery

Kazuyuki Tsunokuni[1] and Takashi Tonokawa[1] (MICRONICS JAPAN CO., LTD[1])

### １．目的

ウェアラブル用途などを対象に、水素移動型の薄膜固体二次電池の開発を行っている。電気化学会第 86 回大会において、正極に酸化ニッケル、負極にシリコン酸化物を含むチタン酸化物、固体電解質に金属酸化物を含むシリコン酸化物を用いた薄膜固体二次電池の放電現象の解析結果について報告した。[1]

今回、解析結果を基に正極及び固体電解質の物質を変更し、単位面積当たりの放電容量の向上を検討した。

### ２．実験

試料はシリコン基板上に作製した。前回報告の試料では、正極はスパッタ法により成膜した酸化ニッケルを電気化学的に水酸化ニッケルに変えることで有効に機能したと考えられる。今回、単位面積当たりの放電容量の向上のため正負極の厚膜化を図ったが、従来の酸化ニッケル成膜による構造では厚膜化が困難であった。そこで、正極として水酸化ニッケルを直接成膜した。固体電解質はリーク電流低減のためスパッタ成膜による酸化タンタルに変更した。負極は前回と同様にシリコン酸化物を含むチタン酸化物を塗布・焼成法で成膜した。正負極の膜厚はそれぞれ 2μm である。なお、酸化タンタルと水酸化ニッケルの界面抵抗の低減のため、界面に塗布・焼成による酸化シリコン膜を挿入した。[2]

また、薄膜としての特長を生かすために 5μm 厚のステンレス箔の両面に薄膜固体二次電池を形成し、２並列としての放電特性を確認した。製造方法はシリコン基板上と同じであるが、成膜は各層毎にシートの表裏に交互に行った。

### ３．結果および考察

Fig.1 に充放電特性を示す。正極及び固体電解質を変更する前の構造の充放電特性は①である。正負極の膜厚はそれぞれ 0.4μm、 0.8μm、面積は 30x30mm$^2$ である。

一方、正極として 2μm の水酸化ニッケルを直接成膜し、固体電解質を酸化タンタル、負極膜厚を 2μm とした場合の充放電特性は②である。放電電圧は①と同等であり、この結果は正極の酸化ニッケルが電気化学反応により水酸化ニッケルに変化したとの、放電現象の解析から得られた結果を支持している。放電容量は正負極を厚膜化したことにより、約 3 倍に増加した。なお、シリコン基板上に形成した薄膜固体二次電池の低温特性などについても報告する。

次に、実際に薄い基板上に薄膜固体二次電池の形成を試みた結果を示す。基板には 5μm のステンレス箔を用い、基板両面に正負極 2μm 厚の薄膜固体二次電池を形成した。片面ずつ個別に充放電を確認した結果、表裏それぞれ 52μAh/cm$^2$, 55μAh/cm$^2$ であった。これをラミネートで挟み表裏を並列として充放電を行った結果が③である。表裏の合計値 107μAh/cm$^2$ とは一致しなかったが、97μAh/cm$^2$ の放電容量を得ることができた。

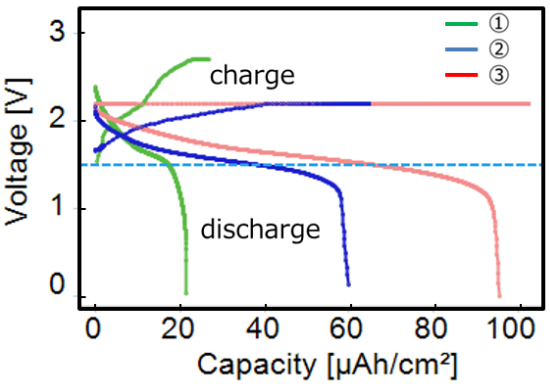



Fig.1 The charge-discharge profiles for three structures of thin film solid-state rechargeable batteries.
①The battery consists of the nickel oxide as a cathode and the silicon oxide with tin as an electrolyte on a silicon substrate.
②The battery consists of the nickel hydroxide as a cathode and the tantalum oxide as an electrolyte on a silicon substrate.
③The battery consists of the nickel hydroxide as a cathode and the tantalum oxide as an electrolyte on both sides of 5μm thick stainless film.

### ４．参考文献

(1) 津国　他, 第 86 回電気化学会要旨集 3P23 (2019)
(2) 殿川　他, 第 60 回電池討論会要旨集 3F06 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1G30

## ナトリウム伝導性新規固体電解質の物性及び電池評価

○横幕 裕司，平岡 紘次，加藤 優輝，稲葉 航平，宮内 響，関 志朗(工学院大)

Evaluation of physicochemical property and battery performance for Na conductive new solid electrolyte

Yuji Yokomaku, Koji Hiraoka, Kohei Inaba, Hibiki Miyauchi, Shiro Seki (Kogakuin Univ.)

### １．目的

現在、広く使用されているリチウムイオン電池は、電気自動車、再生可能エネルギー等の大型用途への適用が期待されているが、資源確保やコスト等の課題がある。そこで、資源制約が少なく低コストなナトリウム硫黄(Na-S)電池が注目されている。一般的に Na-S 電池は、理論エネルギー密度が 786Wh/kg で 4500 サイクル[1]と大容量蓄電システムとして導入例が増加しているが、電解質に β-$Al_2O_3$ を用いるため作動温度域が 300℃と高温であり、より低温での作動が望まれる。本研究では、安全性を担保した室温稼働型固体 Na-S 電池を実現するため、高い自立性を有する高分子固体電解質に着目をした。さらに比較的熱安定性の高い溶媒としてスルホラン(SL)を用いることで、室温で高いイオン伝導度や電極との界面形成性が期待できるゲル電解質の開発及び電池評価を行った。

### ２．実験

電解液として溶媒の SL 及び Na 塩の NaTFSA をモル比($x$SL+1NaTFSA, $x$=2,3,4,5,6)を変化させ調製した。調製した電解液とポリエーテル系モノマーを、重量比($y$[Na(SL)$x$]TFSA:(10-$y$)Polymer, $y$=1,2,3)と変化させ混合し、これを光重合開始剤を添加した後、UV 照射によるラジカル重合を行うことにより、ゲル電解質膜を作製した。熱重量測定(TG), 示差走査熱量分析(DSC)測定により熱安定性の評価、AC インピーダンス法によってイオン伝導度を評価した。



Fig. 1 Appearance of gel electrolyte.

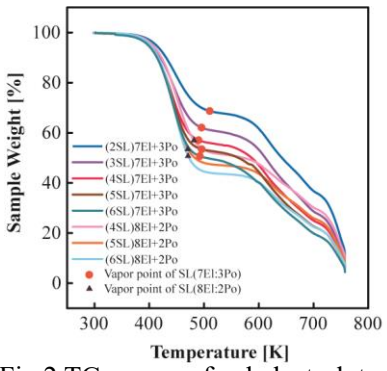



Fig.2 TG curves of gel electrolyte.

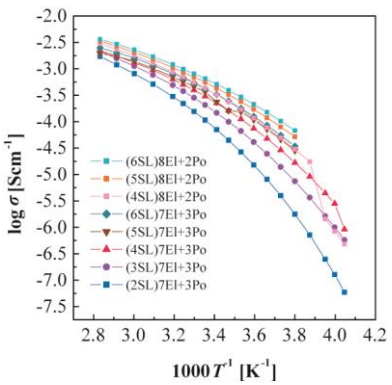



Fig.3 Temperature dependence for ionic conductivity of gel electrolyte.

### ３．結果および考察

Fig.1 に作製したゲル電解質膜の外観を示す。作製したゲル電解質は室温で高い自立性形成及び柔軟性を有し、ポリマー相が SL 電解液の保持相としての役割を果たすことが確認された。Fig.2 に作製したゲル電解質の TG 測定の結果を示す。380 K 付近において 1 段階目の重量減少が確認され、これは SL の揮発に対応すると考えられる。また、SL 組成の増加に伴って重量減少率が大きくなる傾向がみられた。ゲル電解質中の $Na^+$と配位していない遊離 SL が増加し、熱安定性が減少したと考えられる。さらに、373 K 以下ではゲル電解質の熱重量に変化が見られず、作製したゲル電解質は 373 K 以下の低温作動型 Na-S 電池への適用が期待された。Fig.3 にゲル電解質のイオン伝導度の温度依存性を示す。SL 添加による電解質の運動性の増大により、イオン伝導度が増加した。また、SL 組成が一定の場合にはポリマー組成が低い方、SL 量が一定の場合には SL 組成が高い方が高いイオン伝導度を示した。これは、イオン伝導において、SL 電解液が支配相と考えられるためである。従って、ポリマー組成が一定の場合、イオン伝導度は、SL 組成・量に大きく依存する可能性がある。本発表では詳細な Na 伝導性ゲル電解質の物性およびこれを適用した Na-S 電池の充放電試験結果について併せて報告する予定である。

(1) B. Dunn, H. Kamath, J-M.. Tarascon, *Science*, **334**, 929 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# 【電池の新しい展開】

## セッション1（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 09:00 ～ 10:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[1H01(一般講演)] Laplace変換インピーダンス法を用いたリチウム金属電極における非対称な充放電抵抗の解析

○谷端 直人[1,2]、森本 陸[1]、西川 慶[3]、武田 はやみ[1,2]、中山 将伸[1,2,3] （1. 名古屋工業大学、2. 京都大学ESICB、3. 物質・材料研究機構）

09:00 ～ 09:15

[1H02(学生講演)] EQCMを用いたリチウム金属負極反応の追跡

○内野 幸奈[1]、新井田 麻子[1]、西原 果穂[1]、近藤 敏啓[1] （1. お茶の水女子大学大学院）

09:15 ～ 09:30

[1H03(学生講演)] Li[N($CF_3SO_2$)$_2$]-スルホラン系電解液中における Li負極上に生成する被膜の解析

○内谷 僚宏[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学）

09:30 ～ 09:45

[1H04(学生講演)] 添加剤含有電解液中でのリチウム金属負極の電気化学特性

○須藤 良太[1]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1H01

## Laplace 変換インピーダンス法を用いたリチウム金属電極における非対称な充放電抵抗の解析

○谷端直人 [1, 2]，森本陸 [1]，西川慶 [3]，中山将伸 [1, 2, 4]　(名工大 [1]、京大 ESICB[2]、NIMS[3]、NIMS-GREEN[4])

Analysis of asymmetric resistances for lithium metal electrode using a Laplace transform impedance method

Naoto TANIBATA, [1, 2] Riku MORIMOTO, [1] Kei NISHIKAWA, [3] Masanobu NAKAYAMA[1,2,4]
(Nagoya Institute of Tech.,[1] Kyoto Univ. (ESICB).,[2] NIMS,[3] NIMS-GREEN [4])

### １．目的

リチウム金属電極はリチウム電池において高エネルギー密度化を実現すると期待されているが、充電時のデンドライト析出・成長が問題視されている[1]。近年、電極・電解液の界面抵抗を大きくすることでデンドライトを抑制されることが報告された[2]。電極・電解質の界面抵抗としては、一般的に脱溶媒和・溶媒和過程と電荷移動過程が存在し、脱溶媒和抵抗に大きなエネルギー障壁が存在すると考えられている[3]。しかし、それらの解析には従来の交流インピーダンス法が用いられている。Li デンドライトは、充電時の Li 析出時に起こる現象であるため、Li デンドライト抑制に関係する抵抗を測定するためには、充電過程と放電過程を別個に解析する必要である。我々は、Laplace 変換 (LT) インピーダンス法を用いて、リチウムイオン電池電極 (スピネル型 $LiMn_2O_4$) において、充放電時の界面抵抗に非対称性が存在することを示している[4]。本研究では、Li 金属を測定対象として充電過程と放電過程を分離できる LT インピーダンス法を適用した。そして、電解液の塩の種類が異なる場合の Li 金属電極における溶媒和・脱溶媒和過程の抵抗解析を行った。

### ２．実験

Li 金属電極の抵抗を調べるために、作用極、対極、参照極に Li 金属を用いた三極式ビーカーセルを用いた。高周波数側の抵抗の測定精度を高めるために、-30ºC で測定を行った。そのため、溶媒は他の溶媒に比べ-48ºCと低い凝固点をもつプロピレンカーボネート (PC) に固定した。そして、PC に代表的なリチウム塩 $LiClO_4$、$LiPF_6$、LiTFSI ($LiN(SO_2CF_3)_2$) を 1 mol/L 溶かした電解液を用いた。LT インピーダンス法のパルス電流の時間と電圧の測定間隔はすべて 5 s と 10000 point / sec とした。

### ３．結果および考察

Li 三極セルの交流インピーダンス測定を-30ºC で行ったところ、2 つの円弧抵抗成分が見られた。Adatom モデルから、高周波側 ($10^3$~$10^2$ Hz) が脱溶媒和、低周波側 ($10^0$~$10^{-1}$ Hz) が電荷移動抵抗と帰属される。このセルに対しての電流パルス印加後の応答電圧の時間依存性に対して Laplace 変換を行い、ナイキストプロットを得た。**Fig. 1** に示す $LiClO_4$ 塩を用いた結果に加えて、すべての Li 金属電極の充放電時の抵抗において、非対称性が存在することが明らかになった。また、等価回路を用いて抵抗解析を行った結果、すべての塩を用いたセルにおいて、脱溶媒和抵抗が溶媒和抵抗よりも小さな値となった。

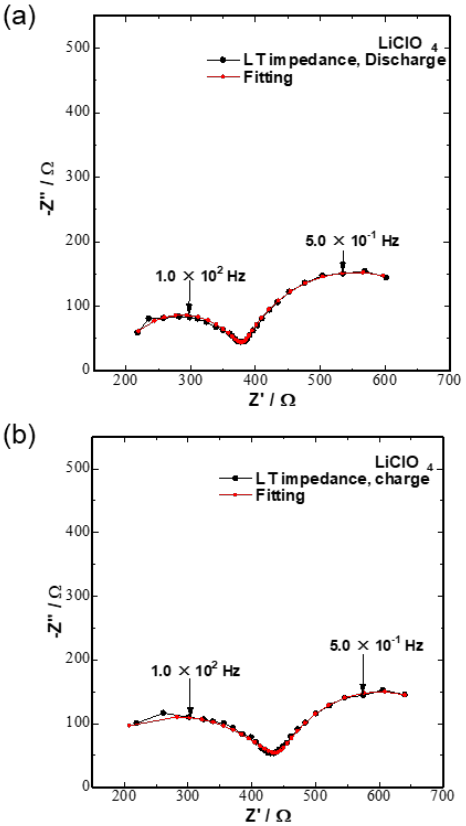



**Fig. 1.** Fitting results for the Laplace transformation impedance of the cell using $LiClO_4$ salt ((a) discharge process, (b) charge process).

References
[1] Xu, W. *et al., Energy Environ. Sci.* **7**, 513–537 (2014).
[2] Tao, R. *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 7003–7008 (2017).
[3] Abe, T. *et al., J. Electrochem. Soc.* **152**, A2151 (2005).
[4] Nakayama, M. *et al., J. Solid State Electrochem.* **21**, 1137–1143 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H02

## EQCM を用いたリチウム金属負極反応の追跡

○内野幸奈，新井田麻子，西原果穂，近藤敏啓，（お茶大）

*In situ* Investigation of Lithium Anode Reaction in Various Electrolyte Solutions Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Technique

Yukina Uchino, Asako Niida, Kaho Nishihara, and Toshihiro Kondo (Ochanomizu Univ.)

### １．目的

リチウム系蓄電池は，次世代の高容量蓄電池として注目されているが，樹枝状析出物であるデンドライトの形成などの点からリチウム金属負極の適用が課題の一つとなっている[1-3]．リチウムは全ての金属の中で最も負な還元電位を持つため，電解質や溶媒が還元分解され固体電解質相（Solid Electrolyte Interphase；SEI）と呼ばれる分解物が電極上に堆積する．SEI の組成や形態は用いる電極材料や電解液，形成する際の電気化学的条件などに左右され，この SEI が充放電サイクルでのリチウムの電析／溶解反応（リチウム金属負極反応）に影響を及ぼすことが明らかになっている[4,5]．

本研究では，銅電極上に電気化学的に SEI を形成させ，その SEI がリチウムの電析／溶解反応に及ぼす影響を調査した．電極表面の微小な質量変化や共振抵抗変化を観測することができる電気化学水晶振動子マイクロバランス（Electrochemical Quartz Crystal Microbalance；EQCM）法と，電極／電解液界面の抵抗や容量に関する知見を得ることができる電気化学インピーダンス（Electrochemical Impedance Spectroscopy；EIS）法により，リチウム金属負極反応を評価した．溶媒としてはテトラグライム（G4）を，電解質としては $Li[N(SO_2CF_3)_2]$（LiTFSI），$Li[N(SO_2F)_2]$（LiFSI），$LiSO_2CF_3$（LiTFSI）の 3 種のリチウム塩を用いた．

### ２．実験

Cu（99.999%）基板を超純水中で 2 分間超音波処理後乾燥させた．水分濃度 0.5 ppm 以下，酸素濃度 1 ppm 以下，高純度 Ar（99.9995%） 雰囲気のグローブボックス中（室温）で，上記の前処理した Cu 基板を作用極，Li（99.999%）シートを対極とした二極式電気化学セルを組み立て，電解液を入れたのちにグローブボックスから取り出して，15 度に保った恒温槽中に設置した．以下の条件で，① native–SEI の作製，② Li 電析，および③充放電測定を行い，反応中の質量変化ならびに反応前後のインピーダンスを測定した．

① native–SEI の作製　Cu 電極を開回路状態で 3 時間保った後，–0.01 mA $cm^{-2}$ または –1 mA $cm^{-2}$ で，電極電位がリチウムの核発生電位（–0.04 V）に達するまで定電流電解した．

② Li 電析　①で native–SEI を形成させた Cu 電極上に，–0.1 mA $cm^{-2}$ で 1 時間，定電流電解によって Li を電析した．

③ 充放電測定　+0.1 mA $cm^{-2}$・6 分間の定電流電解により Li を溶解（放電）させ，インターバルとして 0 mA $cm^{-2}$・6 分間，次に –0.1 mA $cm^{-2}$・6 分間の定電流電解により Li を析出（充電）させ，再度，0 mA $cm^{-2}$・6 分間行った．これを 1 サイクルとして，Li の溶解・析出を繰り返し，充放電測定を行った．

### ３．結果および考察

–1 mA $cm^{-2}$ の定電流電解で native–SEI を作製した際には，いずれの電解液においても native–SEI はほとんど形成されず，–0.01 mA $cm^{-2}$ の定電流電解と比較して Li 電析量も少なく，また充放電測定では，デンドライト形成を示す挙動が見られた．これに対して，–0.01 mA $cm^{-2}$ の定電流電解で native–SEI を作製すると，SEI の電荷移動抵抗については，3 種の電解液で大きな差は見られなかったが，1 M LiFSI in G4 を用いた時，最も純粋なリチウムが電析され，充放電サイクルも長く続いた．当日は，質量変化や共振抵抗変化，インピーダンスの結果を示し，各電解液における充放電サイクル特性をより詳細に議論する．

### 参考文献

(1) Y. Sun, N. Liu, and Y. Cui, *Nat. Energy* **1**, 16071 (2016).
(2) W. Xu, J. Wang, F. Ding, E. Nasybulin, Y. Zhang, and J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **7**, 513 (2014).
(3) X. Cheng and Q. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **3**, 7207 (2015).
(4) N. Togasaki, T. Momma, and T. Osaka, *J. Power Sources* **294**, 588 (2015).
(5) K. S. Smaran, S. Shibata, A. Omachi, E. Tomizawa, and T. Kondo, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 5203 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H03

## Li[N(CF$_3$SO$_2$)$_2$]-スルホラン系電解液中における Li 負極上に生成する被膜の解析

○内谷 僚宏[1]，芹澤 信幸[1]，片山 靖[1]（慶大[1]）

Analysis of the film formed on Li anode in sulfolane-based electrolytes of Li[N(CF$_3$SO$_2$)$_2$]

Tomohiro Uchiya,[1] Nobuyuki Serizawa,[1] and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.[1])

### 1．目的

Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (LiTFSA)とスルフォラン(SL)からなる高濃度電解液およびこれに 1,1,2,2,-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (HFE)を加えた電解液はリチウム硫黄電池の電解液として期待されている[1]．リチウム金属負極の可逆性には，負極上に生成する被膜が影響すると考えられている．本研究では，電気化学インピーダンス法（EIS），X 線光電子分光法（XPS）および透過型電子顕微鏡（TEM）により，負極上に生成する被膜のキャラクタリゼーションを行った．

### 2．実験

LiTFSA と SL をモル比で 1:2 に混合した電解液を調製し，これに HFE を加えた．この電解液中で Cu 電極を 0 V vs. Li|Li(I)の電位に保持することで被膜を形成し，対極および参照極に Li を用いた三電極セルまたは対極に Li を用いたコインセル により EIS 測定を行った．また，Cu 箔または Cu 製の TEM グリッドを Li 箔に接触した状態で電解液中に浸漬することで被膜を形成し，これらを monoglyme で洗浄した後に大気非暴露で XPS 測定および TEM 観察を行った．

### 3．結果および考察

三電極式セルを用いて 24 時間被膜形成した Cu 電極の Nyquist プロットを Fig. 1 に示す. HFE で希釈しない場合は直線状の軌跡が得られたのに対して，HFE で希釈した場合は被膜抵抗に帰属できる半円弧が観測された．SL 電解液中では，HFE を加えることで被膜形成が促進されたか，HFE の還元分解によって被膜が形成したと考えられる．

HFE を加えた電解液中で被膜を形成した Cu 電極の XPS スペクトルを Fig. 2 に示す．F 1s および C 1s スペクトルに $CF_3$ に帰属できるピークが観測されたことから，被膜には $TFSA^-$ またはその分解生成物が含まれていると考えられる．

TEM 観察では，10-100 nm 程度の被膜が観察された．同一視野で観察を続けると被膜が収縮したことから，被膜が有機物で構成されており電子線の照射によって分解したと考えられる．観察する場所によってエネルギー分散型 X 線分析で得られるスペクトルの強度比に差があることから，形成した被膜は不均一だと考えられる．

本研究は科学技術振興機構（JST）・先端的低炭素化技術開発　特別重点領域次世代電池（ALCA-SPRING）からの委託により実施された．関係者各位に謝意を表します．

### 参考文献

(1) A. Nakanishi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 14229 (2019).

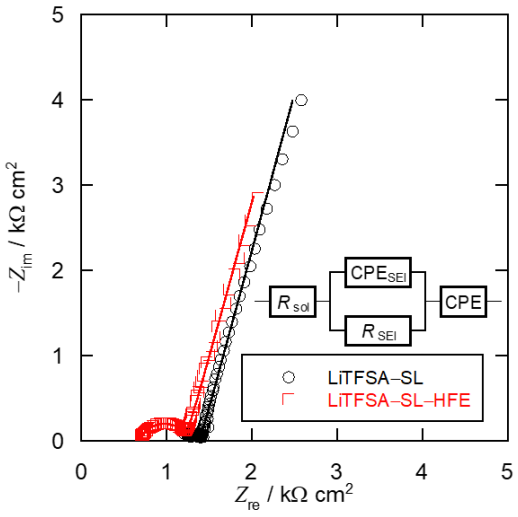



Fig. 1 Nyquist plots of a Cu electrode in LiTFSA-SL-HFE (1:2:0 or 1:2:2) after film formation at 0 V for 24 h at 313 K. The fitting results are shown as the solid curves. Insert: the equivalent circuit for the Cu/electrolyte interface.

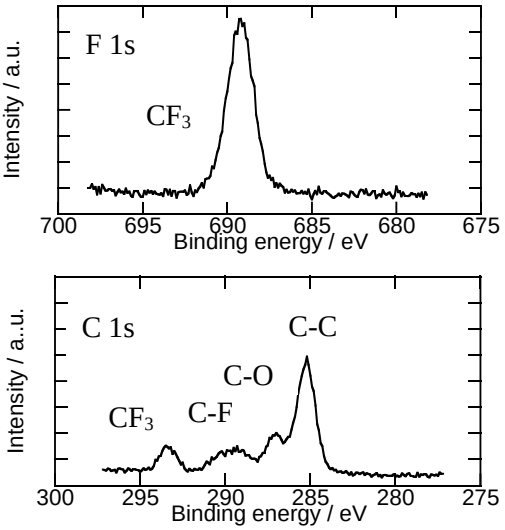



Fig. 2 XPS spectra of a Cu electrode after immersion in LiTFSA-SL-HFE (1:2:2) in contact with Li foil.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H04

## 添加剤含有電解液中でのリチウム金属負極の電気化学特性

○須藤　良太，金村　聖志（首都大）

Electrochemical Characteristic of lithium metal anode in electrolyte containing additives

Ryota Sudo, and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

### １．目的

リチウム金属電池はリチウムデンドライトの析出が課題であり、実用化の妨げとなっている。当研究室では、リチウム金属電池の実用化にむけて、デンドライドを抑制することを目的に３次元規則配列多孔構造（3DOM）を有するポリイミドセパレータを開発してきた。そこで本研究ではさらなるデンドライド抑制・高性能化を目的とし、非水電解液に添加剤としてフルオロエチレンカーボネートを使用することでリチウムデンドライトを抑制するために、添加量の最適化を行った。

### ２．実験

Ethylene carbonate (EC)に 1 mol $dm^{-3}$ の Lithium Hexafluorophosphate ($LiPF_6$)を溶解した電解液に Fluoroethylene Carbonate (FEC) を x wt%(x = 3.0, 4.0, 5.0)の重量%で混合、撹拌し電解液を調製した。ラミネートセル（正極:$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(NCM)、負極:Li、セパレータ：三次元規則配列多孔構造を有するポリイミド(3DOM PI)セパレータ、電解液: $LiPF_6$/EC + x wt% FEC）を作製し充放電試験を行い、サイクル特性を調査した。交流インピーダンス試験、走査型電子顕微鏡(SEM)により、Li 金属の析出形態、充放電試験後の電極状態を評価した。

### ３．結果および考察

Fig.1 に 1 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$/EC と 1 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$/EC + x wt% FEC を用いた NCM/Li セルのサイクル特性を示す。1 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$/EC を用いたセルは 50 サイクル以降でクーロン効率が減少したのに対して、FEC を添加した電解液を用いたセルにおいては 100 サイクル以降でも高いクーロン効率を示した。また、充放電試験後のラミネートセルを解体した後、リチウム金属負極を取り出して、少量の Dimethyl carbonate (DMC)で洗浄し SEM 観察を行った。Fig.2 に電子顕微鏡写真を示す。FEC の添加量が増加すると、リチウムは塊状に析出し、負極表面の空隙が少なくなることが観察された。この電気化学特性の向上は、リチウム金属負極表面の体積が小さくなったことで、負極表面と電解液との副反応が減少したためであると考えられる。

電気化学インピーダンスの結果なども含めてリチウム金属の特性改善に関する基本的な考え方について議論する。

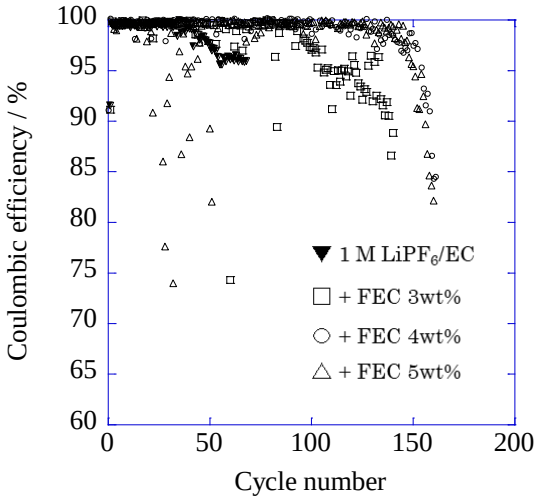



**Fig. 1** Cycle performance of NCM/Li cells in 1 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$/EC + x wt% FEC and 1 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$ / EC electrolytes.

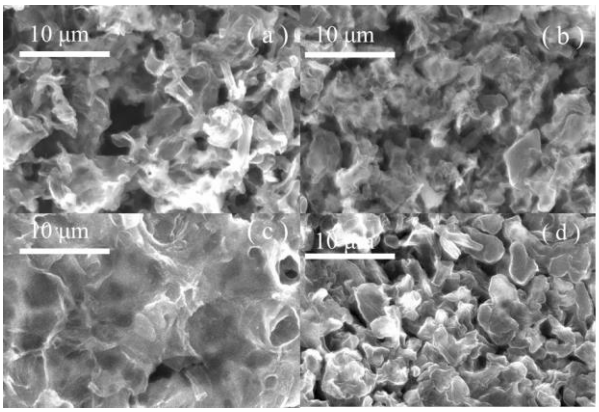



**Fig. 2** SEM images of the Li electrode,1 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$/EC = (a),1 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$/EC + x wt% FEC = (b) 3 wt%, (c) 4 wt%, (d) 5 wt%.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

## セッション2（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 10:00 ～ 11:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[1H05(学生講演)] イオン液体含浸3DOMポリイミドセパレータを用いたリチウム金属二次電池の電気化学特性評価

○新堀 雄麻[1]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京大学院）

10:00 ～ 10:15

[1H06(一般講演)] 黒鉛へのリチウムイオン挿入脱離挙動に及ぼす電極構造の影響

○丸山 翔平[1]、丸山 純[1]、福原 知子[1] （1. 大阪産業技術研究所）

10:15 ～ 10:30

[1H07(学生講演)] 表面改質した低温焼成易黒鉛化炭素の Na吸蔵・放出特性 ー EIS測定による Naと Liの比較ー

○藤井 勇生[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）

10:30 ～ 10:45

[1H08(学生講演)] 廃タオル炭化炭素材の SIB負極としての可能性調査（Ⅱ）ー加熱条件による反応抵抗の変化ー

○加納 達也[1]、高根 愁平[1]、菅田 桂輔[1]、藤井 勇生[1]、中原 生恵[1]、鈴木 純二[1] （1. 松江工業高等専門学校）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1H05

## イオン液体含侵 3DOM ポリイミドセパレータを用いた リチウム金属二次電池の電気化学特性評価

○新堀雄麻，金村聖志（首都大院）

Characterization of Lithium Metal Rechargeable Battery using Three-Dimensionally Ordered Macroporous Polyimide Separator Impregnated with Ionic Liquid.

Yuma Shimobri and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

### １．目的

近年リチウムイオン電池は可燃性電解液の発火による事故が多く報告され、安全対策が強く求められている。そこで、イオン液体に支持塩を溶解させた不燃性電解液が注目されている。イオン液体を電解液とした際、負極材料にはグラファイトや $Li_4Ti_5O_{12}$ などが選択されるが、カチオン成分の炭素層間への侵入や起電力が低いといった課題がある。それに対し、リチウム金属負極は容量密度が高く（3861 mA h $g^{-1}$）、最も卑な標準電極電位（−3.045 V vs. SHE）を有することから理想的な負極材料であると言える。しかし、リチウム金属負極は充電過程においてリチウム金属表面上に樹枝（デンドライト）状のリチウムが析出し、電池のサイクル性能や安全性が低下することが知られている。当研究室では、3 次元規則配列多孔構造（3DOM）を有するポリイミド（PI）膜を作製しこれをセパレータとして使用し電流密度分布を均一化し、非水系電解液系中でのリチウムデンドライトの析出を抑制できることを報告してきた[1,2]。そこで本研究では、リチウム金属電池にイオン液体を含侵させた 3DOM-PI セパレータを用いることでさらなるリチウムデンドライトの抑制および電極界面の安定化を試みた。

### ２．実験

Li | 3DOM-PI | Li 対称セルを作製し、リチウム溶解析出試験を行った。リチウム金属は厚み 20 μm、電解液には 1 mol $dm^{-3}$ LiTFSA / EMITFSA を用いた。電流密度は 2 mA $cm^{-2}$ に設定し、リチウム利用率が 50 %となるようにした。また、Li | 3DOM-PI | NCM523 のフルセルを作製し、0.1 C で充放電サイクル試験を行った。リチウム金属は厚み 20 μm、電解液には 1 mol $dm^{-3}$ LiTFSA / EMITFSA、正極は NCM523 と導電助剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを重量比 92:4:4 で Al 箔上に塗工したものを作製し、Φ14 mm で打ち抜いた。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に Li | 3DOM-PI | Li 対称セルの溶解析出試験結果を示す。150 サイクルを通して過電圧が約 60 mV となっていることから、3DOM-PI セパレータは Li デンドライトによる短絡がなく、リチウム金属とセパレータの間で安定した界面形成およびリチウムの溶解析出が行われていると考えられる。Fig. 2 に Li | 3DOM-PI | NCM523 の充放電曲線を示す。25 サイクル以上にわたって過電圧の上昇などは確認されず、安定した界面抵抗、充放電容量およびクーロン効率を示した。

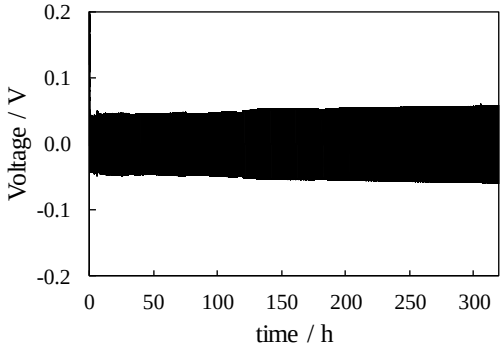



Fig. 1. Voltage change of the cell using 3DOM-PI separator and 1 mol $dm^{-3}$ LiTFSA / EMITFSA during Li plating / stripping.

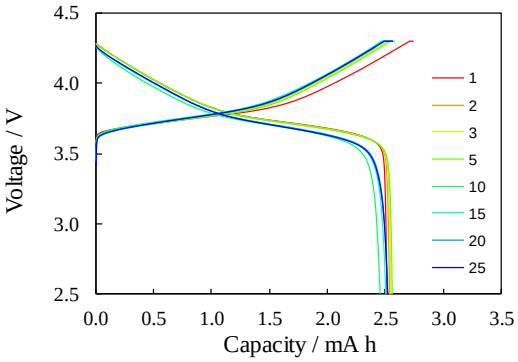



Fig. 2. Charge – Discharge curves of the cell using 3DOM-PI separator and 1 mol $dm^{-3}$ LiTFSA / EMITFSA.

### 参考文献

(1) 笹島慶二　他，第 50 回電池討論会要旨集，p. 55 (2009).
(2) 笹島慶二　他，第 51 回電池討論会要旨集，p. 33 (2010).

### 謝辞

本研究は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H06

## 黒鉛へのリチウムイオン挿入脱離挙動に及ぼす電極構造の影響

○丸山翔平，丸山純，福原知子（大阪産業技術研究所）

Effect of electrode structure on behavior of lithium-ion intercalation/deintercalation into graphite

Shohei Maruyama, Jun Maruyama, and Tomoko Fukuhara (ORIST)

### １．目的

現在，車載用途をはじめとした電池のさらなる高容量化，高入出力化が求められているが，容量の増大のために高密度，厚膜とした電極では，一般に高速充放電時における容量低下が著しく，高入出力を得ることが難しい．高速充放電時には電極での充放電反応が不均一に起きると考えられるため，充放電時での反応分布の詳細を明らかにすることは，高容量化と高入出力化を両立する電極の設計指針を得るために重要である．これまで，充放電時における電極の挙動を空間分解的に調べる手法が報告されている[1,2]が，不均一な充放電が容量低下に与える影響を明らかにするためには，充放電に伴う電極の挙動と，電極の構造との関係をより詳細に調べることが重要である．本研究では，電極の構造が黒鉛の充放電挙動に与える影響を明らかにするために，その場ラマン分光法を用いて充放電時における黒鉛合剤電極の構造変化を調べた．合剤電極の表面と内部とをそれぞれ観察するための測定セルを構築し，ラマンスペクトルの変化を比較することにより，電極の表面と内部での黒鉛のリチウムイオン挿入脱離挙動の違いについて検討したので報告する．

### ２．実験

黒鉛，ポリフッ化ビニリデン（PVDF）およびアセチレンブラックを重量比 88:10:2 で混合し，銅箔上に塗布して合剤電極を作製した．合剤内部の観察に用いる電極については，あらかじめ直径 100 μm 程度の穴を開けた銅箔上への塗布を行った．電極の厚さは約 50 μm，密度は 1.6 g $cm^{-3}$ 程度であった．この電極を，2032 コインセルをもとに作製した測定用セルに組み込んだ．セルは電極の表面部分を観察するものと，内部を観察するものとをそれぞれ構築した．内部を観察するセルは，銅箔の開孔部を通して合剤電極を裏側から観察する構成とした．セルの対極にはリチウム箔，電解液には 1 mol $dm^{-3}$ リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）/炭酸エチレン（EC）＋炭酸ジエチル（DEC）[1:1 vol]を用いた．電流密度 37.2 mA $g^{-1}$（充放電レート 0.1C）で 1 サイクル予備充放電を行ったのち，74.4 mA $g^{-1}$（0.2C）で定電流充放電を行いながら，波長 532nm の励起光を用いて 1 分毎にラマンスペクトルを取得した．

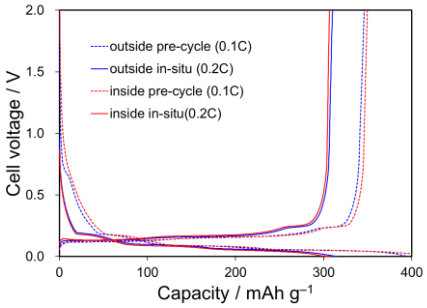



Fig. 1. Charge—discharge curves of the graphite electrodes with the cell designed for Raman observation.

### ３．結果および考察

Fig. 1 にラマン測定用のセルを用いて得られた充放電曲線を示す．表面観察用，内部観察用のいずれもリチウムイオン挿入脱離によるとみられる充放電プラトーを示し，両者に大きな違いはなかった．予備充放電では理論容量に近い可逆容量が得られたので，作製したセルはいずれも支障なく充放電できたものと判断した．Fig. 2 に 0.2C 充電時の電極の表面および内部におけるラマンスペクトルを示す．充電時のスペクトル変化は，いずれもリチウムイオンの黒鉛への挿入を示した．合剤電極内部を測定した場合では表面付近を測定した場合と比較して，充電の進行に伴うスペクトル変化が遅くなったことから，0.2C 程度の比較的低速充電においても，充電深度が不均一に変化することが明らかとなった．

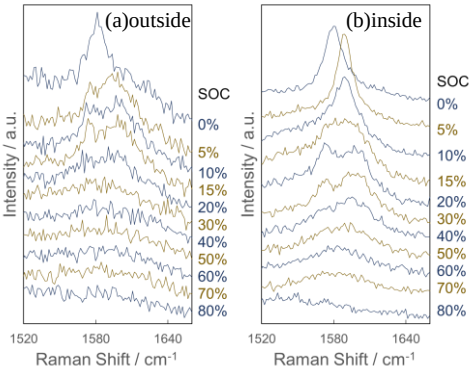



Fig. 2. In situ Raman spectra for (a) outside and (b) inside of the graphite composite electrodes during a charge at 0.2C. SOC indicates the state of charge estimated from the charge capacity.

(1) K. Kitada *et al.*, *J. Power Sources*, **301**, 11 (2016).
(2) X. Zhang *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500498 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H07

## 表面改質した低温焼成易黒鉛化炭素の Na 吸蔵・放出特性
## －EIS 測定による Na と Li の比較－

○藤井勇生[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]）

Na Insertion/Extraction Characteristics of Surface Modified Low Temperature Fired Soft Carbon
-Comparisons between Na and Li by the EIS Measurement-

Y. Fujii,[1] K. Sugata,[1] Y. Omura,[1] N. Kubota,[1] and J. Suzuki[1] (NIT Matsue College[1])

### １．目的

易黒鉛化炭素（SC）は焼成温度とともに内部構造が変化し，約 3000°C で黒鉛化する．比較的低温で焼成された易黒鉛化炭素（LFSC）は Na 格納能を有する．焼成温度が異なる LFSC の内部構造と Na 吸蔵・放出特性との関係について系統的な評価が可能である．

先行研究では焼成温度が異なるいくつかの LFSC における Na 吸蔵・放出反応速度を見かけの拡散係数（$D_{chem}$）として見積もった．未処理の LFSC では Na の $D_{chem}$ は $1\times10^{-9}$ ~ $1\times10^{-10}$ $cm^2/sec$ であり，同じ試料における Li の $D_{chem}$ よりも 1 桁程度小さい値であった．その中で比較的 Na の $D_{chem}$ が大きい 800°C 焼成 LFSC に対して Ag 蒸着後に減圧加熱する表面改質を施したところ，Na 吸蔵・放出反応速度が著しく増大し，Na の $D_{chem}$ は一桁増大した [1].

反応速度増大の要因について電気化学的インピーダンス測定（EIS）を用いて素反応ごとに調査した．Na の電荷移動抵抗の激減が確認された．表面改質によって 800°C 焼成 LFSC の本質に近い電極性能が引き出されたことが示唆された [2]．そこで $D_{chem}$ と同様に，EIS による焼成温度に関する系統的な評価および Li との比較を行い，LFSC 表面における Na 吸蔵・放出反応抵抗が Li と比べ本質的に小さいのか否かを明らかにする．

### 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（CSM）．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 mol/L の $NaClO_4$ 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．Li を吸蔵･放出させる際には対極と参照極には金属 Li を用い, 電解液には 1 mol/L の $LiClO_4$ を含む PC を用いた．

測定は CV を走査速度 0.1 mV/sec，走査範囲 5 mV ~ 2000 mV（vs.$Na/Na^+$）で行った．その後 EIS 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

700°C 焼成 LFSC の Pristine と CSM の放電 300 mV における EIS 結果を示す．左側の円弧は被膜抵抗（$R_f$）に由来し，右側の円弧が電荷移動抵抗（$R_{ct}$）に由来する．Na 放出時は表面改質により $R_{ct}$ が激減することが明らかになった．Li 放出時も表面改質により $R_{ct}$ が減少する傾向にあった．Pristine では Na 放出時の $R_f$ と $R_{ct}$ の合計が Li 放出時よりも大きい．一方，CSM では Na 放出時の $R_f$ と $R_{ct}$ の合計が Li 放出時を下回った．700°C 焼成 LFSC の表面における反応速度は Na が Li を上回ったことが示唆された．同様の実験を焼成温度の異なる LFSC に対して行った．焼成温度に伴う電極特性の変化について系統的な評価を発表で述べる．

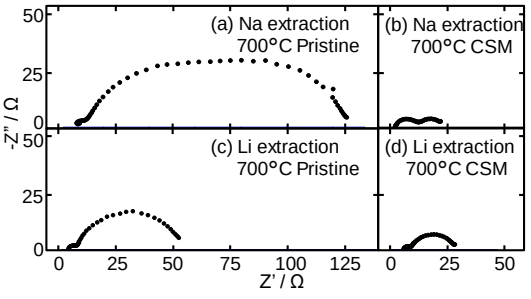



**Fig. 1.** Cole-Cole plots during discharge at 300 mV of 700°C fired LFSC felts. (a) Na extraction of Pristine, (b) Na extraction of CSM, (c) Li extraction of Pristine, (d) Li extraction of CSM

(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，**1O13**，2019.3.27.

**Acknowledgement**: This work was partially supported by the Asahi Glass Foundation.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H08

## 廃タオル炭化炭素材の SIB 負極としての可能性調査（Ⅱ）
## －加熱条件による反応抵抗の変化－

○加納達也[1]，高根愁平[1]，菅田桂輔[1]，藤井勇生[1]，中原生惠[1]，鈴木純二[1]（松江高専[1]）

Examinations of Carbonized Towel's Potential as a Sodium Ion Battery Negative Electrode (Ⅱ)
-Change of Reaction Resistance Depending on Heating Conditions-

T. Kano,[1] S. Takane,[1] K. Sugata,[1] Y. Fujii,[1] I. Nakahara,[1] and J. Suzuki[1] (NIT Matsue College.[1])

### １．目的

低炭素・循環型社会を目指してバイオマス資源の積極的活用が推進されている．島根県では安価で高性能な電気二重層キャパシタ電極材として，産業廃棄された木綿タオルを炭化して得られる活性炭素材（CT: 850°C 焼成）が開発された[1]．一方で CT は難黒鉛化炭素材であり，SIB 負極材として十分な Na 吸蔵・放出特性を示した．さらに CT に Ar 気流中で 850°C 以上で加熱処理を施すと最大で 294 mAh/g の大きな放電容量が得られた[2]．今回は Ar 気流中の加熱処理温度の変化に伴う，SIB 負極特性の変化を Na 吸蔵・放出反応の素反応に着目して評価することとした. 加熱処理温度が異なる試料に対して電気化学的インピーダンス測定（EIS）を行った.

### ２．実験

試料は廃タオル炭化炭素材（CT：佐藤工務所製，$CO_2$ 賦活）を用いた．Ar 気流中で 300°C ~ 1100°C で加熱処理を 1 時間施した．試料を 0.7 cm × 0.7 cm，約 5.0 mg に切り出し，Ni 線でリードをとった Ni エキスパンデットシートで挟み込み，周りをスポットウェルドで溶接したものを試験極に用いた．対極・参照極には金属 Na を用いた．電解液には 1 mol/L の $NaClO_4$ を含むプロピレンカーボネイト（PC）を用いた．上記の条件で 3 極式電解セルを作成した.

測定は CV を走査速度 0.1 mV/sec，走査範囲 5 mV ~ 2000 mV（vs.Na/Na$^+$）で行った．EIS は測定電位 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

実験結果の一例として Fig.1 にそれぞれ 300°C, 850°C で加熱した試料の CV 図を示す．300°C で加熱した場合は放電ピーク電流値が 0.229 A/g, 放電容量は 225 mAh/g であった．一方で 850°C で加熱した場合は放電ピーク電流値が 0.312 A/g，放電容量は 245 mAh/g と増大した．各試料の反応抵抗を調査するため EIS 測定を行った.

Fig.2 にそれぞれの EIS 結果を示す．双方で被膜抵抗（左側），電荷移動抵抗（右側）に由来する 2 つの円弧が確認された．300°C で加熱した場合は被膜抵抗が 8.12 Ω，電荷移動抵抗は 28.6 Ω であった. 一方で 850°C で加熱した場合は被膜抵抗が 2.0 Ω，電荷移動抵抗が 30.4 Ω であった．双方の電荷移動抵抗に大きな違いは見られなかった．しかし，被膜抵抗は 850°C の場合が 300°C の場合と比べ小さくなった．加熱処理温度を高くすると被膜抵抗が減少することが分かった．発表ではその他の温度で加熱処理した場合の結果も交えても述べる.

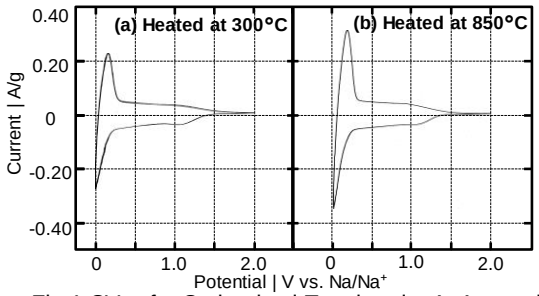



Fig.1 CVs of a Carbonized Towel under Ar Atmosphere. (a) heated at 300°C, (b) heated at 850°C

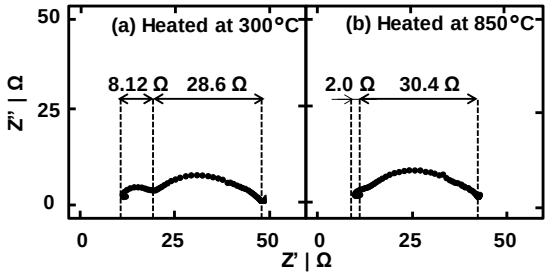



Fig.2 Cole-Cole plots during discharge at 300 mV of Carbonized Towel. (a) heated at 300°C, (b) heated at 850°C

(1) J. Suzuki, I. Isida, M. Fukuma, and Y. Uchida, *Electruchemistry*, **80**, 883-885 (2012).
(2) 高根愁平，菅田桂輔，藤井勇生，中原生惠，鈴木純二，電気化学会第 86 回大会，**1O15**，2019.3.27.

**Acknowledgement**: This work was partially supported by the Asahi Glass Foundation.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション3（一般講演）

2020年3月17日(火) 11:00 ～ 12:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [1H09(一般講演)] グライム系電解液中における黒鉛電極への溶媒和リチウムイオン共挿入挙動

○稲生 朱音[1]、近藤 靖幸[1]、横山 悠子[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、福塚 友和[2]、安部 武志[1]（1. 京都大学大学院、2. 名古屋大学大学院）

11:00 ～ 11:15

## [1H10(一般講演)] リチウム二次電池用ケイ化物電極の Li吸蔵－放出機構の解明

○道見 康弘[1,3]、薄井 洋行[1,3]、杉本 海[2,3]、後藤 和馬[4]、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、4. 岡山大院自然）

11:15 ～ 11:30

## [1H11(一般講演)] SEI被膜形成の抑制による Li-Sn系金属間化合物負極のサイクル性向上

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

11:30 ～ 11:45

## [1H12(一般講演)] 次世代電池構成へ向けた Si負極への Li-ナフタレン溶液による Liプレドープ技術

○齋藤 守弘[1]、石井 駿也[2]、近藤 篤[1]、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）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1H09

## グライム系電解液中における黒鉛電極への溶媒和リチウムイオン共挿入挙動

○稲生朱音 [1]，近藤靖幸 [1]，横山悠子 [1]，宮原雄人 [1]，宮崎晃平 [1]，福塚友和 [2]，安部武志 [1]
（京大院工 [1]，名大院工 [2]）

Co-intercalation reaction of solvated-lithium ion into graphite electrodes in glyme-based electrolyte solutions
Akane Inoo[1], Yasuyuki Kondo[1], Yuko Yokoyama [1], Yuto Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1], Tomokazu Fukutsuka[2], and Takeshi Abe[1] (Kyoto Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

### １．目的

リチウムイオン電池（LIB）にはエチレンカーボネート（EC）を主溶媒としたエステル系電解液が使用されてきたが、近年、R-$(OCH_2CH_2O)_n$-R で表されるグライム類を主溶媒とした電解液の研究が多くなされている [1-3]。中でも従来のリチウムイオン電池には望ましくなかった溶媒和リチウムイオンの共挿入反応を電池反応として用いた報告もあり、高いレート特性を示している [3]。グライム類にはトリグライム（G3）のような末端アルキル基がメチル基である対称グライム以外に、両端のアルキル基が異なる非対称のグライムが存在する。これまで対称グライムを用いた共挿入反応については詳細に調べた報告はあるが、非対称グライムの共挿入挙動について詳細に調べた報告はない。本研究では末端のアルキル鎖の片方がブチル基になったブチルメチルジグライム（BMG2）またはブチルメチルトリグライム（BMG3）に注目し、非対称グライムを用いた電解液中での溶媒和リチウムイオンの黒鉛電極への共挿入挙動について調べた。さらに対称グライムとの比較を行い、末端アルキル鎖の違いが電気化学特性に与える影響についても検討した。

### ２．実験

作用極に天然黒鉛（SNO-15）を用いた合剤電極、対極と参照極にリチウム金属を用いた三極式セルを構築した。以降の電位はリチウム金属基準で示す。電解液には 1 mol $dm^{-3}$ $LiCF_3SO_3$/ BMG2 または BMG3 を用いた。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 0–3.0 V、走査速度 0.1 mV $s^{-1}$）を行った。また、充放電測定（電流密度 18.6 mA $g^{-1}$、電位範囲 0.05 – 3.0 V）を 2032 型コインセルを用いて行った。さらに黒鉛電極の構造解析として、X 線回折測定を行った。

### ３．結果および考察

サイクリックボルタモグラムでは、1.2 V 付近から還元電流、酸化電流が BMG2 では 0.9 V、BMG3 では 0.65 V 付近からそれぞれ観測され、溶媒和リチウムイオンの共挿入脱離反応の進行が示唆された。Figure 1 に $LiCF_3SO_3$/ BMG2, BMG3 中で得られた充放電曲線を示す。可逆容量は 80−90 mAh $g^{-1}$ と低いものの、どちらの電解液においても高いサイクル安定性を示した。また、対称グライムに比べ高い挿入脱離反応の可逆性を示すことがわかった。$LiCF_3SO_3$/BMG2, BMG3 中で定電位保持を 0.3 V で行った後の黒鉛電極の XRD パターンから、どちらの電解液においても stage 1 の BMG2-$Li^+$-GIC、BMG3-$Li^+$-GIC が得られた。サンドイッチ厚 $I_c$ を算出したところ、それぞれ 1.14 nm、1.13 nm であった。G*n*-$Li^+$-GIC（$n$=1−4）の $I_c$ は 1.11−1.14 nm であり、非対称グライムは嵩高いブチル基を有するにもかかわらず、$I_c$ の値は対称グライムと同程度であることが分かった。

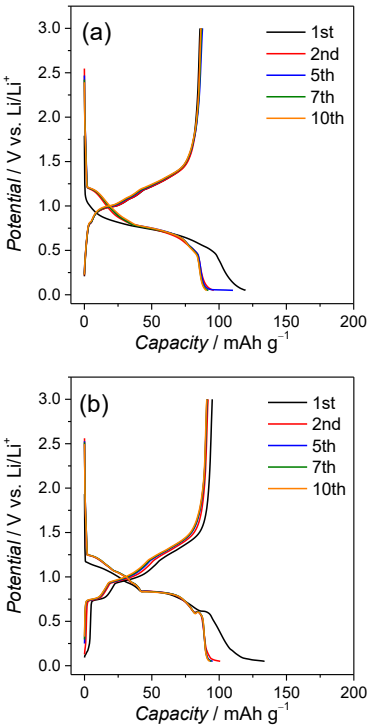



**Fig. 1.** Charge and discharge curves of graphite composite electrodes in 1 mol $dm^{-3}$ $LiCF_3SO_3$/BMG2 (a) and BMG3 (b).

### 参考文献

(1) H. Moon *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **118**, (2014) 20246.
(2) B. Jache *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016) 14299.
(3) H. Kim *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, (2017) 1700418.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H10

## リチウム二次電池用ケイ化物電極の Li 吸蔵－放出機構の解明

○道見康弘 [1,3]，薄井洋行 [1,3]，杉本海 [2,3]，後藤和馬 [4]，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]，岡山大院自然 [4]）

Elucidation of Lithiation and Delithiation Mechanism of Silicide Electrodes for Lithium-Ion Batteries
Yasuhiro DOMI,[1,3] Hiroyuki USUI,[1,3] Kai SUGIMOTO,[2,3] Kazuma GOTOH,[4] 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] Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama Univ.[4])

### １．目的

Si は高い理論容量を有することから次世代のリチウム二次電池 (LIB)用負極活物質として大変魅力的であるが，Li 吸蔵－放出にともなう大きな体積変化や低い電子伝導性などに起因して乏しいサイクル寿命しか示さない [1]．これらの欠点を改善すべく金属と化合物化させケイ化物 (シリサイド)としたところ，ある種のイオン液体電解液中において数百 mA h $g^{-1}$ の比較的高い可逆容量を安定して維持する優れたサイクル性能が得られた [2]．しかしながら，シリサイド電極の電気化学的 Li 吸蔵－放出メカニズムはほとんど解明されていない．そこで，固体核磁気共鳴分光法 (NMR)によりシリサイドと Li との相関を調べた．

### ２．実験

シリサイド試料（$FeSi_2$)はメカニカルアロイング法により合成した．得られたシリサイド粉末 (70 wt.%)を Acetylene black (15 wt.%)，Carboxymethyl cellulose (10 wt.%)，および Styrene-butadiene rubber (5 wt.%)とともに混合し Cu 箔上に塗布することにより合剤電極 (塗工量：1.5 mg $cm^{-2}$，膜厚：18 μm)を作製した．これを試験極とし Li 金属箔を対極に用いて 2 極式コインセルを構築した．Lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)を濃度 1 mol $dm^{-3}$ となるように *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Py13-FSA)に溶解させたものをイオン液体電解液として用いた．定電流充放電試験は電位範囲 0.005–2.000 V vs. $Li^+$/Li，電流密度 50 mA $g^{-1}$，温度 30ºC の条件で実施した．充放電試験後の電池をグローブボックス内で解体し電極を Diethyl carbonate で洗浄後，Agilent 社製 DD2 (500)を用いて試料回転数 14 kHz の条件で $^7$Li MAS NMR 測定を行った．

### ３．結果および考察

Fig. 1 は 5 サイクル目における異なる充電状態 (SOC)の $FeSi_2$ 電極の $^7$Li NMR スペクトルを示す．いずれの SOC においても 260 ppm 付近に金属状態の Li に由来するピークが出現しなかったため，$FeSi_2$ 電極は Li 金属の溶解－析出が容量を担っているわけではないことが明らかとなった．SOC 0%において 0 ppm 付近に 1 つのピーク (Peak A)が出現した．電解液の還元分解により負極上に形成される $Li_2O$ や LiF などの被膜の成分は 0 ppm 付近にブロードなピークを示すことに加えて，Peak A が Li 塩 (LiFSA)とは異なるピーク形状であったことから，Peak A は被膜中の Li に由来するものと結論した．

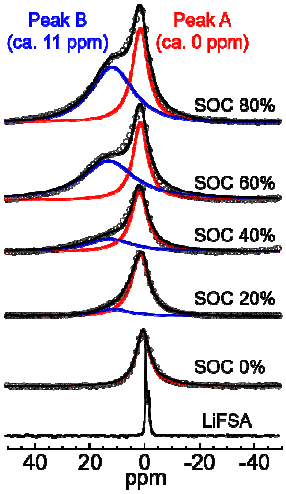


Fig. 1 $^7$Li NMR spectra of lithiated $FeSi_2$ at various SOC during the 5th cycle.

SOC 20%以上では Peak A に加えて 11 ppm 付近に Peak B が出現し，SOC とともにピーク面積が増大した．5 サイクル後のクーロン効率はほぼ 100%に達していたことから SOC の増大にともない被膜がさらに成長するとは考えにくい．したがって，Peak A の増大は $FeSi_2$ と Li との合金化に由来するものと結論した．他方，Peak B は $FeSi_2$ 中の Peak A とは異なる化学的環境にある Li もしくは $FeSi_2$ の分相により生じた Si と合金化した Li に由来する．放電後の $FeSi_2$ 電極のラマン分光スペクトルにおいて結晶質 Si ならびに非晶質 Si に由来したバンドは観測されなかったことに加えて透過型電子顕微鏡観察からも $FeSi_2$ の分相は確認されなかったことから，Peak B は Peak A とは異なる環境に存在する Li に由来するものと推察される．

本研究の一部は JSPS 科研費の助成を受けて実施されたものであり，関係各位に謝意を表す．

(1) Y. Domi, H. Usui, K. Yamaguchi, S. Yodoya, and H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 2950 (2019).
(2) Y. Domi, H. Usui, R. Takaishi, and H. Sakaguchi, *ChemElectroChem* **6**, 581 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H11

## SEI 被膜形成の抑制による Li-Sn 系金属間化合物負極のサイクル性向上

○松井 雅樹，坂本 涼，牧 秀志，水畑 穣（神戸大学）

Improved Cycling Performance of Li-Sn Intermetallic Anode by Suppressed SEI Layer Formation

Masaki Matsui, Ryo Sakamoto, Hideshi Maki and Minoru Mizuhata (Kobe Univ.)

### １．目的

リチウムイオン電池の高容量負極として，Si や Sn などの合金・金属間化合物負極の利用は古くから検討されてきたが，充放電に伴う著しいサイクル劣化が大きな課題となることが知られている．このサイクル劣化の要因は活物質の体積膨張・収縮に伴う粒子の微粉化により，電極中の電子／イオン導電経路が遮断されることによるものと考えられている．一方，我々のグループでは，この電子／イオン導電経路の遮断の原因は，微粉化した粒子表面に生成する SEI 被膜によるものであると推定し，SEI 被膜生成を抑制することでサイクル性の向上が可能であると考えている．また，EQCM および *in situ* FTIR を用いて $LiBH_4$-THF 溶液中では SEI 被膜の生成量が極めて少ないということを確認している [1, 2]．本研究では，SEI 被膜生成の少ない $LiBH_4$ 系電解質溶液をモデル電解液として使用し，Li-Sn 系金属間化合物負極の電気化学特性と SEI 被膜生成挙動との関係について調査を行った．

### ２．実験

Sn 粉末(関東化学)，アセチレンブラック（デンカ），カルボキシメチルセルロース（ダイセル），スチレンブタジエンゴム(JSR)をそれぞれ 85: 10: 3.5: 1.5 (wt%)で混合して得たスラリーを，銅箔上に塗工した Sn コンポジット電極を作製した．電解液は 2 mol $L^{-1}$ $LiBH_4$-THF 溶液(Aldrich)と 1 mol $L^{-1}$ $LiPF_6$ EC:DEC(1:1) vol (キシダ化学)を使用し，対極にリチウム金属を使用したハーフセルを作製した．充放電試験後の電極を取り出し，XPS による SEI 被膜の分析を行った．

### ３．結果および考察

Fig.1 に２種類の電解液を用いて作製したハーフセルの初期の充放電曲線を示す. $Li_{22}Sn_5$ まで反応が進行した場合の理論容量 993 $mAhg^{-1}$ を 1C として，充放電レート C/20(49.6 $mAg^{-1}$)での充放電を行った．炭酸エステル系電解液を使用した場合，1 サイクル目で 756 $mAhg^{-1}$ の可逆容量を示したが，2 サイクル目以降は容量が大きく低下し，3 サイクル目では 100 $mAhg^{-1}$ 程度まで低下した．一方，$LiBH_4$ 系電解液を使用した場合は，3 サイクル目においても 900 $mAhg^{-1}$ 程度の容量を維持した．さらに，充放電レートを C/2 に変更し 50 サイクルのサイクル試験を行ったところ，82%の容量維持率を示した．サイクル試験後の電極表面を XPS を用いて分析したところ，$LiBH_4$ 系電解液中においても被膜の生成が確認されたものの，その量は炭酸エステル系電解液と比較して著しく少ないことが確認され，SEI 被膜生成量の抑制により，活物質粒子が微粉化した後も電子／イオン導電経路が維持できることを示唆する結果を得た．発表では，電極電位や充放電レートとサイクル特性との関係についても議論を行う．

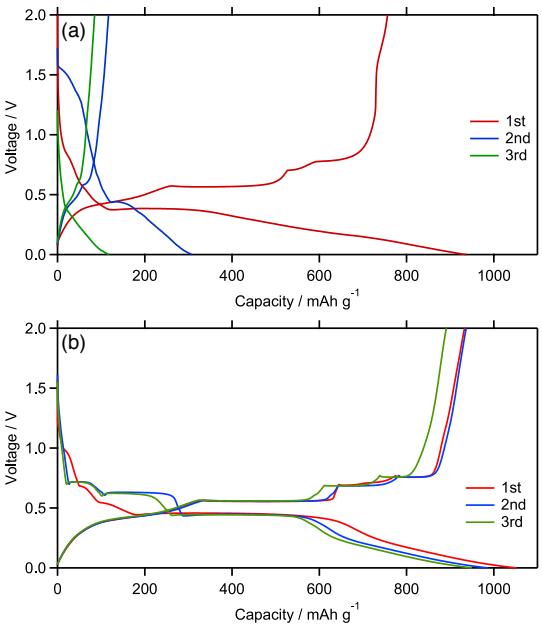



Fig. 1 Charge/discharge profiles of Li-Sn half-cell using carbonate-based electrolyte (a) and $LiBH_4$-based electrolyte (b)

1. H. Kuwata, M. Matsui, H. Sonoki, Y. Manabe, N. Imanishi and M. Mizuhata, *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, **165**, A1486-A1491.
2. H. Sonoki, M. Matsui and N. Imanishi, *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, **166**, A3593-A3598.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H12

## 次世代電池構成へ向けたSi負極へのLi–ナフタレン溶液によるLiプレドープ技術

○齋藤 守弘[1]，石井 駿也[2]，近藤 篤[1]，栄部 比夏里[3]
（成蹊大[1]，東京農工大[2]，産総研[3]）

Li Pre-doping Technique Toward Si Anode by Li-naphthalene Solutions for Next Generation Batteries
Morihiro Saito,[1] Shunya Ishii,[2] Atsushi Kondo,[1] and Hikari Sakaebe[3]
(Seikei Univ.,[1] Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[2] National Inst. of Adv. Industrial Sci. and Tech.[3])

### 1．目的

$Li-O_2$やLi-Sなど次世代電池の多くは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を含まないため、予めLiをドープ(合金化)しておく必要がある。我々は、これまで直接法によるLiプレドープの駆動力を利用してSi負極界面を安定化する技術を開発し、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)。一方、実用電極を想定した数十μm以上のより高厚膜・高目付Si塗布電極では均一なLi合金化が困難であり、Li-ナフタレン(Li-NTL)溶液を用いた溶液法(2)の方がより均一なLi合金化を達成できることを実証した(3)。しかし、溶液法はLi-NTL溶液の平衡電位がLi合金化深度を決定するため、より深いLi合金化には平衡電位を更に下げる必要がある。本研究では、種々の溶媒種を用いたLi-NTL溶液を調製し、それらの平衡電位や溶媒和構造を評価することでLi合金化深度との相関性を解明し、溶液ドープに適した溶媒種の条件を検討した。

### 2．実験

Si電極は、Siナノ粒子($\phi$ = 30～50 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)溶媒で混錬してスラリー調製し、Cu箔に塗布・乾燥して得た。Li-NTL溶液は、溶媒にテトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラフラン(Me-THF)、テトラヒドロピラン(THP)、ジメトキシエタン(G1)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(G3)を選定し、これらにLi箔とナフタレン(モル比 1:1)が0.5 Mとなるように溶解してLi-NTL溶液を調製した。これらのLi-NTL溶液にSi負極を浸漬することでLiプレドープを施した(溶液法)(3)。Li-NTL溶液のキャラクタリゼーションは、Li箔を参照極とした2室セルから平衡電位を、UV-Vis分光や第一原理計算から溶媒和構造を評価した。また、Li合金化Si電極はXRDによる結晶解析や定電流放電試験からLi合金化深度を評価した。

### 3．結果および考察

Fig. 1に、各Li-NTL溶液に所定時間浸漬したSi電極について、定電流放電試験を行い、溶液法によるLi合金化深度を評価した結果を示す。図より、基本的に鎖状よりも環状エーテルの方がより短時間で深いLi合金化が進行していることがわかる。また、THFやG1溶媒では鎖状・環状に関係なく、Li合金化は進行するものの、Li合金化の進行と共に却ってLi合金化深度が低下する傾向が確認された。第一原理計算にて、各溶媒のLUMOを計算したところ、これらの溶媒は還元し易く、Li合金化が進行するほどLi-Si合金電極表面で還元分解を受け、その結果Li合金化深度も低下することが明らかになった。Fig. 2に、実際に各Li-NTL溶液の平衡電位を温度に対してプロットした結果を示す。Fig. 1でより深いLi合金化が進行する溶媒ほど、平衡電位も低いことが明らかであり、溶液法では溶媒種の選択によりLi合金化深度を大幅に改善できることが示唆された。当日は、更に溶媒和構造と平衡電位との相関性についても議論する。

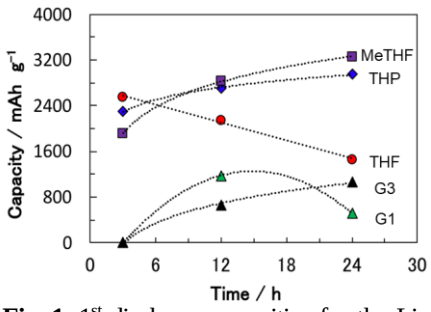



**Fig. 1.** 1st discharge capacities for the Li pre-doped Si anode by a solution method.

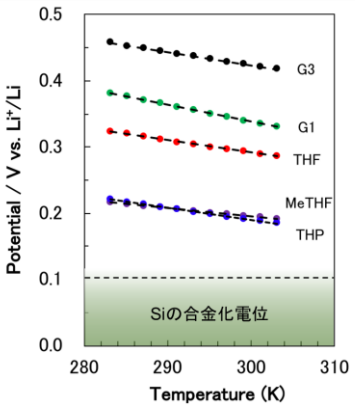



**Fig. 2.** Equilibrium potential *vs.* temperature plots for the Li-NTL solutions.

**謝辞** 本研究の一部は、NEDO RISING2の支援を受けて実施された。

(1) M. Saito et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A5174–A5183 (2019).
(2) S. Yoshida et al., *Electrochemistry*, **83**(10), 843 (2015).
(3) 齋藤守弘ら，2019年電気化学秋季大会要旨集，2I11.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション4（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 13:00 ～ 13:45 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [1H13(一般講演)] Si系負極ナノ複合体の合成と構造, 電気化学特性

○淺野 翔[1]、平山 雅章[1]、畠 純一[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[2] （1. 東京工業大学　物質理工学院、2. 東京工業大学　科学技術創成研究院）

13:00 ～ 13:15

## [1H14(学生講演)] プレドープによる SiO-黒鉛複合負極の安定な作動条件の探索

○池田 壮志[1]、薬師寺 広基[2]、安東 信雄[2]、石川 正司[1] （1. 関西大学、2. JSR株式会社）

13:15 ～ 13:30

## [1H15(学生講演)] リチウム二次電池用ケイ素系負極の体積膨張メカニズムの解明

○安藤 明寛[1,3]、道見 康弘[2,3]、薄井 洋行[2,3]、西川 慶[4]、坂口 裕樹[2,3] （1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター、4. 物質・材料研究機構）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1H13

## Si 系負極ナノ複合体の合成と構造，電気化学特性

○淺野　翔[1]，平山　雅章[1]，畠　純一[1]，鈴木　耕太[1]，菅野　了次[2]
（東工大　物質理工学院[1]，東工大　科学技術創成研究院[2]）

Synthesis of Si–based negative electrode nanocomposites and investigation of structure and electrochemical properties.
Sho Asano,[1] Masaaki Hirayama,[1] Junichi Hata,[1] Kota Suzuki,[1]and Ryoji Kanno[2]
(Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology[1], Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology[2])

### １．目的

高容量リチウムイオン電池負極材料である Si は，充放電時の Li 合金化に伴う体積膨張や電解質との副反応生成物により電子やイオンの導電経路が途切れることで，サイクル時に容量が減少する．ナノ粒子化や $SiO_2$ や $Li_2CO_3$ などとの複合化で体積膨張時のストレスが緩和されサイクル維持率は向上するが[1-3]，初期充放電時の副反応により正極由来の Li が消費されるために，充放電効率が低いことが課題になっている．Li 含有化合物をマトリックス成分として予め導入すれば，初回の Li の取り込みや副反応を抑制できる可能性がある．検討には均一混合状態を有するナノ複合体が必要であるが，一般的な機械混合法では凝集抑制や高密度化が難しい．アークプラズマ堆積(APD)法は，高い運動エネルギーを有するターゲット種イオンを基板上に衝突させることで，ナノ粒子を合成できる手法であり，複数ターゲットを用いることで均一で緻密なナノ複合体を得ることができる．これまでに APD 法で作成した Li-Si 複合体が高容量を示すことを報告してきた[4]が，構造と電気化学特性の相関が明らかでない．本研究では，APD 法を Si 系複合体の合成に適用するための合成条件を検討し，Li/Si 比でマトリックス比や形態を変えて電気化学特性を調べた．

### ２．実験

Si 膜，Li 膜，Li-Si 複合膜を APD 法で $Al_2O_3$(0001)単結晶基板と Cu 箔( $\phi$ 10 mm)上に室温で合成した．B–doped Si(豊島製作所), Li(豊島製作所)にカーボンを塗布したターゲットを用い，放電電圧やコンデンサ容量を変化させた．得られた試料の構造は XRR や AFM, HAXPES, NR により評価した．2032 型コインセルを用いて，対極：Li，電解液：1 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$ in EC：DEC(3：7 vol.)とし電圧範囲：0.02–1.5 V(vs $Li/Li^+$)で充放電試験した．

### ３．結果および考察

AFM による観察から Li は粒子同士が凝集した膜, Si はナノ粒子が緻密に堆積した膜が観測された．Li の方が低融点のため蒸着時に高エネルギーの粒子が衝突し，凝集が促進されたと考える．Fig.1 に Li–Si 複合膜の AFM 画像を示す．Li 比が小さいほどナノ構造を有し，大きいほど凝集した部分が現れた．Si と Li を共に合成することで Si の緻密なナノ粒子をベースとして Li が凝集し，Fig. 1 (c)のような構造となると考えられる．

Fig. 1 に Li–Si 複合膜の充放電曲線を示す．充放電曲線から Li 比が小さいほど初回容量は大きくなり，容量維持率が低下した．Li 比が小さいほど高容量を示す単体 Si が多く存在するため初回容量が増加し，Li 比が大きいほど体積変化の緩衝材である $Li_2CO_3$ が生成し，容量維持率が増加したと考えられる．表面形態と充放電曲線から緻密なナノ構造を有し，初回容量と容量維持率の優れた最適な Li/Si 比が存在することがわかった．膜の形態と電気化学特性が充放電時の体積変化の負荷低減に関連していると考えられる．

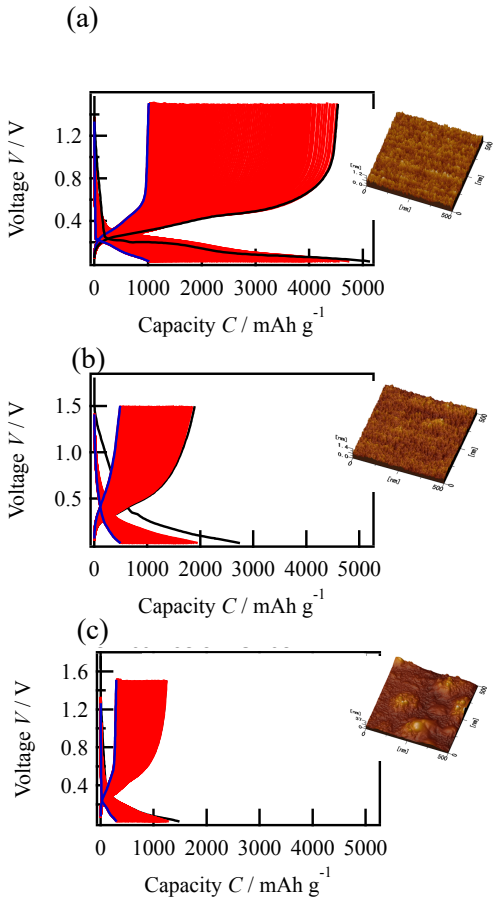



Fig. 1　Charge and discharge curve and AFM image of (a)Li/Si=0(mol%), (b)Li/Si=0.59 and (c)Li/Si=3.64.

(1) F.F.Cao *et al.*, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4415-4420
(2) H. Jia *et al.*, *Adv. Ener. Mater.*, 2011, **1**, 1036-1039
(3) S.H. Ng *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 11131-11138
(4) 畠ら，第 59 回電池討論会, 2E19.

謝辞：本研究の成果は、科学技術振興機構事業マッチングプランナープログラムの支援を受けた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H14

## プレドープによる SiO-黒鉛複合負極の安定な作動条件の探索

○池田 壮志[1]、薬師寺 広基[2]、安東 信雄[2]、石川 正司[1] (1.関西大学、2.JSR 株式会社)

Search for stable operating conditions of pre-doped SiO-graphite composite anode

Takeshi Ikeda[1], Hiroki Yakushiji[2], Nobuo Andou[2], Masashi Ishikawa[1] (1.Kansai Univ., 2. JSR Corporation)

### １．目的

一般的なリチウムイオン電池 (LIB) は、正極にはリチウム含有遷移金属酸化物、負極には黒鉛が用いられている。近年、電気自動車や小型電子機器の発展のため、さらなる容量密度の向上が求められるが、黒鉛はすでに理論容量 (372 mAh $g^{-1}$) に近い実容量が得られており大幅な容量密度の増加が困難である。そこで、新規材料である SiO に注目が集まっている。SiO は約 1500 mAh $g^{-1}$ という非常に大きな容量を持ち、負極へ適用することで大幅な容量密度の増加が期待できる。しかし、初期の充電時に Li シリケートなどの生成のため、大きな不可逆容量が生じる。そのため、正極と充放電を行う以前に $Li^+$をプレドープする必要がある[1)]。また、SiO は充放電時に生じる体積変化の影響により、サイクル特性にも問題があり、黒鉛との複合により改善が試みられている。本研究では、SiO-黒鉛複合負極へ電気化学的に $Li^+$ のプレドープを行うことで、不可逆容量の影響を緩和し、さらに安定な作動条件の探索を行った。

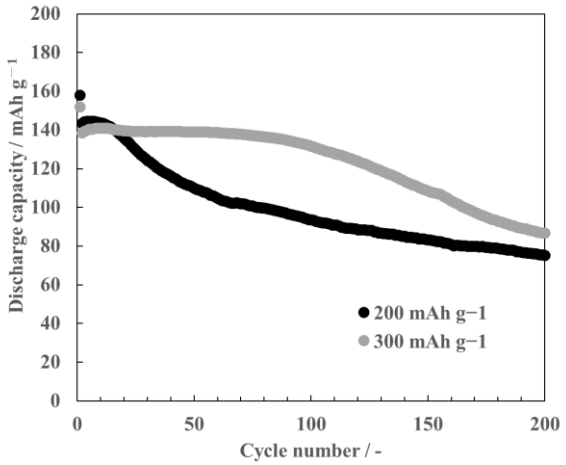



**Fig. 1** Discharge capacity vs. cycle number with Li predoped amount of 200 and 300 mAh $g^{-1}$.

### ２．実験

評価用セルとして、正極に $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC111)、負極にカーボンコート済みの SiO と黒鉛 (30 : 63)、プレドープ極兼参照極に金属 Li を用いて 3 極式ラミネートセルを構築した。電解液には 1.0 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$ / EC : DMC = 1 : 1 by vol. + FEC 5 wt% を用いた。正極と負極間で充放電を行う前に金属 Li と負極でハーフセルを構築し、78mA $g^{-1}$ の電流値で電気化学的にプレドープを行った。プレドープ量は 200 mAh $g^{-1}$ と 300 mAh $g^{-1}$ とした。その後、本サイクルとして正極と負極間で充放電を行った。この際の電流値は、初回サイクルは 15 mA $g^{-1}$ 、2 サイクル目以降は 150 mA $g^{-1}$ として、 2.5－4.2 V の電圧範囲で充放電を行った。

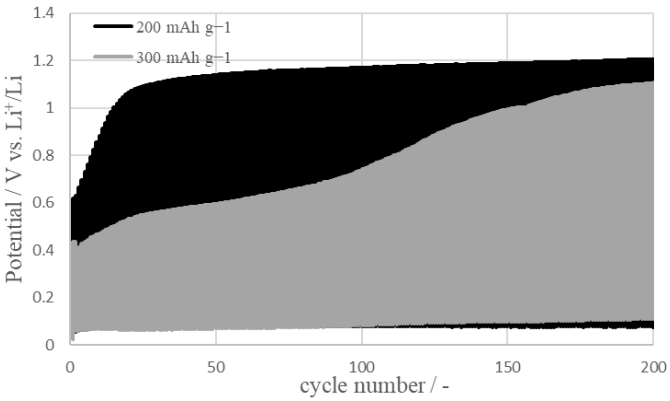



**Fig. 2** Negative electrode potential swing with Li predoped amount of 200 and 300 mAh $g^{-1}$.

### ３．結果および考察

本研究では電気化学的に 200 mAh $g^{-1}$ または 300 mAh $g^{-1}$ のプレドープを行い、その後にフルセルを構築し、充放電試験を行った。Fig.1 は本サイクル時の放電容量とサイクル数の関係を示す。300 mAh $g^{-1}$ に注目するとおよそ 100 サイクル目まで大きな劣化は示さない。一方で、プレドープ量の少ない 200 mAh $g^{-1}$ は初期のサイクルから急速に容量が減少していることが分かる。本試験で正極に使用している NMC111 は非常に安定な挙動を示すことから、劣化の要因は負極にあると考えられる。そこで、充放電時の負極の電位の変化を確認するため、Fig.2 に参照極から見た負極電位の電位プロファイルを示す。200 mAh $g^{-1}$ に注目すると初期の充放電時から電位が急速に上昇していることがわかる。SiO は大きな不可逆容量を生じるため、プレドープ量が少ないと十分に $Li^+$を放電できない。その結果、負極の電位が上昇すると考えられる。これらの結果から、プレドープ量は 300 mAh $g^{-1}$ がより適していると考えられる。そこで、さらなる安定作動のため、プレドープ量を固定し、他の条件を最適化することでより安定作動可能な作動条件の探索を行った。

1) 池田卓生　他, 第 85 回電気化学会要旨集, 1T15 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H15

## リチウム二次電池用ケイ素系負極の体積膨張メカニズムの解明

○安藤明寛[1,3]，道見康弘[2,3]，薄井洋行[2,3]，西川慶[4]，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]，物質・材料研究機構[4])

Elucidation of volume expansion mechanism of silicon-based negative electrode for lithium ion battery
Akihiro ANDO[1,3], Yasuhiro DOMI[2,3], Hiroyuki USUI[2,3], Kei NISHIKAWA[4], 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] National Institute for Materials Science[4])

### １．目的

ケイ素 (Si)はリチウム二次電池負極活物質として高い理論容量を有するものの Li 吸蔵にともなう体積膨張に起因して乏しいサイクル安定性しか示さない．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よりも膨張が顕著に抑えられサイクル寿命が改善されることを見出してきた[1]．また，Si の膨張の度合いは単純に Li-rich $Li_xSi$ 合金相（Fig. 2 参照）の形成量に比例するのではなくその分布によっても左右されることが示唆された．そこで本研究では軟 X 線発光分光法（SXES）により Si 層中の Li 濃度を調べその分布を明らかにするとともに，サイクルにともなう Li 濃度分布の変化を追跡し体積膨張メカニズムの解明を試みた．

### ２．実験

当グループ独自の電極作製法であるガスデポジション法により Si 単独電極を作製した．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 $dm^{-3}$ (M) lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA) / *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Py13-FSA)を用いた．定電流充放電試験は電位幅 0.005–2.000 V vs. $Li^+$/Li, 電流密度 1.44 A $g^{-1}$（初回のみ 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．電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて充電状態の電極の断面観察を行い，SXES により Si 活物質層中の Li 濃度分布を調べた．

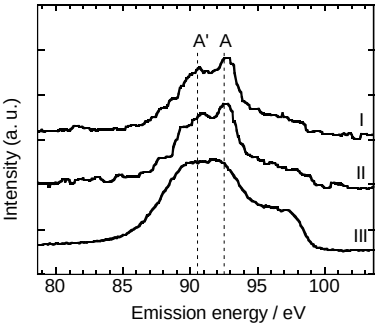



Fig. 1 SXE spectra of the lithiated Si-alone electrode after the 600 cycle in 1 M LiFSA/Py13-FSA with a charge capacity limit of 1000 mA h $g^{-1}$. Roman numerals I–III correspond to the numbering in the SXE spectrum.

### ３．結果および考察

サイクル初期の 100 サイクル後では Si 活物質層の過度な膨張は起きておらず，膨張率の小さな Li-poor 相が均質に分布していた．他方，容量減衰直前の 600 サイクル後では Si 層は元の 5 倍以上にまで膨張していた．Fig. 1 は 600 サイクル後の電極断面の異なる測定点において得られた SXE スペクトルにおける Si 由来のピークである．90 および 92 eV 付近のピークの強度比（A’/A）は Si 層中の Li 濃度の増加とともに減少する（Fig. 2 中の■）[2]．各測定点で得られた SXE スペクトルから求めたピーク強度比をプロットしたところ（Fig. 2 中の●），電解液側（I）や Si 層の中間（II）では Li-rich 相が形成されているのに対して集電体側（III）では Li-poor 相が形成されていた．すなわち，容量減衰直前には膨張率の大きな Li-rich 相が不均質に分布していることが明らかになった．以上の結果から，容量減衰の原因の 1 つとして Si 層内に Li-rich 相が不均質に分布することにより大きなひずみが Si 層の局所に蓄積され電極崩壊が引き起こされやすくなったことが考えられる．

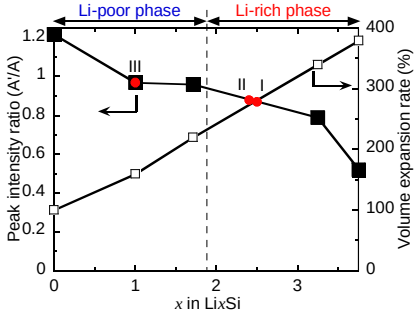



Fig. 2 Correlation between peak intensity ratio A’/A or Si expansion rate and *x* in $Li_xSi$.

本研究の一部は JSPS 科研費の助成を受けたものである．また，NIMS 連携拠点推進制度の支援の下に実施したものであり関係各位に感謝する．

(1) Y. Domi, H. Usui, K. Yamaguchi, S. Yodoya, H. Sakaguchi, *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 2950 (2019).
(2) A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, T. Taketsugu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 11096 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション5（一般講演）

2020年3月17日(火) 13:45 ～ 14:30 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [1H16(一般講演)] Liドープ型 $Li_4Ti_5O_{12}$負極を用いた無劣化 Li-S電池の創製

○町田 和輝[1]、潮田 祐丞[1]、川村 達哉[1]、宮内 響[1]、稲葉 航平[1]、石野 優貴[1]、高橋 圭太朗[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大学、2. 横浜国立大学）

13:45 ～ 14:00

## [1H17(一般講演)] スピネル構造を持つ $Li_2ZnTi_3O_8$の反応機構

○向 和彦[1]、宇山 健[1]、野中 敬正[1]、西村 友作[1] （1. (株)豊田中央研究所）

14:00 ～ 14:15

## [1H18(一般講演)] リチウムイオン電池におけるアラミドセパレータの機能的な役割に関する研究

○有瀬 一郎[1,3]、乾 直樹[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京大院工、2. 京大院地環堂、3. 住友化学㈱）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1H16

## Li ドープ型 $Li_4Ti_5O_{12}$ 電極を用いた無劣化 Li-S 電池の創製

○町田和輝[1]，潮田祐丞[1]，川村達哉[1]，宮内響[1]，稲葉航平[1]，石野優貴[1]，高橋圭太朗[1]，渡邉正義[2]，関志朗[1]（工学院大[1]，横浜国大[2]）

Development of non-deteriorating lithium-sulfur battery using $Li_4Ti_5O_{12}$ negative electrode
Kazuki Machida,[1] Yusuke Ushioda,[1] Tatsuya Kawamura,[1] Hibiki Miyauchi,[1] Kohei Inaba,[1] Yuki Ishino,[1] Keitaro Takahashi,[1] Masayoshi Watanabe,[2] and Shiro Seki,[1](Kogakuin Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

### １．目的

現在，エネルギー問題解決のため蓄電池の需要が高まっており，次世代型二次電池の１つとしてリチウム硫黄(Li-S)電池の実現が期待されている．Li-S 電池は負極に Li 金属，正極に硫黄を用いた電池であり，硫黄正極の可逆的な理論容量が 1,672 $mAhg^{-1}$ と高いこと，正極に硫黄を用いるため資源的な制約が少ないという利点がある．しかし，充電時に Li 金属負極表面で Li が針状に析出し，電池の短絡を引き起こし，長期使用時における課題となる可能性が懸念された．そこで，本研究では Li 金属負極の課題克服のために安定な Li ドープ型負極($Li_4Ti_5O_{12}$:LTO)を用いることを提案する．LTO は無ひずみインターカレーション材料であり電池電極として適用した際に良好な長期特性が報告されている[1]．しかし，Li-S 電池の負極として適用するために予め電気化学的な Li ドープが必要である． Li をドープした LTO(Li-LTO)は大気中での反応性が高いため，不活性 Ar 雰囲気下のグローブボックス内で容易に電極取り出しが可能な分解可能型セルを用いて Li ドープを行った．また，正極には長期充放電でも劣化が認められない硫黄変性ポリアクリロニトリル[2](SPAN：理論容量 545 $mAhg^{-1}$)を用いることで，正極・負極ともに無劣化の Li-S 電池の作製を試みた．

### ２．実験

LTO(活物質)：AB(導電助剤)：PVdF(バインダー)= 80:7:13 (wt%)で秤量し，溶媒(NMP)中で混合して作製したスラリーを銅箔上に塗布後，80℃で乾燥および溶媒の留去を行った．ロールプレス機で圧着後，$\phi$16 mm に打ち抜き，真空乾燥し，LTO 電極を作製した．作製した LTO 電極を用いて不活性 Ar 雰囲気下のグローブボックス内で[Li|1M-LiFSI EC/DEC(=3/7)|LTO]を分解可能型セルに封入し，Li ドープを行った.その後，グローブボックス内で Li-LTO 電極を用い，[Li-LTO|1M-LiFSI EC/DEC(=3/7)|SPAN]をコイン型セルに封入しセル作製後，定電流充放電試験を行った．

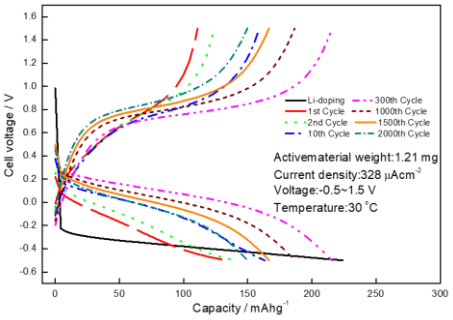



Fig. 1 [Li-LTO|1M-LiFSI EC/DEC(=3/7)|SPAN]セルの充放電曲線.

### ３．結果および考察

Fig.1 及び Fig.2 に[Li-LTO|1M-LiFSI EC/DEC(=3/7)|SPAN]セルの充放電曲線とクーロン効率をそれぞれ示す．初期容量は低いものの，サイクル経過と共に容量は増加し，2000 サイクルに渡る長期の充放電反応が可能な優れた電池設計であると考えられる．また，300 サイクル付近まで容量の増加が確認されたが，これは SPAN 正極内のイオン導電パスが徐々に形成されていると考えられる．クーロン効率はサイクル経過に伴い上昇し，200 サイクル以降で 99.9%以上の極めて高い値を示した．これにより、Li-LTO と SPAN を用いることで極めて高い可逆性を有する電池が作製可能であることが示唆された．当日は[Li-LTO|1M-LiFSI EC/DEC(=3/7)|SPAN]セルの結果と併せて分子状硫黄正極($S_8$)を用いた[Li-LTO|[$Li(SL)_2$]TFSA+2HFE|$S_8$]セルの電池特性についても，併せて報告する予定である．

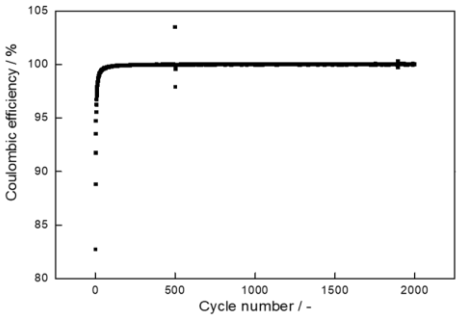



Fig. 2 [Li-LTO|1M-LiFSI EC/DEC(=3/7)|SPAN]セルのクーロン効率.

(1) 竹生修己，電池ハンドブック，412,413 (2002)
(2) S. Wei et al.,*J.Am.Chem.Soc.***137**,12143-12152 (2015)
[謝辞]本研究は JST-ALCA(次世代電池)の委託により実施されたものである．関係各位に深く感謝する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H17

## スピネル構造を持つ $Li_2ZnTi_3O_8$ の反応機構

○向和彦，宇山健，野中敬正，西村友作（（株）豊田中央研究所）

Reaction mechanism of $Li_2ZnTi_3O_8$ with a spinel-framework structure

Kazuhiko Mukai, Takeshi Uyama, Takamasa Nonaka, and Yusaku F. Nishimura (Toyota Central R&D Labs., Inc)

### 1. 背景及び目的

スピネル構造を持つ$Li_2ZnTi_3O_8$はリチウムイオン電池の負極活物質として注目されている[1]. しかし放電曲線と充電曲線の差，即ち分極が大きく，実用化する上での課題となっている．本報告では開回路電圧（OCV）測定とex situでの粉末X線回折（XRD）測定を行い，$Li_2ZnTi_3O_8$における分極の要因を調べた．さらに$Li_2ZnTi_3O_8$は所謂無歪みLiインサーション材料として知られている$Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$[2]と固溶体$(Li_{1-x}Zn_x)[Li_{1/3+x/3}Ti_{5/3-x/3}]O_4$（$0 \le x \le 0.5$，LZTOと記す）を形成する．$x$ = 0.125，0.25，0.375についても同様にOCV測定及びex situ XRD測定を行い，$x$（Zn量）が分極に果たす役割を調べた．

### 2. 実験

原料に水酸化リチウム，酸化亜鉛、酸化チタンを用いて各LZTO試料を合成した．リチウム金属を用いたハーフセルを作製し，温度25 °Cで充放電測定及びOCV測定を行った．所定のLi組成に調整した後，あいちSRでex situ XRD測定を行った．

### 3. 結果

図1(a)に$x$ = 0.5試料のOCV測定結果を示す．OCV測定時の緩和時間は5時間である．放電側のOCV（$OCV_{dis}$）と充電側のOCV（$OCV_{cha}$）は全Li組成に渡って異なり，放電容量が約50 $mAhg^{-1}$以上から160 $mAhg^{-1}$以下の領域で特に大きく，160 $mAhg^{-1}$以上で小さくなった．放電容量が約120 $mAhg^{-1}$のLi組成（図1(a)中、四画で囲んだ領域）で緩和時間を1ヶ月に延長した際の電圧変化を図1(b)に示す. 時間とともに緩やかに電圧が上昇するものの，$OCV_{cha}$に接近するまでに10年以上の時間を要することが分かった．

$x$ < 0.5試料でも分極が観測された．しかし大きな分極が現れる領域が$x$の減少に伴い，低放電容量側にシフトした[3]. ここで全く充放電していない初期試料では$Zn^{2+}$イオンは$x$に依らず，4配位サイトを占有している[1,3]．ex situ XRD測定より得られたパターンをリートベルト解析した結果，大きな分極が観測される領域で$Zn^{2+}$イオンが4配位サイトから6配位サイトに移動していた．従って，LZTOにおける分極は$Zn^{2+}$イオンの移動によってもたらされていることが分かった．なお$Zn^{2+}$イオンの移動量は，放電と充電でほぼ可逆的であった[3].

図2に初期及び0.2 Vまで放電した状態の格子定数（$a_c$）を示す．初期の格子定数は$x$の増加に伴い単調に増加した．一方，放電状態では$x$によって$a_c$が収縮から膨張に変化したために，$x$ = 0.25組成で$a_c$が全く変化しない”完全なる”無歪み状態が出現することが分かった[3].

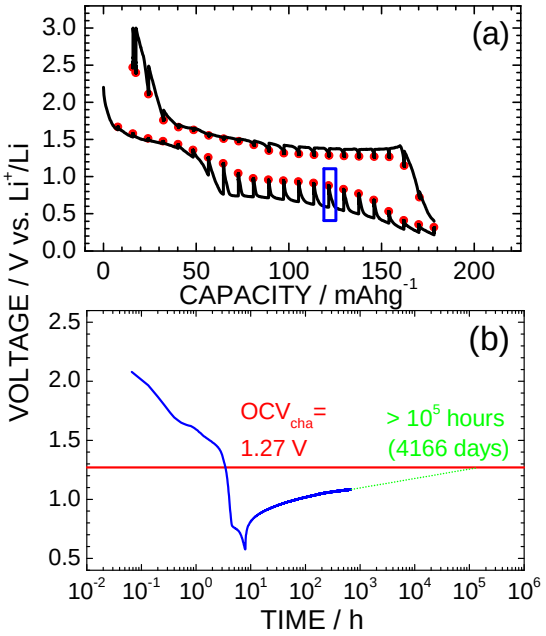



図 1 (a) $x$ = 0.5 試料の OCV 測定結果及び(b)OCV 測定時の緩和時間を延長した際の電圧変化.

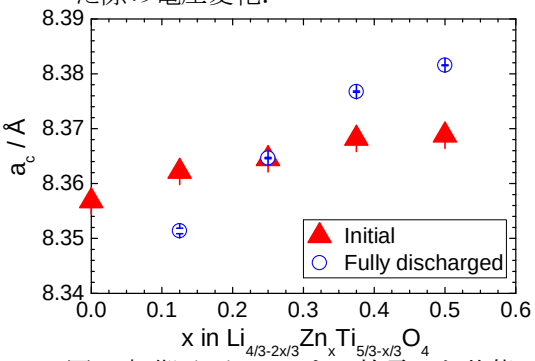



図 2 初期及び 0.2 V まで放電した状態での格子定数.

(1) L. Wang, L. Wu, Z. Li, G. Lei, Q. Xiao, and P. Zhang, *Electrochim. Acta* **56**, 5343 (2011).
(2) T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1431 (1995).
(3) K. Mukai, *Inorg. Chem.* **58**, 10377 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H18

## リチウムイオン電池におけるアラミドセパレータの機能的な役割に関する研究

○有瀬　一郎[1,3]，乾　直樹[3]，宮原　雄人[1]，宮崎　晃平[1,2]，安部　武志[1,2]
（京大院工[1]，京大院地環堂[2]，住友化学㈱[3]）

Study for the functional role of Aramid Separator in Li-ion battery

Ichiro Arise[1,3], Naoki Inui[3], Yuto Miyahara[1], Kouhei Miyazaki[1,2] and Takeshi Abe[1,2]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.[1], Hall of Global Environmental Research, Kyoto Univ[2], Sumitomo Chemical Co., Ltd.[3])

### １．目的

セパレータは正負極、電解液全てに接するリチウムイオン電池における非常に重要なキーマテリアルである。中でもアラミドセパレータは、高い安全性と優れた寿命特性を備えたリチウムイオン電池用高性能セパレータとして、広く車載電池や民生用途に使用されている。リチウムイオン電池では、電解液の組成の工夫などの取り組みはなされているものの、低温・ハイレート充電時などに、黒鉛負極上にリチウムが析出することは、今なお課題である(1)。本研究ではモデルケースとしてリチウム金属を対極に用い、リチウム金属と銅箔の間にセパレータを配置し、セパレータを介して銅箔上にリチウムデンドライトを析出させ、アラミドセパレータのリチウムデンドライトブロック効果に関する機能的な役割について、その機能発現機構を解明することを目的とした。

### ２．実験

電気化学測定には、CR2032 型コインセルを用い、作用極に圧延銅箔（宝泉㈱より購入）、対極に厚み 200 μm の Li 箔（本城金属㈱製）、電解液に 1 M $LiPF_6$ 炭酸エチレン（EC）/炭酸ジエチル（DEC） (1/1 = vol/vol)（キシダ化学㈱製）、セパレータとして、住友化学㈱製アラミドセパレータ（ASP: Aramid Separator）、比較として、同セラミックセパレータ（CCS: Ceramic Coated Separator）を用い Ar グローブボックス中でコインセルを組み立てた。セパレータはいずれもポリオレフィン基材に片面塗工し、Li が析出する Cu 箔側に塗工面を対向させた。この配置により析出したリチウムデンドライトに対するセパレータの塗工面の効果の差異をみることを試みた。ASP, CCS いずれも基材は同一、塗工層の体積目付を合わせた。組立後、電解液浸漬のため 4 h 放置後、電流密度 1 mA/cm$^2$ にて 5000 s 間充電し、Cu 箔上に Li を析出させた。ついで、セパレータ種による電圧挙動の差異を検討するため、電流密度 2 mA/cm$^2$ にて Cu 箔上にてリチウムの溶解・析出を繰り返すパルスサイクル(2)を実施した。なおパルスサイクルは室温、パルス幅は 250 s、カットオフ電圧は-0.5 V, +0.5 V で実施した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に、セパレータの種類の違いによるパルスサイクル時の電圧挙動の経時変化を示した。ASP は CCS に比べて初期から過電圧が低い傾向にあった。また溶解側で電圧がカットオフ電圧に到達する時間は、ASP では 7.1h, CCS では 6h であり、ASP がより到達時間が遅くなる傾向が見られた。

この結果は、CCS の場合は一度析出したリチウムが、再溶解できないデッドリチウムを生成しやすくなり、リチウムが再溶解する反応面積が減少するため、溶解側のカットオフ電圧に達するのが早くなるが、ASP の場合はデッドリチウムの生成が遅れるためと考えられる。以上の傾向は ASP の諸物性と良好なリチウムイオン伝導性に起因すると推察している。

当日は、リチウムデンドライトの析出状態に着目した結果も併せて考察し報告する。

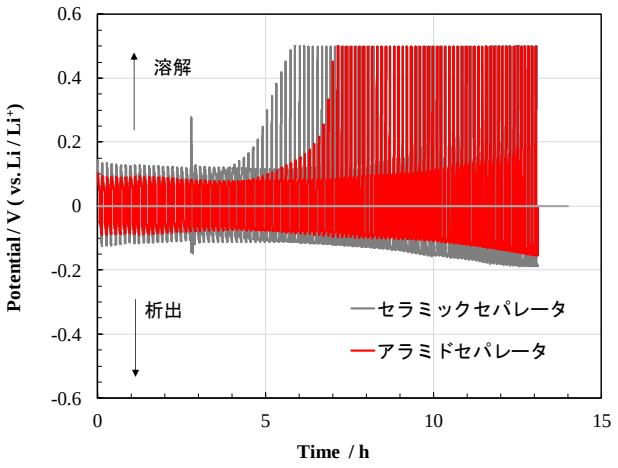



Fig. 1 パルスサイクル試験結果

(1) T. Waldman, B.I. Hogg, M.W. Mehrens, *J. Power Sources*, 384, 107(2018)
(2) 山口，石川 第 60 回電池討論会要旨集, 2B03 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション6（一般講演）

2020年3月17日(火) 14:30 ～ 15:15 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[1H19(一般講演)] 固相反応モデルに基づく $MgMn_2O_4$への Liインサーション反応の速度論的解析

○有吉 欽吾[1]、増田 俊平[1] （1. 大阪市立大学）

14:30 ～ 14:45

[1H20(一般講演)] $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ (SDC)添加によるリチウムイオン電池用負極材料 $Fe_3O_4$のサイクル特性向上

○金 学鎬[1]、池田 卓[2]、藤田 弘輝[2]、三好 誠治[2] （1. 九州大学、2. マツダ株式会社）

14:45 ～ 15:00

[1H21(一般講演)] ３ D炭素電極による電極構造の３次元制御

○成田 海[1]、Michael Citrin[1]、Heng Yang[1]、Xiaoxing Xia[1]、Julia Greer[1] （1. カリフォルニア工科大学）

15:00 ～ 15:15

©公益社団法人 電気化学会

# 1H19

## 固相反応モデルに基づく $MgMn_2O_4$ への Li インサーション反応の速度論的解析

○有吉 欽吾，増田 俊平（阪市大院工）

Kinetic Analysis on Lithium Insertion Reaction of $MgMn_2O_4$ based on Solid-State Reaction Models

Kingo Ariyoshi and Shumpei Masuda (Osaka City Univ.)

---

### １．目的

本研究ではリチウムインサーション材料の反応機構ならびにその速度論を明らかにするために、反応モデル系として二相反応で進行し、かつ反応速度の遅い $MgMn_2O_4$ へのリチウムインサーション反応について核生成・成長機構ならびに反応界面収縮機構という２つの固相反応モデルを用いて速度論的解析を行ったので報告する。

### ２．実験

$MgMn_2O_4$ は、$Mg(OH)_2$ と MnOOH を物質量比 1 : 2 で乾式混合したものを、900°C で 1 時間もしくは 1000°C で 1 および 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=3/7vol%)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 Li/$MgMn_2O_4$ セルに 1.0 V 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。電圧を印加すると電気二重層容量の充電による電流が流れた後、電流値は急激に落ち込み、その後徐々に増加した。定電位を印加して 2 時間後に電流値は最大となり、その後は時間とともに指数関数的に減衰した。反応が終了するのに 40 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。

応答電流を種々の固相反応モデルでフィッティングを行ったところ、初期のピークが現れた領域は核生成・成長（Avrami）機構で進行すること、さらに後期の緩慢に電流が減少する領域では、反応界面収縮機構で進行することがわかった。このことから、$MgMn_2O_4$ への Li インサーション反応は、反応初期には粒子表面での核生成と核成長によって反応が進行し、粒子表面がすべて反応した後は、粒子内部へと反応界面が収縮することで反応が進行することを明らかにした。

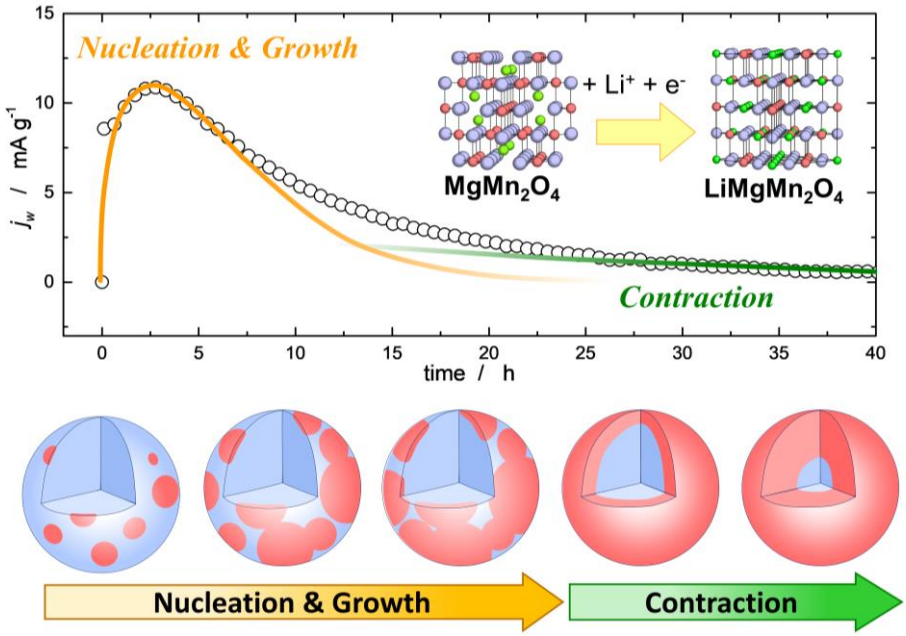



Fig. 1 Reaction mechanism of Li-insertion into $MgMn_2O_4$. Contraction reaction follows nucleation and growth reaction.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H20

## $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$(SDC)添加によるリチウムイオン電池用負極材料 $Fe_3O_4$ のサイクル特性向上

○キム ハクホ [1]，池田 卓 [2]、藤田 弘輝 [2]、三好 誠治 [2] (九州大学 [1]、マツダ株式会社 [2])
Improved cycle stability of Li ion battery using $Fe_3O_4$ anode electrode by addition of $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$(SDC)
Hackho Kim,[1] Suguru Ikeda[2], Hiroki Fujita[2], Seiji Miyoshi[2] (Kyushu Univ.[1], Mazda Motor Corp.[2])

### 1．目的

$Fe_2O_3$ や $Fe_3O_4$ のような酸化鉄は、リチウムイオン電池の負極活物質として用いた場合、リチウムイオンとのコンバージョン反応 [1] によって可逆的に充放電できる一方で、充放電における体積変化が大きいために、充放電を繰り返すと容量が急激に低下するという課題がある [2]．そこで、本研究ではサイクル特性を改善することを目的として、酸化物イオン伝導体 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ （SDC）の $Fe_3O_4$ への添加効果について検討した．

### 2．実験

酸化物イオン伝導体 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$（SDC）を添加した $Fe_3O_4$ 粉末は、SDC、$Fe_3O_4$ それぞれの粉末を固相法で混合して得た．電気化学特性試験は 2032 型のコインセルを使用して実施した．電極は活物質、導電助剤、イミド系バインダーを混合し作成した．まず、スラリーを銅箔に塗布後、80℃で乾燥した．次に、バインダーをイミド化するために、真空オーブンを使用し、180℃で乾燥させた．電解液は 1 M LiPF6(EC/DEC, 3:7 V/V)を使用し、対極リチウム金属のハーフセルをグローブボックス内で組み立てた後で、0.01～3V の電位範囲、200 $mAg^{-1}$ の電流密度でサイクル試験を実施した．

### 3．結果および考察

Fig. 1 に $Fe_3O_4$、SDC を添加した $Fe_3O_4$、SDC の 25℃におけるサイクル試験の結果を示す．$Fe_3O_4$ は 1200mAh/g 以上の初期容量があるものの、充放電を繰り返すことにより急激に容量が低下した．一方、SDC を添加した $Fe_3O_4$ ではサイクル特性が向上することがわかった．50 サイクル後の容量を比較すると、SDC 単体の場合と比較して大きいことがわかった．Fig. 2 に $Fe_3O_4$、SDC を添加した $Fe_3O_4$ の−10℃におけるサイクル試験の結果を示す．SDC を添加した $Fe_3O_4$ は、50 サイクル後に $Fe_3O_4$ と比べて 2 倍の容量を有しており、−10℃の低温においても、SDC が $Fe_3O_4$ のサイクル特性を向上させることを明らかにした．

(1) P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, *Nature*, **407**, 496 (2000).
(2) Maroni, F., Gabrielli, S., Palmieri, A., Marcantoni, E., Croce, F., & Nobili, F., J of Power Sources, **332**, 79. (2016)

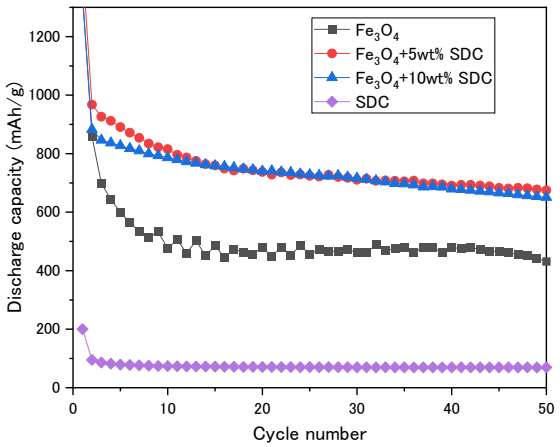



Fig. 1 Cycling behavior of bare $Fe_3O_4$, $Fe_3O_4$+5wt%SDC, $Fe_3O_4$+10wt%SDC, pure SDC. (Portential:0.0 and 3.0 V vs. Li/Li+; Cycling rate:200 $mAg^{-1}$; Temperature: 25 ℃）

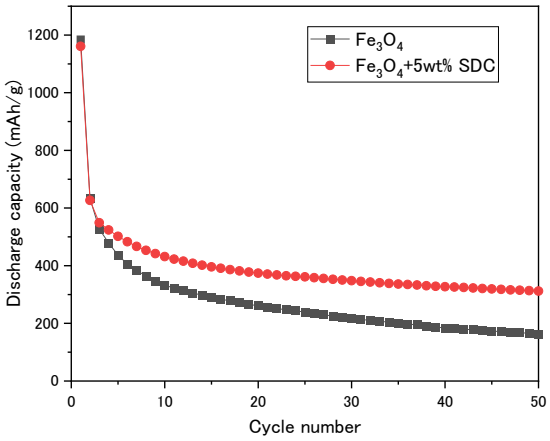



Fig. 2 Cycling behavior of bare $Fe_3O_4$, $Fe_3O_4$+5wt%SDC. (Potential: 0.0 and 3.0 V vs. Li/Li+; Cycling rate: 200 $mAg^{-1}$; Temperature: -10℃）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H21

## ３D 炭素電極による電極構造の３次元制御

○成田海（D2, knarita@caltech.edu）[1], Michael Citrin [1], Heng Yang[1], Xiaoxing Xia[1], Julia Greer[1]
（カリフォルニア工科大学 [1]）

3D Architected Carbon Enables to Control Battery Electrodes in 3D
Kai Narita, [1] Michael Citrin, [1] Heng Yang, [1] Xiaoxing Xia, [1] Julia Greer, [1] (Caltech[1])

### １．目的

リチウムイオン電池電極の３次元構造の設計は，リチウムイオンや電子の輸送経路，電圧・電流の分布の制御を可能とし，さらには電池の性能に影響を与える．従来のリチウムイオン電池は粉末から構成されたスラリー電極を主に用いており，電極の３次元構造の自由な設計が困難であった．近年，電極の３次元構造制御のために，ノズル式の3D プリンタ[1]やテンプレート法[2]を用いた電池電極の製造方法が開発されているが，マイクロからセンチメーターにわたり自由な３次元制御ができる方法は存在しなかった．また，これらの方法で作成された電極は強度が低く，通常のパッケージ化による圧力では ３ 次元構造が崩れるという問題もあった．本発表では，これらの問題を解決した，３次元構造を制御可能な炭素電極（3D 炭素電極）の製造方法および，その３D 炭素電極の微細構造や強度，電池特性評価の結果や，３次元制御による電気化学挙動の変化について報告する．

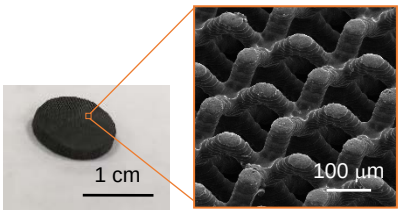


Fig. 1 Images of 3D carbon electrode

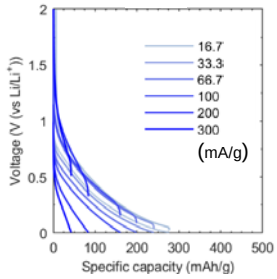


Fig. 2 Galvanostatic discharge-charge curves of 3D carbon electrode

### ２．実験

3D 炭素電極は，3D プリントにより３次元で構造を制御した UV 硬化性樹脂を真空下で熱処理し，熱分解・炭素化することで作製した．3D 炭素電極の３次元構造は走査型電子顕微鏡（SEM）にて，微細構造は X 線回折法（XRD）や透過型電子顕微鏡（TEM）にて評価した．強度は圧縮試験にて評価した．定電流充放電試験は，電解液には 1M $LiPF_6$ in EC:DEC (1:1)を使用し，電極は 3D 炭素電極と Li を対にした 2032 型コインセルを作成することで行った．カットオフ電圧は 0.05V および 2V であり，電流値は５サイクル毎に変化させた．

### ３．結果および考察

3D 炭素電極の SEM 像を Fig. 1 に示す．3D 炭素電極は，直径約 30μm のビームで構成され，全体の幅は約 1cm，厚さは約 1mm であった．本研究で開発した方法は，Fig. 1 のような周期的な構造以外の３次元構造も作製可能である．XRD や TEM での評価によると，3D 炭素電極は１nm ほどの炭素結晶が乱雑に配列した微細構造を有していた．圧縮試験では，３D 炭素は破壊強度 27MPa を示した．

3D 炭素電極の電流値を変化させた定電流充放電試験の結果を Fig. 2 に示す．炭素結晶を乱雑に配列した微細構造のために，黒鉛電極の場合に見られる $LiC_x$ 相の形成による電圧一定を示す挙動は見られなかった．また、電流値の増加に伴い電気容量は低下した．電極中のリチウムイオンの拡散時間が電解液中のそれよりも長いと計算されたことから，容量の低下は電極中での拡散が律速となり生じたと推測された．これは，3D 炭素電極の厚さ，すなわちリチウムイオンの電解液中の拡散距離を固定したまま，ビームの直径を短くし，充放電試験を行ったところ，電気容量が向上したことからも，実験的に確かめられた．さらに本公演では，電極構造の３次元制御，具体的には，リチウムイオンの電極または電解液中の拡散距離や，電極の表面積/体積比を独立に変化させることで，電池性能がどのように変化するか報告する．また，同じ炭素材料で作製されたスラリー電極と３D 炭素電極との比較についても報告する．

(1) K. Sun, T. S. Wei, B. Y. Ahn, J. Y. Seo, S. J. Dillon, J. A. Lewis, *Adv. Mater.* **25**, 4539 (2013).
(2) J. S. Sander, R. M. Erb, L. Li, A. Gurijala, Y. M. Chiang, *Nat. Energy* **1,** 1, (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション7（一般講演）

2020年3月17日(火) 15:15 ～ 16:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [1H22(一般講演)] 有機イオン液体系電解液を用いたフッ化物シャトル型二次電池における $CuF_2$/Cu正極の電極反応

○岡崎 健一[1]、木内 久雄[1]、中西 康次[2]、山中 俊朗[1]、福永 俊晴[1]、小久見 善八[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学、2. 兵庫県立大）

15:15 ～ 15:30

## [1H23(一般講演)] 活物質単粒子のフッ化物シャトル電池反応のその場ラマン分光

○山中 俊朗[1]、岡崎 健一[1]、小久見 善八[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）

15:30 ～ 15:45

## [1H24(一般講演)] オペランド HAXPESによる全固体フッ化物シャトル電池内部のポテンシャル変化の可視化

○木内 久雄[1]、櫻井 勝俊[1]、岡崎 健一[1]、中西 康次[2]、森田 善幸[3]、松原 英一郎[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学、2. 兵庫県立大学、3. 本田技術研究所）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1H22

## 有機イオン液体系電解液を用いたフッ化物シャトル型二次電池における $CuF_2$/Cu 正極の電極反応

○岡崎 健一[1]，木内久雄[1]，中西康次[2]，山中俊朗[1]，福永俊晴[1]，小久見善八[1]，安部武志[1]
（京都大[1]，兵庫県立大[2]）

Defluorination/fluorination reactions of $CuF_2$/Cu electrode in an electrolyte solution for fluoride shuttle battery

Ken-ichi Okazaki,[1] Hisao Kiuchi,[1] Koji Nakanishi,[2] Toshiro Yamanaka,[1] Toshiharu Fukunaga,[1] Zempachi Ogumi,[1] and Takeshi Abe[1] (Kyoto Univ.,[1] Univ. of Hyogo[2])

### １．目的

金属フッ化物および金属の脱フッ化/フッ化反応を電極反応とし，アニオン種を電荷キャリアとして動作するフッ化物シャトル型二次電池(FSB)は，化学的安定性が比較的高くかつ理論容量が高いことから高エネルギー密度が期待できる二次電池として注目されている．従来から150℃程度で動作する全固体FSB[1]が研究されていたが，近年，室温下の電解液を用いてフッ化物シャトル機構による充放電反応が実証され[2]，電極反応の解析や電解液の開発が盛んに研究されている[3-6]．正極活物質として広く研究されているフッ化ビスマス($BiF_3$，理論容量:302 mAh･$g^{-1}$)の反応性は，*in-situ* 顕微ラマン測定などから詳細な解析が進められている[3,4]．一方，より高電圧･高容量が期待される正極活物質としてフッ化銅($CuF_2$，528 mAh･$g^{-1}$)または銅が注目されている[5,6]．本研究では，簡便な方法で合成した $CuF_2$ ナノ粒子を活物質として，有機イオン液体中での脱フッ化/フッ化反応を行い XPS，放射光 *ex-situ* XANES 測定などによりその反応を評価した．

### ２．実験

$CuF_2$ナノ粒子($CuF_2$-NP)は，Cuナノ粒子(粒径60~80 nm)を原料として，アミノサルファートリフルオライド化合物を用いて合成した．得られたナノ粒子の電気化学特性は，*N,N,N*-トリメチル-*N*-ネオペンチルアンモニウムフルオライド(NpF)を溶解した有機イオン液体(TMPA-TFSA)(1:10 モル比)中で行った．反応に伴う銅の価数変化は，XPS および SPring-8 BL28XU にて K 端の *ex-situ* XANES 測定などにより評価した．また，カーボン基板上にスパッタリングした銅薄膜(~50 nm)を用いて補助的な検討を行った．

### ３．結果および考察

合成した $CuF_2$-NP の XRD パターンおよび電子顕微鏡像を Fig. 1 に示す．得られた粒子の回折ピークは単斜晶 $CuF_2$ と概ね一致した．また SEM 像から直径 20 nm 以下のロッド形状を有するナノ粒子であることがわかった．$CuF_2$-NP を担持したカーボン電極を用いて NpF/TMPA-TFSA 中で定電流脱フッ化/フッ化反応を行った結果を Fig. 2 に示す．初回脱フッ化反応容量は 385 mAh･$g^{-1}$ であり利用率は約 70%であった．初回脱フッ化反応にともなう銅の価数変化を解体電極の *ex-situ* XANES 測定により評価し，放電後のスペクトルは金属 Cu の標準試料とよく一致した．一方，フッ化反応については，Cu 薄膜を用いて SEM-EDX，XPS などによりフッ化物の生成を示唆する結果を得た．

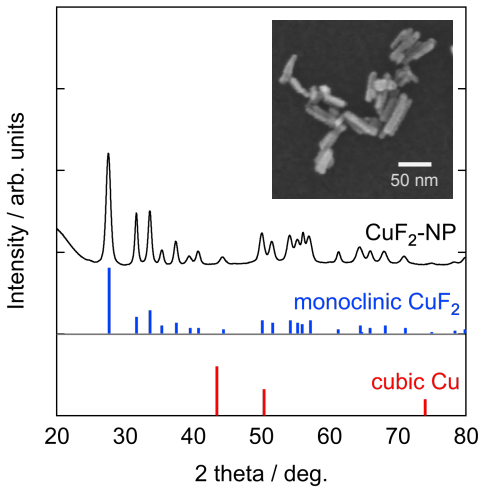



Fig.1. XRD pattern of prepared $CuF_2$-NP. The inset shows SEM image of the $CuF_2$-NPs.

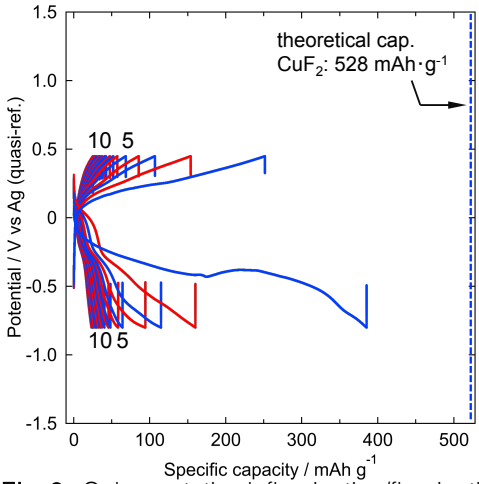



Fig.2. Galvanostatic defluorination/fluorination reactions of $CuF_2$-NPs/carbon cloth electrode in NpF/TMPA-TFSA (1:10) at the rate of C/50; a carbon and a silver were used as counter- and (quasi)reference-electrode.

**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。

**参考文献**

(1) M.A. Reddy & M. Fichtner, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17059 (2011).
(2) K. Okazaki *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **2**, 1460 (2017).
(3) T. Yamanaka *et al.*, *ChemSusChem*, **12**, 527 (2019).
(4) T. Yamanaka *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 8801 (2019).
(5) V.K. Davis *et al.*, *Science*, **362**, 1144 (2018).
(6) T. Yamamoto *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 6153 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H23

## 活物質単粒子のフッ化物シャトル電池反応のその場ラマン分光

○山中俊朗、岡崎健一、小久見善八、安部武志 (京都大)

In Situ Raman microscopy of fluoride shuttle battery reactions of $BiF_3$ single particles

Toshiro Yamanaka, Takeshi Abe, Koji Nishio and Zempachi Ogumi (Kyoto Univ.)

### １．目的

フッ化物シャトル電池は金属フッ化物の脱フッ化とその結果生じた金属のフッ化を利用し、高いエネルギー密度が期待される。フッ化物は一般にフッ化物イオン伝導度と電子伝導度が低く、金属はフッ化物イオン伝導度が低いため、直接反応($MF_x + xe^- \rightarrow M + xF^-$ (M は金属))[1-3]では効率よく電池反応を起こすことが難しい。そこで、早い反応である溶解析出反応[4,5]($MF_x \rightarrow M^{x+} + xF^-$, $M^{x+} + xe^- \rightarrow M$ (M は金属))の利用が提案された。しかしながら、この反応では充放電中に活物質の形態と分布が変化するため、サイクル特性が悪くなる。$BiF_3$ はフッ化物シャトル電池に最も良く使われる活物質であるが、電池内で斜方晶(o-$BiF_3$)から立方晶(c-$BiF_3$)などに変化するため、それぞれの結晶構造ごとに、上記２つの反応機構と反応性を明らかにする必要がある。この目的のために本研究では $BiF_3$ 単粒子の脱フッ化・フッ化のその場顕微ラマン測定を行った。o-$BiF_3$ と c-$BiF_3$ では反応性と反応機構が大きく異なることを見出した。

### ２．実験

金メッキ液が入った容器の底に金箔を沈め、その上に $BiF_3$ 粉末を分散させた。白金線を正極、金箔を負極として金メッキを行い、$BiF_3$ を途中まで金メッキに埋め込み電極とした($BiF_3$/gold)。この電極は、(i)$BiF_3$ と金集電体を CCD で容易に識別できること、(ii)金が反応不活性であること、(iii)観察に適した形と大きさの粒子を選別できる、などの利点を持つ。

1-methyl-1-propylpiperidinium fluoride (MPPF) を、イオン液体 (N,N-trimethyl-N-Propylammoniumbis(trifluoromethanesulfonyl)amide: TMPATFSA)に 1:10 のモル比で溶かして電解液とし,鉛を対極として 2 極式ラマンセルを組み立てた。532nm の励起光を用いた。組み立て直後のセルの OCV は 0.7 V であった。

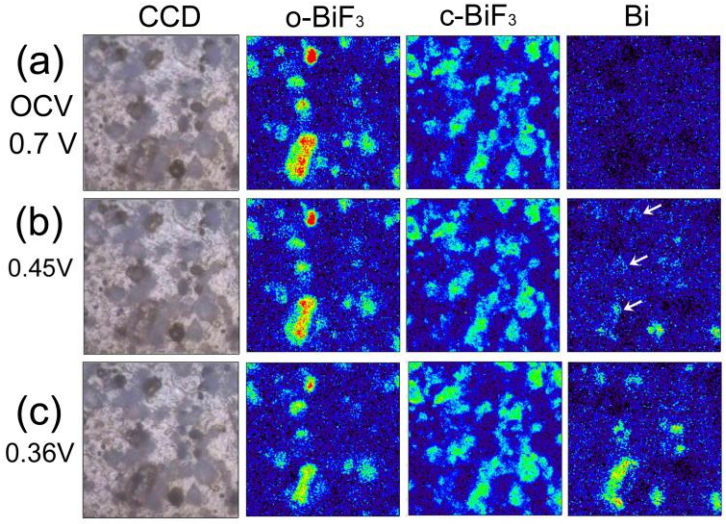



**Figure 1.** Results of Raman mapping of an area on a $BiF_3$/gold sample in which both o-$BiF_3$ and c-$BiF_3$ particles were distributed. (a) OCV, (b) 0.45 V vs Pb and (c) 0.36 V vs Pb. Only defluorination of o-BiF occurred at 0.45 V to 0.36 V. The arrows in (b) indicate that defluorination started at the contours of o-$BiF_3$ particles.

### ３．結果および考察

図 1 は斜方晶の $BiF_3$(o-$BiF_3$)と立方晶の $BiF_3$ (c-$BiF_3$) ($BiF_3$/gold)が混在した試料で電圧を下げていくときの脱フッ化におけるラマンマッピングを示す。0.45 V から 0.36 V の範囲では o-$BiF_3$ のみの脱フッ化が観測された。0.45 V のマッピング(b)の矢印は o-$BiF_3$ の輪郭から脱フッ化が始まったことを示し、$BiF_3$ 粒子の表面の電子伝導が律速過程であることを示唆する。

**謝辞**　この成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)の結果得られたもので，関係各位に深く感謝いたします。

(1) K.-Okazaki, Y. Uchimoto, T. Abe, Z. Ogumi, *ACS Energy Lett*. **2017**, *2*, 1460−1464.
(2) T. Yamanaka, K. Okazaki, T. Abe, K. Nishio, Z. Ogumi, *ChemSusChem*, **2019**, 12, 527 – 534.
(3) T. Yamanaka, K. Okazaki, Z. Ogumi, T. Abe, *ACS Appl. Energy Materials*. **2019**, *2*, 8801-8808.
(4) H. Konishi, T. Minato, T. Abe, Z. Ogumi, *Journal of The Electrochemical Society*. **2017**, *164*, A3702-A3708.
(5) T. Yamanaka, T. Abe, K. Nishio, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, 166, A635-A640.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H24

## オペランド HAXPES による全固体フッ化物シャトル電池内部のポテンシャル変化の可視化

○木内久雄[1]，櫻井勝俊[1]，岡崎健一[1]，中西康次[2]，森田善幸[3]，松原英一郎[1]，安部武志[1]
（京大[1]，兵庫県大[2]，本田技研[3]）

Visualization of Internal Potential Distribution in an All-solid-state Fluoride Shuttle Battery Using *Operando* Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

Hisao Kiuchi,[1] Katsutoshi Sakurai,[1] Ken-ichi Okazaki,[1] Koji Nakanishi,[2] Yoshiyuki Morita,[3] Eiichiro Matsubara,[1] and Takeshi Abe[1] (Kyoto Univ.,[1] Univ. of Hyogo,[2] Honda R&D Co., Ltd.[3])

### １．目的

従来のリチウムイオン二次電池のエネルギー密度を理論的に大きく上回る可能性がある革新型蓄電池の一つとして、フッ化物イオンをキャリアイオンとして用いるフッ化物シャトル型二次電池（FSB）が着目されている。しかし、フッ化物イオンをキャリアとした充放電反応に関する報告例はまだ少なく、そのほとんどの電極反応が未解明の状態である。そこで本研究では、SPring-8 BL28XU でこれまで開発してきた *operando* 硬X 線光電子分光法（HAXPES）[1] を全固体 FSB に適用することで、充放電過程での元素選択的な電子状態変化を観測した。

### ２．実験

フッ化物全固体モデル電池は、Cu 正極をマグネトロンスパッタリング（DC）法で $LaF_3$ 基板上に堆積させ、その上に Au 集電体を DC 法で堆積させた。Cu 正極を成膜した $LaF_3$ 基板面の裏面に、対極として W 集電体のみ DC 法で堆積させた。充放電試験は電圧：3.6 - 2.0 V、定電流、140℃の条件で行いながら、Au 4*f*, F 1*s*, La 3*d*, Cu 2*p* の *operando* HAXPES 測定を SPring-8 BL28XU にて行った。

### ３．結果および考察

各充電容量における Cu $2p_{3/2}$、F 1*s*、La $3d_{5/2}$ の *operando* HAXPES スペクトルを図 1 に示す。充電が進むにつれて 936.8 eV と 943.0 eV に $CuF_2$ に由来するピークが新たに現れ、Cu から $CuF_2$ への化学状態変化が観測された。F 1*s* 及び La $3d_{5/2}$ HAXPES スペクトルでは、充電初期に低 BE 側へ 1.4 eV 程度のピークシフトが観測された。このピークシフトは、充電初期にセル電位が急激に上がるのに対応しており、固体電解質 $LaF_3$ と Cu 正極との間に電位差が生じることを示している。さらに充電反応が進行すると、La $3d_{5/2}$ HAXPES スペクトルはセル電位の上昇に応じて低 BE 側にピークシフトするが、F 1*s* HAXPES スペクトルでは高 BE 側の 684.7 eV に新たなピークが出現し、$CuF_2$ の F が観測されたと考えられる。以上のように、*operando* HAXPES を用いて全固体 FSB の Cu のフッ化過程とポテンシャル変化を捉えることに成功した。

謝辞：本研究は NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）」において実施された。

(1) 木内 他, 電気化学会第 86 回大会 2P01 (2019).

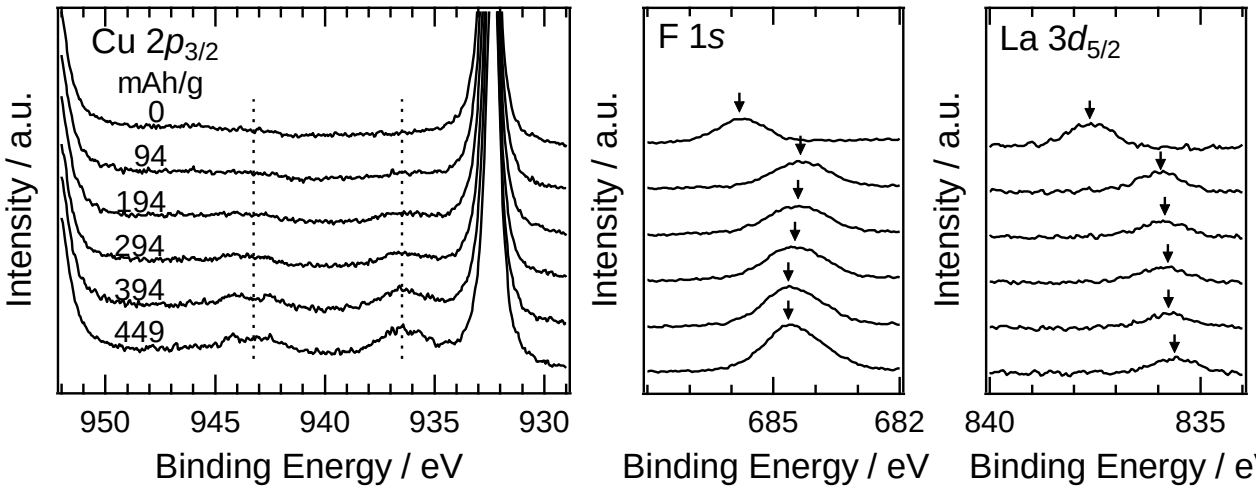



**Fig. 1.** Cu $2p_{3/2}$, F 1*s* and La $3d_{5/2}$ *operando* HAXPES spectra of Au/Cu/$LaF_3$/W model cell at each charge capacity.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション8（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 16:00 ～ 17:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[1H25(一般講演)] 新規フッ化物イオン含有有機電解液中における金属フッ化物の電気化学的挙動

○吉岡 陸[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、福塚 友和[4]、安部 武志[1,2]

（1. 京大院工、2. 京大地環堂、3. 京大産官学、4. 名大院工）

16:00 ～ 16:15

[1H26(一般講演)] フルオロハイドロジェネートイオン液体電解質を用いたフッ化物シャトル電池用正極材料の開発

○山本 貴之[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

16:15 ～ 16:30

[1H27(一般講演)] 新規フッ化物イオン伝導体 $K_{2-x}Rb_xBiF_5$の結晶構造とイオン伝導性

丹羽 栄貴[1]、○森 大輔[1]、田港 聡[1]、今西 誠之[1]（1. 三重大学）

16:30 ～ 16:45

[1H28(学生講演)] 希土類硫化フッ化物を用いたフッ化物イオン伝導体の設計

○橘 慎太朗[1]、井手 一人[2]、山崎 久嗣[2]、當寺ヶ盛 健志[2]、小谷 幸成[2]、折笠 有基[1]（1. 立命大院生命、2. トヨタ自動車（株））

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1H25

## 新規フッ化物イオン含有有機電解液中における金属フッ化物の電気化学的挙動

○吉岡陸[1]，近藤靖幸[2]，横山悠子[3]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1,2]，福塚友和[4]，安部武志[1,2]
（京大院工[1]，京大地環堂[2]，京大産官学[3]，名大院工[4]）

Electrochemical Behavior of Metal Fluoride in Fluoride Ion-Containing Organic Electrolytes
Riku Yoshioka,[1] Yasuyuki Kondo,[2] Yuko Yokoyama,[3] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1,2] Tomokazu Fukutsuka,[4] Takeshi Abe,[1,2] (Kyoto Univ.[1], Kyoto Univ. Graduate School of Global Environmental Studies[2], Kyoto Univ. SACI[3], Nagoya Univ.[4])

### 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．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有する電池系である．本研究では，FSB 用電解液として，フッ化物塩にテトラアルキルアンモニウムフルオライドを用い，アニオンレセプターの有無および溶媒が異なる 3 種類の有機電解液を作製した．各種電解液中での $BiF_3$ 電極の電気化学的挙動を調べることにより，溶媒およびアニオンレセプターが $BiF_3$ の充放電反応機構に与える影響について明らかにすることを目的とした．

### ２．実験

電解液は 0.25 mol $dm^{-3}$ tetramethylammonium fluoride（TMAF）および trimethyl boroxine（TMBX）を propylene carbonate（PC）もしくは tetraethylene glycol dimethyl ether に溶解させて作製した．PC 系電解液では TMBX を添加した電解液と添加していないものの 2 種類を比較のため作製した．電気化学測定は，$BiF_3$，アセチレンブラック（AB），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を作用極，AB 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．$BiF_3$ 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，定電位保持測定および充放電測定で調べた．測定前後の電極のキャラクタリゼーションとして X 線回折測定（XRD）を行い，$BiF_3$ の電解液中への溶解量を誘導結合プラズマ発光分析（ICP）により調べた．

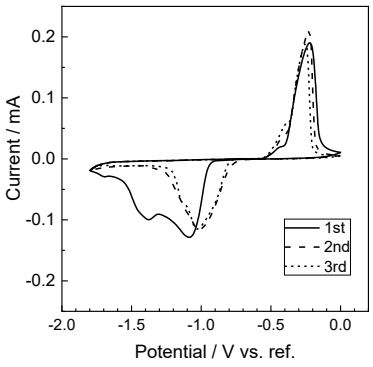



**Fig. 1.** Cyclic voltammograms of $BiF_3$ composite electrodes in 0.25 M TMAF+TMBX/PC at a sweep rate of 0.1 mV $s^{-1}$.

### ３．結果および考察

Fig. 1 に示す TMAF+TMBX/PC 中のサイクリックボルタモグラムより，–1.0 および–0.3 V 付近で還元酸化ピークが観察された．定電位保持後の電極の XRD パターンから，これらの還元酸化電流が $BiF_3$ の脱フッ化／フッ化反応に帰属された．Fig. 2 の充放電曲線から，3 サイクル目まで 200 mAh $g^{-1}$ に近い高容量が得られた．ICP 測定の結果では，初回充電後の電解液中に溶存する Bi 量が過去の報告[1]と比べて多いことが分かった．TMAF+TMBX/PC 中での充電過程において，電解液中への Bi の溶解は進行しているが，フッ化反応が効率よく進行していないことが示唆された．当日は，これらの結果から溶媒の選択および添加剤の有無が反応機構に与える効果を議論する．

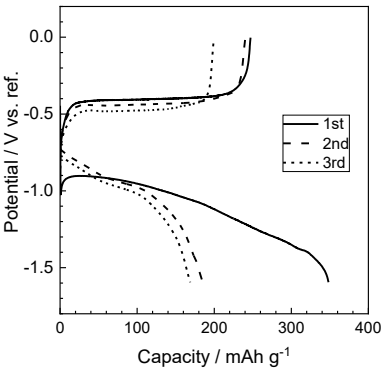



**Fig. 2.** Charge and discharge curves of the $BiF_3$ electrodes in 0.25 M TMAF+TMBX/PC.

### 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にて行われた．

### 参考文献

(1) 吉岡陸、福塚友和、宮崎晃平、宮原雄人、近藤靖幸、横山悠子、安部武志、*電気化学会第 86 回大会*（講演番号 2J19）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H26

## フルオロハイドロジェネートイオン液体電解質を用いた フッ化物シャトル電池用正極材料の開発

○山本貴之，松本一彦，萩原理加，野平俊之（京都大学）

Development of positive electrode materials for fluoride-shuttle batteries using fluorohydrogenate ionic liquid electrolytes

T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira (Kyoto University)

### １．目的

フッ化物シャトル電池(FSB; Fluoride shuttle batteries)は、金属フッ化物系活物質のフッ素化・脱フッ素化反応を利用することで、現行のリチウムイオン電池を超えるエネルギー密度が期待される次世代蓄電池である。これまでに無機固体系電解質[1,2]や液系電解質[3,4]などの FSB 用電解質が報告されてきた。一方、電池特性向上のためには、室温付近においてより優れたフッ化物イオン伝導性を有する電解質が必要である。我々は FSB 用電解質として、フルオロハイドロジェネートイオン液体(FHIL; Fluorohydrogenate ionic liquid)に注目している。FHIL 中においては、フルオロハイドロジェネートアニオン($[(FH)_nF]^-$; $n$ = HF composition)がフッ化物イオン伝導性を発現する。特に、FHIL の一つである$[C_2C_1im][(FH)_{2.3}F]$ ($C_2C_1im$ = 1-ethyl-3-methylimidazolium)は、室温(298 K)において 100 mS $cm^{-1}$ の高いイオン伝導率を示す[5,6]。我々はこれまでに$[C_2C_1im][(FH)_{2.3}F]$イオン液体電解質中において、$CuF_2$ 正極（理論容量 528 mAh $(g\text{-}CuF_2)^{-1}$）がほぼ理論容量を示すことを報告した[7]。本研究では、Cu 正極および Ag 正極の充放電挙動について検討を行った。

### ２．実験

電気化学測定は三電極式セルを用い、不活性雰囲気下で行った。電解液には、$[C_2C_1im][(FH)_{2.3}F]$もしくは$[C_2C_1pyrr][(FH)_{2.3}F]$ ($C_2C_1pyrr$ = *N*-ethyl-*N*-methylpyrrolidinium)を用いた。作用極には、活物質(Cu もしくは Ag)、導電助剤(AB)、結着剤(PTFE)を所定の割合で混合した電極を用いた。参照極および対極には、$CuF_2$、Cu、AB、および PTFE の各粉末を混練して作製した $CuF_2$–Cu 混合電極、もしくは Pt 電極を用いた。全ての測定は室温(298 K)で行った。

### ３．結果および考察

Fig. 1a に、$[C_2C_1im][(FH)_{2.3}F]$中における Cu 電極の初回充放電曲線を示す。充電（フッ素化）および放電（脱フッ素化）時の容量は、439 および 599 mAh $(g\text{-}Cu)^{-1}$ であった。また、充電状態および放電状態の電極を分析した結果、それぞれ $CuF_2$ および金属 Cu の生成が示唆された。したがって、充放電反応は次式(1)のように表される。

$$Cu + 6[(FH)_2F]^- \rightleftharpoons CuF_2 + 4[(FH)_3F]^- + 2e^- \quad (1)$$

Fig. 1b に、金属 Cu 電極のサイクル試験結果を示す。初めの 5 サイクル程度で急激な容量低下が確認され、20 サイクル後の放電容量は 167 mAh $(g\text{-}Cu)^{-1}$ であった。この劣化要因としては、充放電反応時に $CuF_2$ 生成および Cu 生成を繰り返す過程で、活物質の凝集や脱離が起こったことが考えられる。当日は、他の電解質を用いた結果や、Ag 電極の充放電挙動についても報告する予定である。

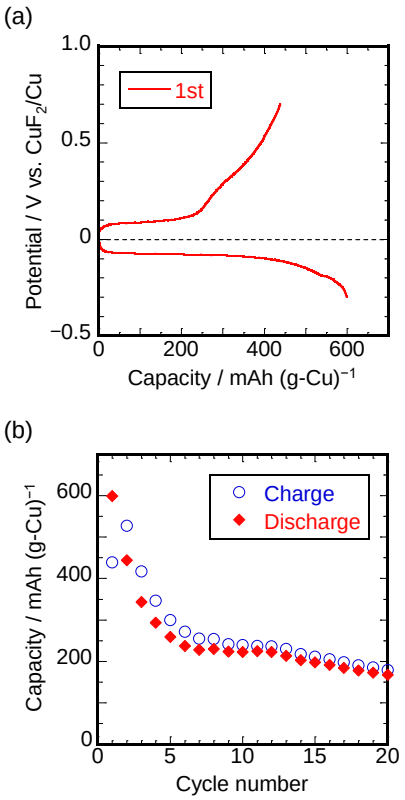



Fig. 1 (a) Initial charge–discharge curves and (b) cycling property of a metallic copper electrode in $[C_2C_1im][(FH)_{2.3}F]$ at 298 K. Charge–discharge rate: 0.05C (= 42.2 mA $(g\text{-}Cu)^{-1}$).

**謝辞**　本研究は、NEDO プロジェクト「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2)」により行われた。

### 参考文献

[1] M. A. Reddy *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 17059.
[2] F. Gschwind *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, **182** (2016) 76.
[3] K. Okazaki *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **2** (2017) 1460.
[4] V. K. Davis *et al.*, *Science*, **362** (2018) 1144.
[5] R. Hagiwara *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, **99** (1999) 1.
[6] R. Hagiwara *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) D1.
[7] T. Yamamoto *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2** (2019) 6153.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H27

## 新規フッ化物イオン伝導体 $K_{2-x}Rb_xBiF_5$ の結晶構造とイオン伝導性

○丹羽 栄貴、森 大輔、田港 聡、今西 誠之（三重大）

Crystal structure and ionic conduction of New Fluoride ion conductor, $K_{2-x}Rb_xBiF_5$

Eiki Niwa, Daisuke Mori, Sou Taminato and Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

### 1．目的

現在主流のリチウムイオン電池は、リチウムの価格の高騰などが懸念されており、革新的な蓄電池の開発が求められている。候補の一つとしてフッ化物シャトル電池(FSB)が挙げられる。本研究では、全固体型 FSB の性能向上を目指し、電解質材料となるフッ化物イオン伝導体の新材料の探索及び物性評価を行っており、イオン伝導体としての報告例のない構造を持つ $K_2BiF_5$ に着目した。また、イオン伝導度の向上を目指し、$K_{2-x}Rb_xBiF_5$ や $K_2Bi_{1-x}M_xF_{5-x}$ (M: +2 価のカチオン)を合成し、結晶構造解析とイオン伝導性の評価を行った。結合原子価法を用いて $K_2BiF_5$ 系材料の結晶構造内のイオン伝導の経路やメカニズムについても検討した。

### 2．実験

目的試料は、メカノケミカル法により作製した。得られた粉末試料を Ar 中 200℃で 10 時間焼成することで焼結体を得た。X 線回折測定より生成相を確認した。さらに Rietveld 解析を用いて最適化した結晶構造モデルから結合原子価に基づくエネルギー(BVE)計算を用いて、フッ化物イオンの伝導経路の推定と拡散のエネルギー障壁を見積もった。イオン伝導性はインピーダンス測定により評価した。等価回路モデルを用いて粒内と粒界の抵抗成分を分離し、イオン伝導度を見積もった。

### 3．結果および考察

200℃焼成後の X 線回折パターンより単相が確認されたもの、もしくは、第 2 相の生成量が極めて少量だった試料のインピーダンス測定を実施した。得られた粒内伝導度を Fig. 1 に示した。$K_2BiF_5$ の K 席に Rb を部分置換していくと粒内伝導度が増加した。さらに、伝導に要する活性化エネルギー$E_a$ の低下したことから、移動度の向上が起因していると示唆された。$K_{1.8}Rb_{0.2}BiF_5$ の最適化した結晶構造モデルと BVE のエネルギープロファイルを Fig. 2 に示した。BVE 計算より $K_{2-x}Rb_xBiF_5$ のフッ化物イオン伝導は、図内の矢印で示すような *b* 軸方向へ 1 次元の経路であり、準格子間機構であることが示唆された。Fig. 1 より $K_2Bi_{0.9}M_{0.1}F_{4.9}$ (M: Pb, Ca, Zn)の Bi 席に異なるカチオンを部分置換した組成の粒内伝導度の $E_a$ が母相の $E_a$ より増加していることから移動度が低下していると考えられ、Bi 周りが $K_2BiF_5$ 系材料のフッ化物イオン伝導経路であることを支持した。

### 4．謝辞

本研究は NEDO の革新型蓄電池実用促進基盤技術開発(RISING2 Project)で行われた。

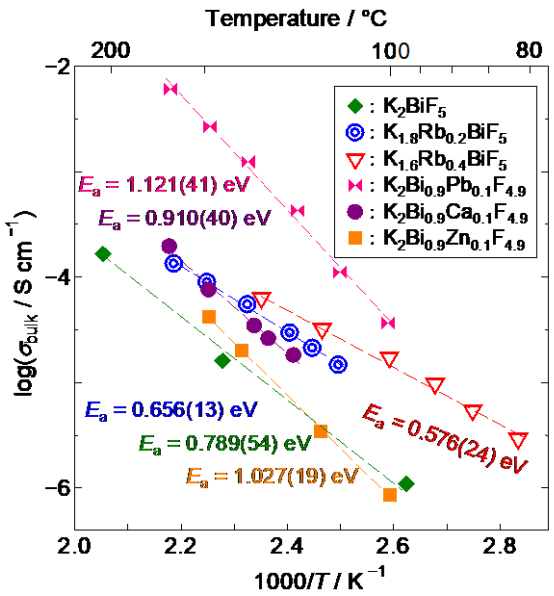



Fig. 1 Arrhenius plots of bulk conductivity of $K_2BiF_5$ related materials.

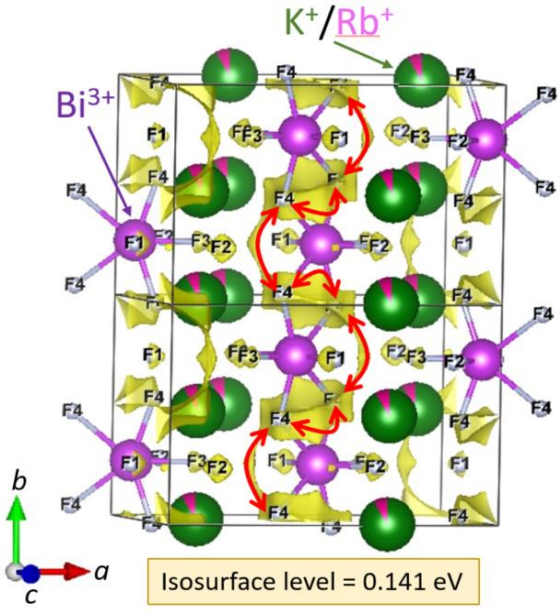



Fig. 2 Refined crystal structure and BVE landscape of $K_{1.8}Rb_{0.2}BiF_5$.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H28

## 希土類硫化フッ化物を用いたフッ化物イオン伝導体の設計

○橘慎太朗[1]，井手一人[2]，山崎久嗣[2]，當寺ヶ盛健志[2]，小谷幸成[2]，折笠有基[1]（立命大[1]，トヨタ自動車[2]）

Design of fluoride ion conductor using rare earth fluoride sulfide
Shintaro Tachibana,[1] Kazuto Ide,[2] Hisatsugu Yamasaki,[2] Takeshi Tojigamori,[2] Yukinori Kotani[2] and Yuki Orikasa[1]
(Ritsumeikan Univ.,[1] Toyota Motor Corp.[2])

### 1．緒言

革新型蓄電池の候補としてフッ化物イオンをキャリアとする全固体二次電池が挙げられる。この電池ではカウンターカチオンの多電子移動反応を実現できるため、高エネルギー密度の二次電池になる潜在性を有している[1]。実用化へ向けた最大の課題は、高いイオン伝導率と広い電位窓を持ち合わせた実用レベルの固体電解質が無いことである。これまでに報告されている高い導電率を有するフッ化物イオン伝導体は、$PbSnF_4$ や $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ のように、フッ化物イオンのみを含んだ単一アニオンの化合物であり[2]、複合アニオン化合物を用いた報告例はほとんどない。そこで本研究では、希土類硫化フッ化物 La-Sr-F-S を固相法により合成し、新規フッ化物イオン伝導体を見いだした。合成した化合物を X 線回折によって、相同定を行うとともに、交流インピーダンス法および CV 法により、導電率および電位窓の評価を行った。合成の際に、原料の仕込み比を制御することで $F^-$欠損型と $F^-$過剰型の化合物の合成に成功し、高速なフッ化物イオン伝導を実現する機構解明を試みた。

### 2．実験

Ar 雰囲気下にて La、$LaF_3$、Sr、S 粉末を乳鉢で混合し、ペレットに成型した。成型後の試料を Ta 製容器に入れ、石英管を用いて真空封入した後、1000℃、48 時間の焼成を行った。試料の結晶相は粉末 X 線回折（XRD）を用いて同定し、リートベルト解析を行った。また、得られた粉末を静水圧プレス（190 MPa）により成型し、再度焼成することで焼結体とし、両面に Au 電極を蒸着させたものを測定試料として、交流インピーダンス法による導電率の評価を行った。さらに、CV 法による電位窓の評価を行った。

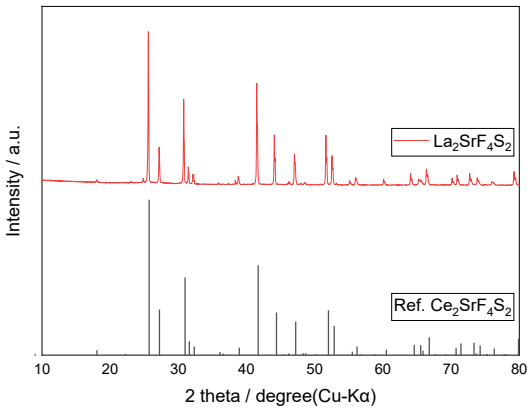



Fig. 1 合成した $La_2SrF_4S_2$ 粉末の XRD パターン

### 3．結果および考察

Fig. 1 に合成した $La_2SrF_4S_2$ 粉末の XRD パターンを示す。メインのピークは報告されている $Ce_2SrF_4S_2$ の回折パターンと類似しており[3]、正方晶、空間群 I4/*mmm* で指数付けができた。格子定数を算出した結果、$a = b = 4.101(2)$ Å、$c = 19.67(1)$ Å であった。Fig. 2 に交流インピーダンス法により求めた導電率のアレニウスプロットを示す。活性化エネルギーは組成依存性を有しなかったものの、導電率は $F^-$欠損型と $F^-$過剰型で 1 桁以上の差異が確認された。この結果は格子間サイトがフッ化物イオン伝導の向上に重要な因子であることを示している。

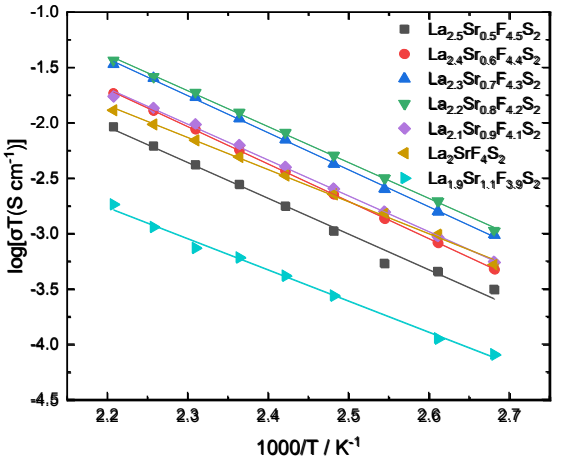



Fig. 2 $La_{2+x}Sr_{1-x}F_{4+x}S_2$ の導電率 Arrehenius plot

Reference
(1) M. A. Reddy and M. Fichtner, *J. Mater. Chem.* **21**, 17059-17062 (2011).
(2) L. N. Patro and K. Hariharan, *Solid State Ionics*, **239**, 41-49 (2013).
(3) A. Demourgues et al, *J. Alloys. Compd.* **323-324**, 223-230 (2001).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション9（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 17:00 ～ 18:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[1H29(一般講演)] 高温作動およびレドックスメディエーター含有空気極の利用による$LiNO_3$/G4電解液を用いたリチウム空気電池の充電過電圧の抑制およびサイクル特性の向上

○宗宮 穣[1]、林 義哉[2]、本田 怜央[1]、大塚 裕美[3]、伊藤 仁彦[3]、久保 佳実[3]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学理工、2. 東京農工大院工、3. 物質・材料研究機構）

17:00 ～ 17:15

[1H30(学生講演)] 非水系リチウム空気電池の充電過程における過酸化リチウムとレドックスメディエーターの反応性

○西岡 季穂[1]、楠元 崇孔[1]、森本 航太[1]、原田 隆史[2]、神谷 和秀[1,2]、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）

17:15 ～ 17:30

[1H31(学生講演)] Li空気電池用 $LiNO_3$塩グライム電解液における Li析出溶解挙動の解析

○小山 和輝[1]、藤浪 太智[2]、林 義也[2]、宗宮 穣[1]、大塚 裕美[3]、伊藤 仁彦[3]、久保 佳実[3]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学理工学部物質生命理工学科、2. 東京農工大学大学院工学府、3. (国研) 物質・材料研究機構）

17:30 ～ 17:45

[1H32(一般講演)] スルホニウム系イオン液体電解液を用いたリチウム-空気二次電池の電池特性

○小野 優二[1,2]、宇井 幸一[1]、竹口 竜也[1,2] （1. 岩手大学大学院、2. ALCA-SPRING）

17:45 ～ 18:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1H29

## 高温作動およびレドックスメディエータ含有空気極の利用による $LiNO_3$/G4 電解液を用いたリチウム空気電池の充電過電圧の抑制およびサイクル特性の向上

○宗宮穣(R)[1], 林義哉(D2)[2], 本田怜央[1], 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])

Suppression of Charge Overpotential and Enhancement of Cycle Performance for Li-$O_2$ Battery with $LiNO_3$/G4 Electrolytes: Effects of Operation Temperature and Employment of Redox Mediator (RM)-containing Air Electrode

Minoru Sohmiya,[1] Yoshiya Hayashi,[2] Reo Honda,[1] Hiromi Otsuka,[3] Kimihiko Ito,[3] Yoshimi Kubo,[3] and Morihiro Saito[1]
(Seikei Univ.,[1] Tokyo Univ. Agriculture & Technology,[2] NIMS[3])

---

### 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の一つとして, 放電時に空気極(正極)に生成する $Li_2O_2$ が, 充電時に分解されにくく, 分解のため大きな過電圧を印加する必要があり, 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, $I^-$や $Br^-$などのレドックスメディエータ(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, 放電時に $Li_2O_2$ と反応し, 分解を促進する. 中でも, $NO_3^-$は Li 負極と反応することで, $Li_2O$ 保護膜を形成し, 且つその際生成する $NO_2^-$が RM となるため, 注目されている.(2) 本研究では, RM の機能向上を目指し, 作動温度の影響および RM を直接塗り込んだ空気極の利用の効果(3)について検証・調査した.

### ２．実験

ケッチェンブラック(KB)および RM を乳鉢でよく混ぜた後, PVdF および NMP を加え, 混練機にて撹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 RM 4 μmol を含む). LAB セルは, 調製した正極, 電解液(1.0 M $LiNO_3$/G4 溶液), および負極として Li 金属箔を用いて作製し, 放充電試験は純酸素を充填後, 作動温度 30 または 50 °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た正極, RM を溶解した電解液, 支持塩として $LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSI)を用いた電解液についても放充電試験を行った.

### ３．結果および考察

1.0 M $LiNO_3$/G4 電解液での放充電試験より, 作動温度 50 °C では 30 °C に比べて放充電ともに過電圧が抑制され, サイクル特性の向上がみられた(Fig. 1). また, 放電/充電で作動温度を変えたところ, 放電電位に大きな差は見られなかったが, 充電温度が高い(50 °C)と過電圧が低減できた. これは, イオン導電率の温度依存性の結果と併せて, 作動温度の上昇により電解液の粘性が低下し, RM の拡散性が向上したと共に $RM^+$と $Li_2O_2$ との反応が促進されたためと考えられる.

また, RM として LiBr を直接混練した空気極を用いると, 0.2 M LiTFSI/G2 電解液では, 充電過電圧の上昇が抑制され, サイクル寿命が 50%程度延伸された. これは RM を直接塗り込むことで, 空気極近傍に RM を高濃度に局在化できたためであると考えられる.

当日の報告では, RM 含有空気極を用いた際の作動温度の影響についても議論する。

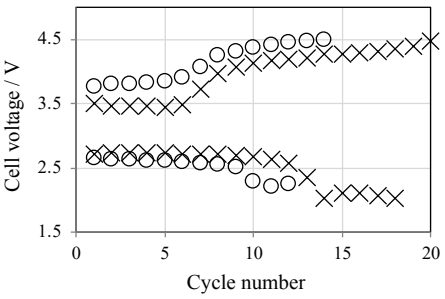



**Fig. 1.** Discharge/charge voltage-cycle profiles at the capacity of 250 mAh $cm^{-2}$ of LAB cells with Li | 1.0 M $LiNO_3$/G4 | KB cells operated at 30 (o) and 50 °C (x).

**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) J. Uddin, et al. *J. Phys. Chem. Lett.,* **4**, 3760 (2013). など (3) 特願 2019-44897 (2019 年 3 月 12 日).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H30

## 非水系リチウム空気電池の充電過程における過酸化リチウムとレドックスメディエーターの反応性

○西岡 季穂[1], 楠元 崇孔[1], 森本 航太[1], 原田 隆史[2], 神谷 和秀[1,2], 中西 周次[1,2]
(大阪大学大学院基礎工学研究科[1], 大阪大学太陽エネルギー化学研究センター[2])

Reactivity between lithium peroxide and redox mediators in charging process of aprotic lithium-air batteries
Kiho Nishioka,[1] Takayoshi Kusumoto,[1] Kota Morimoto,[1] Takashi Harada,[2] Kazuhide Kamiya,[1,2] and Shuji Nakanishi[1,2]
(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.,[1] Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka Univ.[2])

### １．目的

非水系リチウム空気電池は高い理論エネルギー密度を有すが、充電時の過電圧が高いことに起因して溶媒や正極の酸化分解が進行し、良好なサイクル特性が得られないという課題を抱えている。電解液中にレドックスメディエーター(RM)分子を添加することは、充電過電圧の低減のための一つの有効なアプローチである[1]。しかし、その効果は、充放電サイクルを重ねる毎に次第に低下することが経験的に知られている。この性能低下の原因を特定し、長期充放電サイクルを実現するためには、$Li_2O_2$ 結晶と RM との間の反応性に関する理解が不可欠である。そこで本研究では、$Li_2O_2$/RM 間の反応機構の差異が充電特性に与える影響について、複数種の RM を用いて調べた。

### ２．実験

負極材料として金属リチウム箔、正極材料として80 ℃の混酸に2時間浸漬することで処理したカーボンペーパー(TGP-H-060,Toray), セパレータとしてガラス繊維ろ紙(GF/A, whatman)を用いたLi-$O_2$電池を構成し、各種電気化学測定を実施した。酸素の供給はセルに接続したミニボンベから行った。電解液には溶媒としてTEGDME、標準塩として1.0 M に調整した$LiNO_3$を使用した。RM分子としては、0.05 Mに調整したLiBr, あるいは2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxyl(TEMPO)を使用した。

### ３．結果および考察

RM 分子として LiBr が添加された系において、一定容量の放電を行った後に、$Br^-/Br_3^-$の酸化還元電位よりも十分に正である 3.7 V vs. $Li^+$/Li において定電位充電試験を行った。その結果、充電反応は 0.48 mAh/cm$^2$ 程度の電荷（放電容量の 85 %相当）が流れた時点でほぼ停止することが確認された。正極表面を分析した結果、放電反応によって正極上に堆積した $Li_2O_2$ 結晶の一部が充電後も酸化溶解されずに残存することが確認された(Fig. 1)。

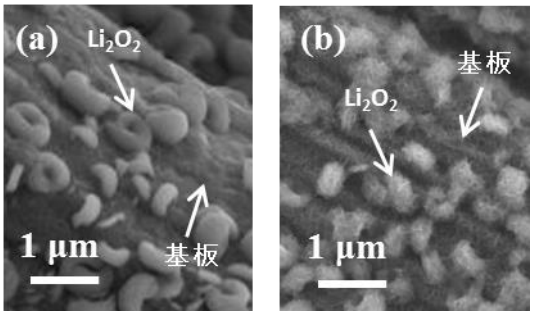



Figure 1. SEM images of the cathode surface (a) after discharging at 2.4 V for 0.56 mAh/cm$^2$ and (b) after charging at 3.7 V.

$Br_3^-$から $Br^-$への還元反応は、化学結合の開裂を伴う内圏性の高い二電子移動反応であり、その反応の進行には適切な電極触媒を必要とすることが知られている[2]。こうした事実を鑑みると、$Br_3^-$による $Li_2O_2$ 結晶の酸化溶解の進行に伴って、$Br_3^-$との反応性の低い $Li_2O_2$ が残存してしまったと考えられた。そこで、次に、相対的に内圏性の低い一電子移動型の酸化還元反応特性を持つ TEMPO を用いて同様の実験を行った。その結果、$Br^-/Br_3^-$系 RM と比較してより大きな電流値が得られ、約 8 倍の速度で充電反応が進行した。また、カットオフ電流値に達するまで過充電を行うと $Li_2O_2$ 結晶が完全に酸化溶解することが確認された。

(1) Y. Chen, et al, *Nat. Chem.*, **2013**, 5(6), 489–494.
(2) B. Bennett, et al., *Electrochimica Acta*, **2016**, 216, 1–9

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H31

## Li 空気電池用 $LiNO_3$ 塩グライム電解液における Li 析出溶解挙動の解析

○小山和輝 [1]，藤浪太智 [2]，林義哉(2D)[2]，宗宮穣(R)[1]，大塚裕美 [3]，伊藤仁彦 [3]，久保佳実 [3]，齋藤守弘 [1]
（成蹊大 [1]，農工大 [2]，物材研 [3]）

Analysis of Li Dissolution/deposition Behavior in $LiNO_3$/G4 Electrolyte for Li-Air Battery
Kazuki Koyama,[1] Taichi Fujinami,[2] Yoshiya Hayashi,[2] Minoru Sohmiya[1], Hiromi Otsuka[3], Kimihiko Ito[3], Yoshimi Kubo,[3] Morihiro Saito[1]
(Seikei Univ.,[1] Tokyo Univ. Agriculture&Technol.,[2] NIMS[3])

### １．目的

Li 空気電池(LAB)は，既存の Li イオン電池に比べて理論上 5 倍以上の高エネルギー密度を有するため，電気自動車(EV)用駆動電源への応用が期待されている．実用化に向けてはまだ多くの課題が残るが，負極側では Li 溶解析出時のデンドライト析出によるセル短絡などが挙げられる．当研究室では，Li 溶解析出反応の可逆性の向上にむけ，Li | Li 対称セルを用いてテトラグライム(G4)系電解液における評価を行ってきた．(1) 特に，1.0 M $LiNO_3$/G4 電解液では $O_2$ 雰囲気下で Li 電極上に効率良く $Li_2O$ 保護層が形成し，Li デンドライト生成を抑制することを確認している(印加電流: 0.2 mA $cm^{-2}$)．本研究では，LAB 目標値の 0.4 mA $cm^{-2}$ を超えて最大 2.0 mA $cm^{-2}$ までの高レート試験を行い，Li 溶解析出の可逆性を検証・解析した．

### ２．実験

Ar 雰囲気のグローブボックス内で，電解液に 1.0 M $LiNO_3$/G4 または 1.0 M LiTFSI/G4 を用いた Li|Li 対称セルを作製し，30ºC に設定した恒温槽内にて一定の印加電流(0.2 から最大 2.0 mA $cm^{-2}$)で Li 溶解析出試験を実施した．溶解析出試験後の Li 金属負極表面とその断面は SEM-EDS を用いて形態観察・元素分析を行った．また，XPS を用いた SEI 皮膜等の評価も行った．

### ３．結果および考察

Li | Li 対称セルに対して，0.2 から 2.0 mA $cm^{-2}$ の一定印加電流で Li 溶解析出試験を実施したところ，1.0 M $LiNO_3$/G4 電解液では分極曲線の平坦性から，0.6 mA $cm^{-2}$ 以下の印加電流で Li デンドライト生成および電解液分解が抑制されていることが示唆された．溶解析出試験後の Li 電極表面の SEM 像を示す．$LiNO_3$/G4 電解液では Li デンドライトが観察されなかったが，直径約 100 nm，長さ 800 nm 程度の微細な Li デンドライトが Li 表面全体を覆っていることが確認された(Fig. 1a & c)．更に，断面 SEM 像から，$LiNO_3$/G4 電解液では Li 表面に一部ピット(孔)が生じるものの比較的均一に溶解析出しているが，LiTFSI/G4 電解液ではピットサイズが大きく，全体に電解液分解生成物も 20 μm 程度厚く析出していた (Fig. 1b & d)．これは，XPS による Li 電極表面の分析からも支持され，$LiNO_3$/G4 電解液では C-C，C-O 等のピークがより小さく，電解液分解が効果的に抑制されていることが示唆された．特に，高レートでは $Li_2CO_3$ 由来のピークが比較的大きく検出されたため，従来の $Li_2O$ 相に加え，$Li_2CO_3$ 層も保護層として機能していることが示唆された．詳細なメカニズムについては，当日報告する．

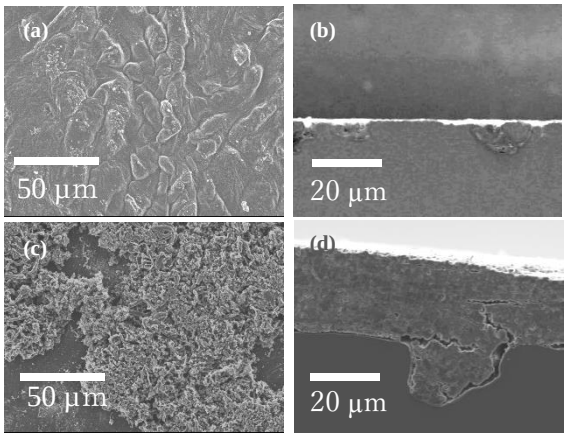



**Fig. 1** Top-view and cross-sectional SEM images of Li electrode after Li dissolution/deposition test at current density of 0.4 mA $cm^{-2}$. The electrolytes employed were 1.0 M $LiNO_3$/G4: (a)&(b) and 1.0 M LiTFSI/G4: (c)&(d).

**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た．関係各位に深く感謝いたします．

### 参考文献

(1) M. Saito, T. Fujinami, S. Yamada, T. Ishikawa, H. Otsuka, K. Ito, Y. Kubo, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A2872 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1H32

## スルホニウム系イオン液体電解液を用いたリチウム-空気二次電池の電池特性

○小野優二[1,2]，宇井幸一[1]，竹口竜弥[1,2]（岩手大院理工[1]，ALCA-SPRING[2]）

Battery characteristics of lithium-air secondary battery using sulfonium-based ionic liquid electrolyte

Yuji Ono,[1,2] Koichi Ui,[1] and Tatsuya Takeguchi[1,2]
(Graduate school of science and engineering, Iwate University. ,[1] ALCA-SPRING[2])

### １．目的

リチウム–空気二次電池は非常に高いエネルギー密度を有しており、次世代二次電池として期待されている。しかし，充電時の高い過電圧をはじめ，電解液の揮発，可燃性，分解といった課題を有する[1]．この課題に対し，難揮発性，難燃性といった特徴を有するイオン液体が電解液材料として注目されている．しかし，高い粘性，低い酸素溶解度といった問題も有している[2,3]．スルホニウムをベースとしたイオン液体は他種のイオン液体と比較して粘性が低いという特徴を持つ．そこで，本研究では，スルホニウムをベースとしたイオン液体電解液を用いて，リチウム–空気二次電池の電池特性に与える影響を検討した．

### ２．実験

イオン液体にはアニオンが bis(trifluoromethansulfonyl)amide(TFSA)、カチオンがトリエチルスルホニウムから成るトリエチルスルホニウム TFSA を用いた．イオン液体に 1 mol dm$^{-3}$ の LiTFSA を溶解させ電解液を得た(以下，スルホニウムイオン液体電解液と呼称)．比較用として，1 mol dm$^{-3}$ LiTFSA/TEGDME(有機溶媒系)も同様に調製した．炭素材料 ： ポリフッ化ビニリデンを重量比 9 : 1 で混練したものを，カーボンペーパー集電体に塗布し，80 ℃で一晩減圧乾燥を行い，正極を得た(担持量: 0.5 mg cm$^{-2}$，電極面積: 2.0 cm$^2$)．作製した正極，負極に金属 Li 箔，セパレータに Whatman glass filter(GF/A)，調製した電解液を 25 μ cm$^{-2}$ 用いて，CR2032 タイプコインセルを作製した．電気化学特性を定電流放充電試験およびサイクリックボルタンメトリー(CV)により評価した．また，SEM 観察により，Li 箔表面を観察した．

### ３．結果および考察

Table 1 に温度毎のスルホニウムイオン液体電解液の動粘度の推移を示す．高温になるほど動粘度が低下することが観測され，特に 25 ℃から 50 ℃にかけての低下が顕著であった．そこで，Li 箔を電解液に浸漬させ，加熱したところ，スルホニウムイオン液体電解液は Li 箔と反応せず，Li 箔に対し安定であった．Fig. 1 に 25 ℃，50 ℃，および 75 ℃におけるスルホニウムイオン液体電解液の初回放充電曲線を示す．放電時はプラトーが 25 ℃では 2.5 V 付近，50 ℃，75 ℃では 2.6 V 付近に観測されほぼ一致していた．充電時は大きく異なり，25 ℃では約 0.2 mAh cm$^{-2}$ でカットオフ電圧である 4.3 V に達したが，50 ℃，75 ℃では制限容量である 0.5 mAh cm$^{-2}$ まで充電できた．特に，75 ℃の充電時において 0.3 mAh cm$^{-2}$ 付近まで 3.5 V 以下の電圧を保ち，充電時過電圧が大きく低下した．

以上のことから，電解液の動粘度が放充電特性に大きく影響を与えることが考えられる．スルホニウム系イオン液体電解液は Li 箔に対して安定であり，高温下で優れた放充電特性を示したため，リチウム–空気用二次電池用電解液として適性があることが示唆された．

**Table 1** Transition of kinematic viscosity with temperature for sulfonium IL electrolytes.

| Temperature / ℃ | 25 | 50 | 75 |
|---|---|---|---|
| Kinematic Viscosity / mm$^2$ s$^{-1}$ | 94 | 31 | 14 |

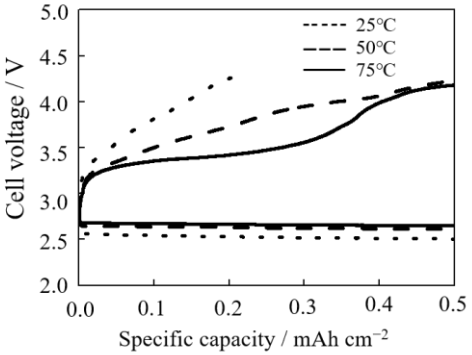



**Fig. 1** Initial discharge-charge curves of the sulfonium IL electrolyte at 25 ℃, 50 ℃, and 75 ℃. C.D.: 50 μA cm$^{-2}$.

参考文献

1) M. A. Rahman *et al., J. Appl. Electrochem.*, **44**, 5 (2014).
2) T. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 5968 (2017).
3) L. Grande *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, **15**, 8122 (2014).

謝辞

本研究の一部は，ALCA-SPRING の助成を受けて実施した．関係各位に深く感謝する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# 【電池の新しい展開】

## セッション1（一般講演）

2020年3月17日(火) 09:00 ～ 10:00 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[1I01(一般講演)] コンバージョン正極の電池特性改善に向けたフッ化鉄正極の充放電反応機構の解明

○喜多條 鮎子[1]、鹿野 昌弘[2]、栄部 比夏里[2]、岡田 重人[3] （1. 山口大学、2. 産業技術総合研究所、3. 九州大学）

09:00 ～ 09:15

[1I02(一般講演)] 充放電に伴う $FeF_3$ 正極の構造変化

○鹿野 昌弘[1]、宮崎 武志[1]、田口 昇[1]、栄部 比夏里[1] （1. 産業技術総合研究所）

09:15 ～ 09:30

[1I03(一般講演)] 精密充放電装置によるコンバージョン型 $FeF_3$正極の充放電挙動解析

○山木 孝博[1]、岡崎 健一[1]、宮崎 武志[2]、鹿野 昌弘[2]、栄部 比夏里[2]、安部 武志[1] （1. 京都大学、2. 産総研）

09:30 ～ 09:45

[1I04(一般講演)] $FeF_3$ 正極の充放電ヒステリシス挙動に及ぼすバナジン酸ガラス複合化効果

○宮崎 武志[1]、鹿野 昌弘[1]、栄部 比夏里[1]、平野 辰巳[2]、山木 孝博[2]、木内 久雄[2]、片山 真祥[3]、喜多條 鮎子[4]、岡田 重人[5] （1. 産業技術総合研究所、2. 京都大学、3. 立命館大学、4. 山口大学、5. 九州大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1I01

## コンバージョン正極の電池特性改善に向けたフッ化鉄正極の充放電反応機構の解明

○喜多條鮎子[1]，鹿野昌弘[2]，栄部比夏里[2]，岡田重人[3]（山口大[1]，産総研[2]，九大[3]）

Study on charge and discharge reaction mechanism of iron fluoride for improving electrochemical properties of conversion-type cathode

Ayuko Kitajou,[1] Masahiro Shikano,[2] Hikari Sakaebe,[2] and Shigeto Okada[3] (Yamaguchi Univ.,[1] AIST[2], Kyushu Univ.[3])

### １．目的

高コストパフォーマンスと大容量の双方を実現しうる次世代大型蓄電池用正極材料として、インサーション反応（$FeF_3$＋Li ⇄ $LiFeF_3$）とコンバージョン反応（$LiFeF_3$＋2Li ⇄ 3LiF＋Fe）により大容量が実現できる$FeF_3$正極が注目されているが、$FeF_3$は充放電過電圧が大きいこと、レート特性・サイクル特性が低いという課題も有している。これまでの検討において、$FeF_3$のサイクル特性劣化が放電生成物である LiF と金属鉄が充放電サイクルを重ねるにつれ徐々に凝集することによって引き起こされる可能性を示してきた[1]。また、$FeF_3$電極表面に電解液の分解による分厚い被膜が生成し、これがサイクル劣化に大きく寄与することに加え、この被膜生成は電解液の溶媒によって変化することが見出されている[2]。しかしながら、$FeF_3$の充放電反応時に生じる大きな過電圧の要因については未だ明らかにされていない。本研究では、コンバージョン反応の詳細な反応機構を明らかとするため、コンバージョン反応のみで充放電が進行する$FeF_2$正極に着目し、その正極特性および、充放電反応機構について検討した結果を報告する。

### ２．実験

$FeF_2$に電気伝導性を付与するため、導電助剤であるアセチレンブラック（AB）と均一なカーボンコンポジットの調製を行った。$FeF_2$カーボンコンポジットの調製は、$FeF_2$：AB＝70：15（重量比）となるように量りとり、これを雰囲気制御容器に Ar 雰囲気下において密閉し、400 rpm、3 時間混合することで得た。電極は、$FeF_2$ カーボンコンポジット：AB：ポリフッ化ビニルデン＝85：10：5（重量比）で量りとり、N-メチルピロリドンを適量加え、撹拌したスラリーを Al 箔に塗布し、乾燥させたものを用いた。$FeF_2$の正極特性は、非水系電解液と金属 Li 負極を用いた 2032 コインタイプセルにて評価した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に電流密度 29 mA/g (0.05 C)、(a)電圧範囲 1.0 V – 4.5 V、(b)電圧範囲 1.2 V – 4.5 V で測定を行った$FeF_2$の充放電曲線を示す。下限電圧 1.0 V の場合の初回放電容量は、641 mAh/g、下限電圧 1.2 V の場合のそれは 557 mAh/g であった。下限電圧を 1.0 V まで下げた場合では、$FeF_2$の理論容量 571 mAh/g を超えており、電解液の還元分解などの副反応が進行している可能性が示唆された。下限電圧を 1.0 V の場合では、20 サイクル後の放電作動電圧は 1.3 V まで下がるのに対し、下限電圧が 1.2 V の場合では、1.6 V の放電作動電圧を維持することが明らかとなった。このことから、$FeF_2$ の放電反応では 1.2 V から 1.0 V の間で Fe のレドックス反応以外に電解液の還元分解のような副反応が進行している可能性が示唆された。当日は、詳細な $FeF_2$ の充放電反応について XANES や XRD 測定結果も合わせて発表する。

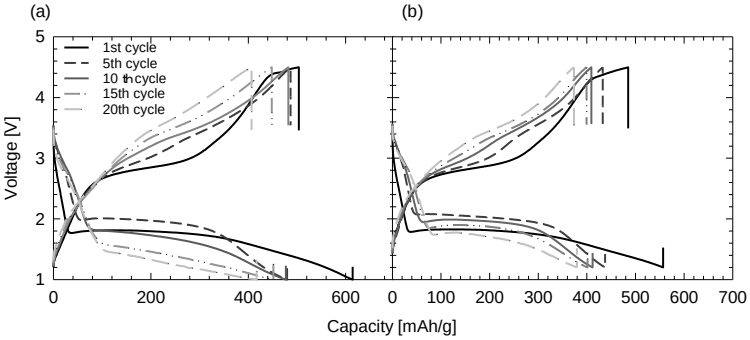



Fig. 1 The charge-discharge curves of $FeF_2$ at a rate of 29 mA/g in potential window of (a) 1.0-4.5 V and (b) 1.2-4.5 V.

(1) A. Kitajou, I. Tanaka, Y. Tanaka, E. Kobayashi, H. Setoyama, T. Okajima, S. Okada, *Electrochemistry*, **85**(8), 472 (2017).
(2) H. Senoh, K. Matsui, M. Shikano, T. Okumura, H. Kiuchi, K. Shimoda, K. Yamanaka, T. Ohta, T. Fukunaga, H. Sakaebe, E. Matsubara, *ACS Appl. Matar. Interfaces*, **11**, 30959 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I02

## 充放電に伴う $FeF_3$ 正極の構造変化

○鹿野 昌弘[1]，宮崎 武志[1]，田口 昇[1]，栄部 比夏里[1]（産総研[1]）

Crystal Structural Change during Charge-Discharge of $FeF_3$ Positive Electrode Material
Masahiro Shikano,[1] Takeshi Miyazaki,[1] Noboru Taguchi,[1] and Hikari Sakaebe[1] (AIST[1])

### 1．目的

$FeF_3$ はインサーション反応からコンバージョン反応まで活用することで，理論容量 712 mAh $g^{-1}$ が期待できる高容量正極材料である．しかし，充放電における大きな電圧のヒステリシス[1]や，サイクル特性[2]等課題も多く様々な検討がなされてきた．我々の研究グループでは，サイクル劣化の状態について局所構造解析を行い，電解液の選択によってサイクル特性が向上することを報告してきた[2]．一方，初期サイクルから生じているヒステリシスの機構解明は，エネルギー効率向上のため非常に重要であり，その解決に向け様々な分析を進めている[1]．今回，初期サイクルにおける結晶構造変化について XRD により検討を行ったのでその結果について報告する．

### 2．実験

$FeF_3$ と炭素をボールミリングして得た複合材料に PVDF と NMP を加えスラリー化し，Al 箔集電体の上に塗工した．真空乾燥で NMP を取り除きプレスしたシートから直径 15 mm の円形状に打ち抜いたものを正極とした．$FeF_3$, 炭素，PVDF の重量比は 70:25:5 とした．金属 Li と 1 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$ EC:PC をそれぞれ負極と電解液とし，多孔質フィルムセパレータを用いて 2032 型コインセルを作製した．充放電システムを用い，0.1C（71.2 mA $g^{-1}$）のレートで，1.0-4.5 V の範囲で充放電を行った．Fig.1 は，第一サイクルの充放電曲線を示しており，図中の矢印の箇所で充放電を止めたセルより取り出した正極について，XRD 測定を行った．

### 3．結果および考察

Fig.2 に pristine（黒），1st 放電後（青），1st 充電後（赤）の XRD の結果を示す．65°と 78°のシャープなピーク，26°と 45°近傍（図中 C）のピークはそれぞれ集電体の Al，導電材および集電箔に含まれる炭素由来のピークである．1st 放電後の矢印で示したピークは $FeF_3$ 由来のピークと類似しているが全て低角側にシフトしており，$FeF_3$ に Li が挿入し格子がやや大きくなった状態（$Li_xFeF_3$）の存在を示唆している．さらに，ナノサイズの鉄（nano-Fe）の存在を示唆するブロードなピークが 45°付近に，LiF と考えられるピークが 39°付近に観察される．Yamakawa らは，コンバージョン反応が始まっている $Li_{1.7}FeF_3$ の組成では，結晶相由来のピークが消失することを報告している[3]．今回の検討結果では $Li_xFeF_3$ の結晶相は容易に消失せず，コンバージョン反応の生成物である LiF，Fe と共存している．また，充電後では逆コンバージョン反応が生じ nano-Fe と LiF 由来のピークは消失するものの，その強度比から初期の $FeF_3$ 構造に戻っているとは思われない．講演当日はさらに詳細な検討結果を示す．

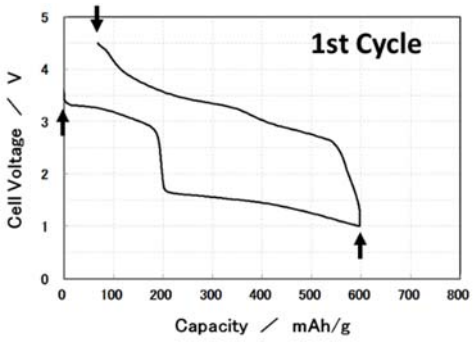



Fig. 1 1st discharge-charge curve of $FeF_3$.

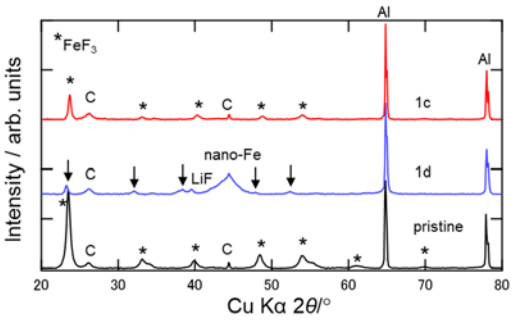



Fig. 2 XRD profiles of $FeF_3$ (pristine, 1d and 1c).

謝辞： 本研究は NEDO「 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 （RISING2）」にて行われたものであり，関係各位に深く感謝いたします．

(1) 宮崎武志ら，*第60 回電池討論会講演要旨集* 2MH19 (2019).
(2) H. Senoh et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 30959 (2019).
(3) N. Yamakawa et al. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10525 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I03

## 精密充放電装置によるコンバージョン型 $FeF_3$ 正極の充放電挙動解析

○山木孝博[1]，岡崎健一[1]，宮崎武志[2]，鹿野昌弘[2]，栄部比夏里[2]，安部武志[1]（京大[1]，産総研[2]）

Evaluation of charge/discharge behavior of conversion type $FeF_3$ cathode by Ultra High Precision Charge and Discharge System

Takahiro Yamaki,[1] Ken-ichi Okazaki,[1] Takeshi Miyazaki,[2] Masahiro Shikano,[2] Hikari Sakaebe,[2] and Takeshi Abe[1]
(Kyoto Univ.,[1] AIST[2])

### １．目的

$FeF_3$ 正極は、コンバージョン反応により高容量を発現する次世代型リチウム二次電池の有望な候補材料であるが、充放電時の大きな過電圧によるヒステリシスが課題である。この $FeF_3$ 正極の充放電反応機構の解明を目指し、交流インピーダンスや電流パルス後の緩和解析などの電気化学的手法や、XAFS、HAXPES などの物性解析を進めている[1-3]。今般、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[4]により、$FeF_3$ 正極の充放電挙動評価・解析に着手した。本報告では、GITT による過電圧の解析結果について報告する。

### ２．実験

$FeF_3$ 正極と Li 金属負極、セパレータおよび電解液（1 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$/ EC:PC）からなる 2032 型コインセルを作製した[1]。精密充放電装置により、1.0 V – 4.5 V の動作電圧範囲で GITT 測定をした。電流パルスは 1/10C で 30 分、休止は 4 時間とした。環境温度は 23 ℃とした。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に GITT の測定結果を示す。放電／充電挙動は対称的ではなく、特にコンバージョン反応域（約 200 ～ 700 $mAhg^{-1}$）で放電側の過電圧が大きい傾向があった。Fig. 2 に 400 $mAhg^{-1}$ 付近の放電／充電パルス（Fig. 1 の破線枠内）における電圧変化（|ΔV| : OCV からの電圧変化）を示した。パルスの前半は充電パルスの|ΔV|が大きかった。|ΔV|の時間微分解析から、パルス開始から約 120 秒ほどは充電側の|ΔV|が著しく増大した。この挙動は、充電開始後から充電反応を継続するための物質拡散[5]に由来する過電圧が生じているためと考えられる。Fig. 3 に、Fig. 1 の各放電／充電パルスにおける 61 秒目の電圧値から算出した $|\Delta V|_{@61\,s}$ の容量依存性を示す。400 $mAhg^{-1}$ 付近から高容量側において、上述の充電開始後の過電圧が大きい挙動を示した。

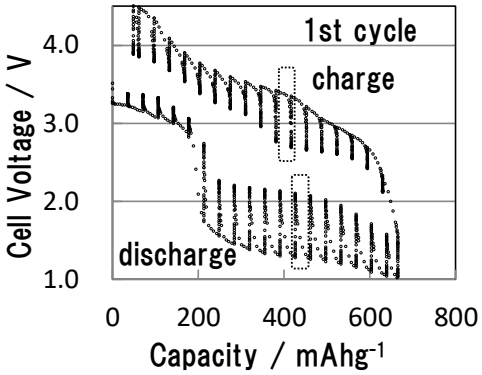



Fig.1 GITT curve of $FeF_3$ half cell.

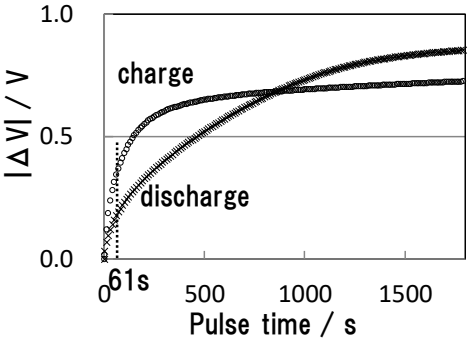



Fig.2 Charge and discharge pulse curves at around 400 $mAhg^{-1}$.

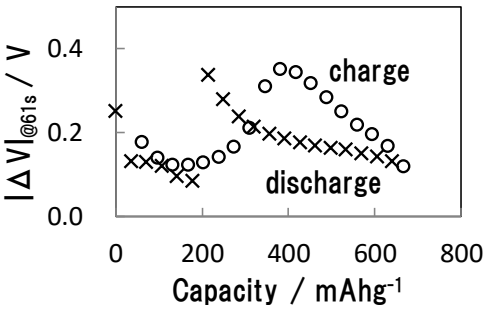



Fig.3 |ΔV| at 61 s of charge and discharge pulse.

(1) 宮崎他、第 60 回電池討論会要旨集 2MH19 (2019).
(2) 妹尾他、第 59 回電池討論会要旨集 3C01 (2018).
(3) H. Senoh, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 30959 (2019).
(4) T. Yamaki and Y. Ukyo, *J. Power Sources* **433**, 126677 (2019).
(5) P. Liu, et al., *J. Physical Chemistry* **116**, 6467 (2012).

謝辞　本研究は NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)」において実施されたものである

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I04

## $FeF_3$ 正極の充放電ヒステリシス挙動に及ぼすバナジン酸ガラス複合化効果

○宮崎 武志[1]，鹿野 昌弘[1]，栄部 比夏里[1]，平野 辰巳[2]，山木 孝博[2]，木内 久雄[2]，片山 真祥[3]，喜多條 鮎子[4]，岡田 重人[5]（産総研[1]，京大[2]，立命館大[3]，山口大[4]，九大[5]）

Effect of Composite with $V_2O_5$-Glass on Charge-Discharge Hysteresis Behavior of $FeF_3$ Cathode Material
Takeshi Miyazaki,[1] Masahiro Shikano,[1] Hikari Sakaebe,[1] Tatsumi Hirano,[2] Takahiro Yamaki,[2] Hisao Kiuchi,[2] Misaki Katayama,[3] Ayuko Kitajou,[4] and Shigeto Okada[5] (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),[1] Kyoto University,[2] Ritsumeikan University,[3] Yamaguchi University,[4] Kyushu University[5])

### １．目的

コンバージョン反応により高容量を発現するフッ化鉄（$FeF_3$：充放電理論容量 712 mAh $g^{-1}$）はコストパフォーマンスに優れた次世代型リチウム二次電池正極材料の有力候補である．しかし，その充放電挙動は過電圧に起因する大きなヒステリシスを示し，その充放電エネルギー効率の改善が課題となっている[1]．我々はこれまでに，過電圧を低減する有効策として $FeF_3$ に対するバナジン酸ガラスの複合化を検討してきた[2]．今回は，その過電圧低減効果について電気化学的手法・分光学的手法により検討した結果を報告する．

### ２．実験

$FeF_3$ 粉末・バナジン酸ガラス・導電助剤（カーボン）をメカニカルミリング処理（複合化）した後に PVdF バインダーと NMP を加えて調製したスラリーを Al 集電箔上に塗布乾燥することにより正極を作製し，Li 金属負極，多孔質フィルムセパレータおよび電解液（1mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$ EC:PC）と組み合わせ，2032 型コインセルを作製した．電気化学的評価は定電流充放電（0.1C，約 0.2mA $cm^{-2}$）および 0.1C 1h の放電または充電と 48h 休止を繰り返す GITT により実施した（動作電圧範囲 1.0 - 4.5V, 充放電環境温度 25°C）．また，分光学的評価として，Fe および V の K 吸収端における XAFS 測定を，充放電前後の電極に対して行なった（SPring-8, BL28XU）．

### ３．結果および考察

$FeF_3$ とバナジン酸ガラスの mol 比を 1:0, 4:1, 2:1 の 3 水準に変えた複合化正極をそれぞれ作製した．各正極を用いたコインセルの 0.1C 充放電曲線（放電スタート）を Fig. 1 に示す．バナジン酸ガラスの比率を増やすと，放電容量は低下したものの，充放電ヒステリシスが縮小していく傾向が併せて確認された．各水準の 0.1C 充放電エネルギー効率を 1st サイクルの充電エネルギー量と 2nd サイクルの放電エネルギー量から算出したところ，それぞれ 61%, 64%, 79%であった．当日は，GITT の結果から得られる充放電後の電圧緩和挙動，XANES スペクトルの解析にて得られる Fe, V の Redox 挙動などを交えながら、過電圧の低減に対するバナジン酸ガラス複合化の効果について報告する．

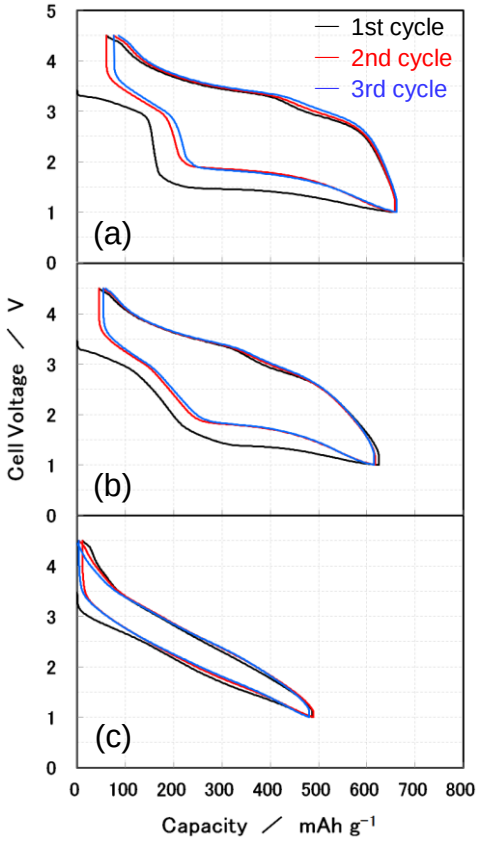



Fig. 1. Discharge-Charge curves of $FeF_3$:$V_2O_5$-Glass Composite / Li-metal coin cells for 3 cycles. $FeF_3$:$V_2O_5$-Glass ratio are (a) 1:0, (b) 4:1, (c) 2:1 in molar ratio, respectively.

謝辞： 本研究は NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）」にて行われたものであり，関係各位に深く感謝いたします．

(1) 宮崎武志，鹿野昌弘，栄部比夏里，第 60 回電池討論会 2MH19 (2019).
(2) 喜多條鮎子，鹿野昌弘，栄部比夏里，岡田重人，第 60 回電池討論会 1A02 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション2（一般講演）

2020年3月17日(火) 10:00 ～ 11:00 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [1I05(一般講演)] 無秩序岩塩型構造を有するリチウムマンガン酸フッ化物正極の合成と電気化学特性

○馬原 優治[1]、岡 秀亮[1]、中野 広幸[1]、田島 伸[1]、佐々木 厳[1] （1. 豊田中央研究所）

10:00 ～ 10:15

## [1I06(一般講演)] オリビン型正極材料の混合が NCM正極特性に与える影響

○忍足 暁[1]、野添 勉[1]、村田 進[1]、中野 豊将[1]、田中 伸一[1]、山野 晃裕[2]、森下 正典[2]、境 哲男[2] （1. 住友大阪セメント(株)、2. 山形大学）

10:15 ～ 10:30

## [1I07(一般講演)] 結晶・非晶質混在リチウム過剰系 $Li_2MnO_3$の二体相関解析

○大石 昌嗣[1]、尾原 幸治[2]、下田 景士[3]、株丹 大輝[1]、河口 智也[4]、内本 喜晴[3] （1. 徳島大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 京都大学、4. 東北大学）

10:30 ～ 10:45

## [1I08(一般講演)] リチウムイオン電池用正極材料$0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$の電気化学特性および結晶構造におけるセパレータの影響について

○笠井 誉子[1,2]、藤島 亮太[2]、石田 直哉[2]、北村 尚斗[2]、井手本 康[2] （1. 三菱製紙株式会社、2. 東京理科大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1I05

## 無秩序岩塩型構造を有するリチウムマンガン酸フッ化物正極の合成と電気化学特性

○馬原 優治，岡 秀亮，中野 広幸，田島 伸，佐々木 厳（豊田中央研究所）

Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium Manganese Oxyfluoride Cathode Material with a Disordered Rock-Salt Structure

Yuji Mahara, Hideaki Oka, Hiroyuki Nakano, Shin Tajima, Tsuyoshi Sasaki (Toyota Central R&D Labs., Inc.)

### 1．目的

リチウムイオン電池の正極材には，層状構造を有する $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$（NCM）が実用化されているが，今後見込まれる電動車両での利用に向けて更なる高容量化が求められている．また、NCM に用いられている Co は資源リスクが高く，埋蔵量が少ない元素であり，Co 量の低減あるいは Co フリー化が求められている．近年、Li 過剰系岩塩型酸化物を非晶質化することで，$Li^+$挿入脱離が可能になること，および格子内に F を固溶させることで，遷移金属の多価価数変動および O のレドックスを誘起されることが提案され，特に Mn を主とする酸フッ化物が高容量であることが報告された[1]．本研究では，メカノケミカル法を用いて無秩序岩塩型構造を有するリチウムマンガン酸フッ化物を合成し，構造同定および充放電特性の評価を行った．

### 2．実験

原料として斜方晶 $LiMnO_2$（o-$LiMnO_2$）と LiF を用い，遊星型ボールミルによるメカノケミカル法を用いてリチウムマンガン酸フッ化物（$Li_{1+x}MnO_2F_x$: x は F/Mn モル比）を合成した．得られた正極材は粉末 X 線回折（XRD），走査透過型電子顕微鏡（STEM）観察，エネルギー分散 X 線（EDX）および X 線吸収分光法にて評価した．合成した正極材，導電助剤，および結着材を 70 : 25 : 5 (wt%)で混合し乾式合材電極を作製し，金属 Li を対極とする二極式セルにて，1M $LPF_6$/EC + DMC + EMC (30 + 40 + 30 vol.%)を電解液に用いて，定電流定電圧充放電試験を行った．比較対象として $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$（NCM）正極でも同様に実験を行った．

### 3．結果および考察

合成した $Li_{1+x}MnO_2F_x$ は無秩序岩塩構造であることが XRD 測定から明らかになった（Fig. 1(a)）．原料における F/Mn 比（=x）を増加させると，XRD の岩塩由来ピークは高角度側に単調にシフトし，$LiMnO_2$ に LiF が無秩序に固溶したことが示唆された（Fig. 1(b)）．x=0.5 の時，正極内の Mn と F が一様に共存し分布していることが STEM/EDX 観察からわかった．合成したリチウムマンガン酸フッ化物正極は初回放電容量 309 mAh $g^{-1}$（5.0 – 2.0 V，20 mA $g^{-1}$，室温）と，NCM に比べて高い容量を示した（Fig. 2(a)）．また，放電容量は x に対して x=0.5 の時に極大値をとる山型プロットを示し，$Li^+$の仕込み量から考えられる最大理論容量の 81%の容量を示した（Fig. 2(b)）．発表当日では，F の固溶が Mn，O のレドックス挙動に及ぼす影響についても報告する．

(1) R. A. House et al., Lithium manganese oxyfluoride as a new cathode material exhibiting oxygen redox. *Energy Environ. Sci.* **11**, 926-932 (2018).

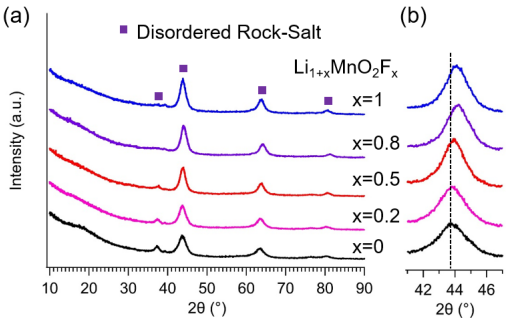



Fig. 1. (a) XRD patterns of $Li_{1+x}MnO_2F_x$. (b) Enlarged.

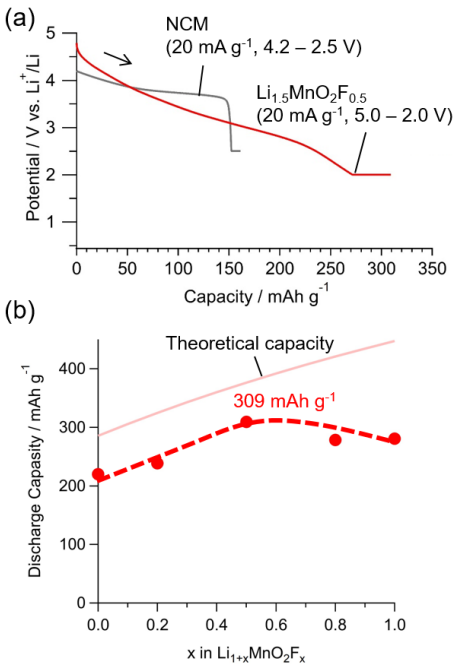



Fig. 2. (a) Discharge curves of NCM and $Li_{1.5}MnO_2F_{0.5}$. (b) Relationship between discharge capacity and F/Mn molar ratio.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I06

# オリビン型正極材料の混合が NCM 正極特性に与える影響

○忍足 暁[1]，野添 勉[1]，村田 進[1]，中野豊将[1]，田中伸一[1]，山野晃裕[2]，森下正典[2]，境 哲男[2]
（住友大阪セメント㈱[1]，山形大学[2]）

Effect of mixing olivine-type cathode materials on NCM cathode characteristics
Satoru Oshitari[1], Tsutomu Nozoe[1], Susumu Murata[1], Toyomasa Nakano[1], Shinichi Tanaka[1], Akihiro Yamano[2], Masanori Morishita[2], Tetsuo Sakai[2] (Sumitomo Osaka Cement Co., ltd.[1], Yamagata Univ.[2])

## １．目的

電気自動車(EV)用途のリチウムイオン電池に求められる特性として、高いエネルギー密度が挙げられる。そのために、$LiNiCoMnO_2$（NCM）といった三元系の活物質が用いられているが、NCM はその反応性の高さから、過充電時や短絡発生時に激しく反応し、リチウムイオン電池の発火の原因となる。そこで NCM とオリビン系の活物質であるリン酸鉄リチウム（LFP）を混合し、正極として使用することにより、電池の安全性を向上する手法があるが、LFP は作動電圧の低さから電池のエネルギー密度が低下してしまう。エネルギー密度を向上させるため、オリビン系の活物質としてリン酸鉄マンガンリチウム（LFMP）を混合し、NCM の高いエネルギー密度を保持しつつ、安全性向上を図った。

## ２．実験

LFMP は水熱法で合成、粉体の一次/二次粒子径は分散・造粒条件を調整することにより制御した。また、NCM は NCM523 を使用し、LFMP と NCM の比率を変えて、薄膜旋回型高速ミキサーにて導電助剤と NMP と供に混錬しペーストを作製した。電極はペーストを Al 箔上に両面塗布し、120℃で 12h 真空乾燥後、200kgf の荷重でロールプレスした。得られた電極を SEM で観察し、混錬されていることを確認した。電気化学特性は負極：グラファイト、セパレーター：セラミックコート PE、電解液：1M $LiPF_6$/EC:EMC(3:7 vol)+VC2wt%の部材で構成したラミネートセルで評価した。容量の確認として 50mAh となる電池を作製し、放電特性を測定した。また、同じ電極を使用し、容量が 2Ah となる電池を作製し、過充電試験を行い安全性の確認を行った。

## ３．結果および考察

Fig.1 に 0.1C での放電特性を示す。電極の単位面積当たりの容量が 1.5mAh/cm$^2$ 以上であり、また、Table1 から活物質当たりのエネルギー密度も高く、また NCM＋LFMP 混合電極は EV 用途として利用可能であることが確認できた。また、過充電試験の結果を Table2 に示す。この結果から LFMP を活物質の 30%以上の割合で混合することにより、高い安全性を保持することが確認された。

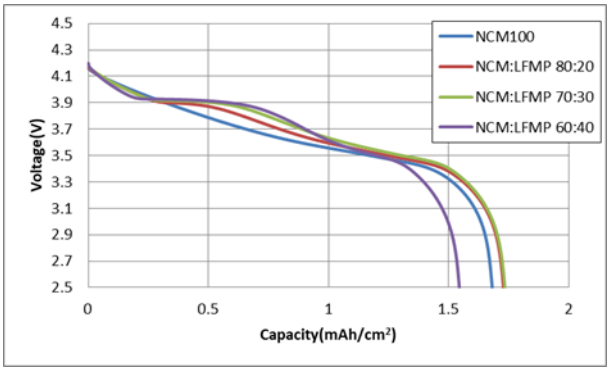



**Fig.1.** Discharge curves at 0.1C

**Table1.** Energy density at 0.1C

| | NCM 100 | NCM:LFMP 80:20 | NCM:LFMP 70:30 | NCM:LFMP 60:40 |
|---|---|---|---|---|
| Energy density ($mWh/g_{active\ material}$) | 418 | 454 | 459 | 412 |

**Table2.** Results of overcharge test

| | NCM 100 | NCM:LFMP 80:20 | NCM:LFMP 70:30 | NCM:LFMP 60:40 |
|---|---|---|---|---|
| 3C/5V CC | No change | No change | No change | No change |
| 3C/7V CC | No change | No change | No change | No change |
| 3C/7V CC-CV | expanded | expanded | expanded | expanded |
| 3C/10V CC-CV | expanded | expanded | expanded | expanded |
| 20A/30V CC-CV | ignition | fuming | expanded | expanded |

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I07

## 結晶・非晶質混在リチウム過剰系 $Li_2MnO_3$ の二体相関解析

○大石昌嗣[1]，尾原幸治[2]，下田景士[3]，株丹大輝[1]，河口智也[4]，内本喜晴[3]
（徳大[1]，JASRI[2]，京大[3]，東北大[4]）

Pair distribution function analysis of crystal-amorphous mixed Li-rich layered oxide, $Li_2MnO_3$.
Masatsugu Oishi,[1] Koji Ohara,[2] Keiji Shimoda,[3] Daiki kabutan,[1] Tomoya Kawaguchi,[4] and Yoshiharu Uchimoto[3]
(Tokushima Univ.,[1] JASRI,[2] Kyoto Univ.,[3] Tohoku Univ.[4])

### １．目的

従来のリチウムイオン電池(Lithium ion battery, LIB)の正極電極には層状金属酸化物の結晶性材料が用いられており, Li イオンの脱離挿入以外には電極の骨格構造が変化しないことから, 優れたサイクル特性を示す．しかし，更なる高容量化を目指すと電極材料の構造劣化が生じ，特性が得られない．一方で，次世代 LIB の高容量正極材料として研究開発が行われているリチウム過剰系材料は，多量の Li を含有していることから，反応に寄与できる Li イオン量が多くなり高容量を示す．[1,2] 我々は，可逆的に脱離挿入する Li イオン量が，構成元素の Co などの金属カチオンの酸化還元反応のみでは説明できない事から, 酸素アニオンが電荷補償に寄与することを報告した[3]．この特異的な酸化還元反応を示すリチウム過剰系材料においては，初期充電時の結晶再配列により新たに出現する新規構造体の発現が重要な役割を担っていると考えらえる．リチウム過剰系正極材料の基幹構造である $Li_2MnO_3$ 電極では，初期充電後は Li-poor 相において Mn が Li 空孔サイトへ移動することで無秩序化していることを我々は報告した[4]．よって，従来の XRD による長距離平均構造解析では，新規構造体の詳細を明らかにすることが困難である．そこで，本研究では，$Li_2MnO_3$ 電極の X 線全散乱測定を行い，平均構造から局所構造まで考察可能な Pair distribution function (PDF)解析より充放電に伴う構造変化について考察したので報告する．

### ２．実験

$Li_2MnO_3$ は固相法にて作製した．得られた粉末に導電助剤と結着剤を加え合材正極を作製した．正極および負極と参照極（リチウム箔），セパレータ，電解液（1M $LiPF_6$, EC/EMC）からなる電池を作製した．カットオフ電圧を 2.0-4.8 V にて充放電評価を 25ºC で行った．充放電後の電池を Ar 雰囲気のグローブボックス内で解体し，電極を DMC で洗浄して乾燥した．試料をキャピラリーに封入して SPring-8 BL04B2 にて X 線全散乱実験を行った．また大気非暴露環境での TEM 観察，XRD 測定，BL28XU にて X 線吸収分光(XAS)実験を行った．

### ３．結果および考察

図 1 に充電前(pristine)と初期充電後(1C_4.8 V)における X 線全散乱実験結果から得られた減衰二体分布関数 $G(r)$を示す．$G(r)$強度が，初期充電後に低下しており，Li 脱離に伴い構造が乱れることを示唆した．充電によって，1.9 Å の最初のピークに対応する最近接の Mn–O 距離は変化しなかったが，2.8 Å のピークに対応する第二近接の Mn–Mn 距離は長くなった．同様に, 3.5 Å の Mn–O 距離は変わらず, 4.9 および 7.6 Å の Mn–Mn 距離は長くなった．つまり，初期充電後は，$MnO_6$ 八面体構造は維持しつつ，$MnO_6$ 八面体のネットワーク構造が変化することを示している．一方で，初期放電後(1D_2.0 V)は，$G(r)$強度がわずかに高くなった．しかし，pristine 状態までは戻らないことから，初期充電過程における不可逆的な構造変化を反映した結果である．発表当日は，TEM 像による平均及び局所構造解析及び XAS による電子状態解析の結果も含めて報告する．

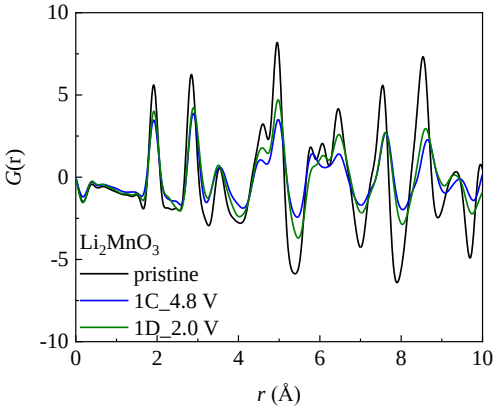



Fig.1. $G(r)$ profiles of $Li_2MnO_3$ powder at pristine state, charged and discharged states of the 1st cycle.

参考論文：(1) Z. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A815 (2002). (2) M. M. Thackeray, *et al.*, *J. Mater. Chem.* **17**, 3112 (2007). (3) M. Oishi. *et al.*, *J. Mater. Chem. A.* **4**, 9293 (2016). (4) K. Shimoda, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 6695 (2017). 謝辞：本研究の一部は，（公財）矢崎科学技術振興記念財団の支援を受けて行われました．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I08

## リチウムイオン電池正極材料 $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ の電気化学特性および結晶構造におけるセパレータの影響について

○笠井 誉子[1,2]，藤島 亮太[2]，石田 直哉[2]，北村 尚斗[2]，井手本 康[2]（三菱製紙株式会社[1]，東理大理工[2]）

The effect of separator on electrochemical characteristics and crystal structure of lithium ion battery positive electrode material $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$

Noriko Kasai,[1,2] Ryota Fujishima,[2] Naoya Ishida[2], Naoto Kitamura[2], and Yasushi Idemoto[2]
(Mitsubishi Paper Mills Ltd.,[1] Tokyo Univ. of Science[2])

### １．目的

リチウムイオン電池の構成部材である正極、負極、電解液、セパレータは、独立して評価されることが多く、各部材が組み合わせて評価されることは少ない。一般に、リチウムイオン電池における正極の研究には、金属 Li 負極、オレフィン系微多孔膜セパレータが使用されている。一方で実際の電池では主に炭素系負極が使用され、セパレータ種も様々である。本研究では固溶体材料 $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$[1)]を正極、グラファイトを負極とし、セパレータを変えた際の電気化学特性や結晶構造について、初期充電後、サイクル試験後を比較した。本試験を通じ、電池特性の変化を生じさせる支配要因について部材の組み合わせの面から探索することを目的とする。

### ２．実験

$0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 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 PP 微多孔膜に加え、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）の計 3 種類を用いた。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),3)]。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 サイクル充放電を行った。またサイクル特性を見るため、1C で 50 サイクル充放電を追加した。充放電前後の正極を用いて、放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)、および中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC)を行い、得られた結果について Rietveld 法(RIETAN-FP)を用いて平均構造を解析した。更に XAFS(BL14B2, SPring-8)測定を行い、充放電前後やセパレータの違いによる遷移金属の価数変化を調べた。

### ３．結果および考察

合成した試料について、主要なピークはすべて単斜晶 C2/*m* で帰属でき、組成が仕込み組成によって制御されていることを確認した。電池特性については、グラファイト負極を前処理することで、固溶体正極と組み合わせた後も 50 サイクル以上の安定した充放電が可能となった。Table 1 に 5 サイクル充放電前後の正極活物質における $M\text{-}O_6$ 八面体の歪みパラメータを示す。PP 微多孔膜を使用した正極では遷移金属層である 4*g* サイトの歪みが小さく、OZ-S25、FPC3012 の不織布セパレータを使用した正極ではもう一方の遷移金属層である 2*b* サイトの歪みが小さくなっていた。5 サイクル時点ではセパレータの違いによる充放電特性の差は見られていないものの、正極活物質の結晶構造を比較すると、セパレータの違いによって歪み方に差が見られる、という新たな知見が得られた。当日は、サイクル試験後の結晶構造もあわせて詳細を報告する。

Table 1 Change in $M\text{-}O_6$ octahedra distortion parameters after $5^{th}$ cycles.

| | Pristine | | PP film | | OZ-S25 | | FPC3012 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Site | $\lambda$ | $\sigma^2(deg^2)$ | $\lambda$ | $\sigma^2(deg^2)$ | $\lambda$ | $\sigma^2(deg^2)$ | $\lambda$ | $\sigma^2(deg^2)$ |
| 4*g* | 1.003 | 9.38 | 1.004 | 13.05 | 1.006 | 16.41 | 1.006 | 18.32 |
| *2b* | 1.006 | 20.15 | 1.009 | 28.13 | 1.007 | 17.57 | 1.008 | 17.97 |
| *2c* | 1.008 | 26.14 | 1.011 | 30.49 | 1.004 | 13.75 | 1.005 | 16.74 |
| 4*h* | 1.012 | 35.44 | 1.018 | 57.11 | 1.015 | 46.07 | 1.015 | 48.4 |

1) Yasushi Idemoto, Yusuke Sera, Naoya Ishida, and Naoto Kitamura, *Electrochemistry*, **83**, 879 (2015).
2) 笠井誉子，藤島亮太，石田直哉，北村尚斗，井手本康，電気化学会第 86 回大会要旨, 1N16 (2019)
3) Prasant Kumar Nayak, Tirupathi Rao Penki, Boris Markovsky, and Doron Aurbach, *ACS Energy Lett*, **2**, 544 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

## セッション3（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 11:00 ～ 12:00 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[1I09(一般講演)] 常温および高温における $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$薄膜電極の表面状態の解析

○安江 拓朗[1]、稲本 純一[1]、松尾 吉晃[1] （1. 兵庫県立大学）

11:00 ～ 11:15

[1I10(一般講演)] $LiNiO_2$における $Li^+/H^+$カチオン交換による電気化学特性への影響

○東間 崇洋[1]、漁師 一臣[1] （1. 住友金属鉱山(株)）

11:15 ～ 11:30

[1I11(学生講演)] Nbを含有させた $LiNiO_2$の結晶構造と電気化学特性

○下杉 瞭介[1]、藪内 直明[2] （1. 東京電機大学、2. 横浜国立大学）

11:30 ～ 11:45

[1I12(学生講演)] $Li_3PO_4$ をナノ複合化させた $LiNiO_2$の充放電特性

○池田 直広[1]、藪内 直明[1]、相田 平[2] （1. 横浜国立大学、2. 住友金属鉱山株式会社）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1I09

## 常温および高温における $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 薄膜電極の表面状態の解析

○安江拓朗，稲本純一，松尾吉晃（兵庫県立大院・工）

Investigation of The Surface State of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ Thin-film Electrode at Room and Elevated Temperature

Takuro Yasue, Junichi Inamoto, and Yoshiaki Matsuo (University of Hyogo)

### 1．目的

電気自動車の普及に向けて、リチウムイオン電池（LIB）の高性能化が求められている。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（LNMO）は、従来の正極活物質より高電位で作動することから高エネルギー密度の正極活物質として期待されているが[1]、サイクル安定性が低く実用化の上で課題となっている。高電位となる LNMO 表面では電解液の酸化分解が激しく進行し分解生成物が被膜を形成する可能性があるが、一方で高電位では被膜自体の酸化分解や、活物質中の遷移金属イオンの溶出により被膜が不安定となる可能性もあり[2]、その表面状態に関しては不明確な点も多い。さらに高温下ではこれらの表面域での反応がより激しく進行し、その表面状態は室温下とは異なると考えられる。本研究では、LNMO の表面近傍で起こる劣化現象についての知見を得ることを目的とし、室温下および高温下でのサイクルに伴う LNMO 薄膜電極の表面状態の変化を解析した。

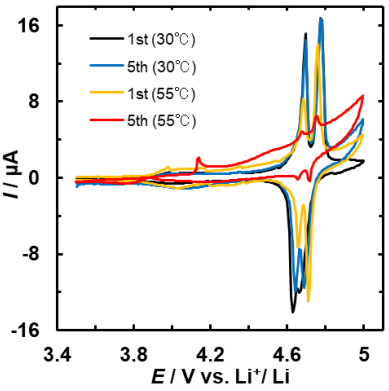



Fig. 1 Cyclic voltammograms of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ thin-film electrodes in 1 mol $dm^{-3}$ $LiClO_4$/PC at 30ºC and 55˚C.

### 2．実験

パルスレーザーデポジション法により作製した LNMO 薄膜を作用極に、リチウム金属を参照極と対極に、1 mol $dm^{-3}$ $LiClO_4$/PC を電解液に用い、30℃および 55℃でサイクリックボルタンメトリー（CV）測定（走査範囲 3.5 – 5.0 V vs. $Li^+$/Li、走査速度 0.1 $mVs^{-1}$）によりリチウムイオン脱離挿入を行った。このサイクル前後の薄膜電極に対して、1 mmol $dm^{-3}$ のフェロセンを溶解させた 1 mol $dm^{-3}$ $LiClO_4$/PC 中で CV 測定（走査範囲 3.0 – 3.6 V vs. $Li^+$/Li、走査速度 10 $mVs^{-1}$）を行い、フェロセンのレドックス挙動の変化から表面被膜の形成の有無を調べた[3]。また原子間力顕微鏡（AFM）によりサイクル前後の表面形状の変化を調べた。

### 3．結果および考察

Fig. 1 に 30℃、55℃における LNMO 薄膜電極の 1 mol $dm^{-3}$ $LiClO_4$/PC 中でのサイクリックボルタモグラム（1st および 5th サイクル）を示す。30℃と比較して 55℃ではサイクルに伴いより大きなピーク電流値の低下が見られた。このことから、高温下ではより急速に LNMO の劣化が進行することが示唆された。30℃および 55℃での初回サイクル前後の LNMO 薄膜上でのフェロセンのレドックス反応挙動を調べたところ、サイクル後の酸化還元挙動に変化は見られず、明確なピークが認められたことから、LNMO 薄膜表面には電子絶縁性の被膜が形成されなかったことが明らかとなった。サイクルに伴う AFM 像の変化を調べたところ、30℃でのサイクル後には表面形状は殆ど変化がなかったが、55℃では LNMO 粒子の微小化が認められた（Fig. 2）。さらに 55℃でサイクルを繰り返した場合、活物質の溶出により白金基板の一部が露出していた。これらの結果から、LNMO 上には安定な表面被膜が形成されず、常に表面が電解液にさらされるため界面での副反応が継続的に進行すると考えられた。これにより、特に 55℃では表面からの遷移金属イオンの溶出が激しく進行し、サイクルに伴う容量低下が急速に起こったことが示唆された。

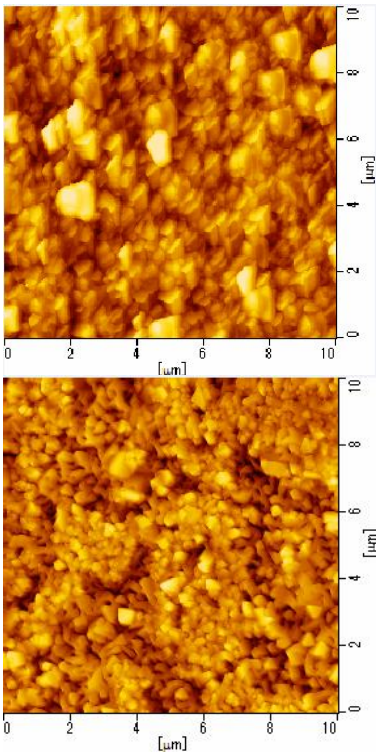



Fig. 2 AFM images of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ thin-film electrode before (top) and after the first cycle at 55ºC (bottom).

(1) Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M.Zhang, Y. Gao and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 205 (1997).
(2) J. Kim, N. Pieczonka, Z. Li, Y. Wu, S. Harris and B. Powell, *Electrochim. Acta*, **90**, 556-562 (2013).
(3) J. Inamoto, T. Fukutsuka, K. Miyazaki and T. Abe, *ChemistrySelect.*, **2**, 2895-2900 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I10

## $LiNiO_2$ における $Li^+/H^+$ カチオン交換による電気化学特性への影響

○東間崇洋[1]，漁師一臣[1]，前園涼[2,3]，本郷研太[3,4,5,6]
（住友金属鉱山(株)[1]，北陸先端大情報[2]，理研[3]，北陸先端大情報基盤[4]，JST さきがけ[5]，物材機構[6]）

Electrochemical properties and crystal structure of $Li^+/H^+$ cation-exchanged $LiNiO_2$

Takahiro Toma,[1] Kazuomi Ryoshi,[1] and Ryo Maezono[2,3], and Kenta Hongo[3,4,5,6]
(Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.,[1] Sch. Info. Sci., JAIST[2], RIKEN[3], RCACI, JAIST[4], JST[5], NIMS[6])

### 1．目的

$LiNiO_2$ に代表される Ni-rich な層状正極活物質は、そのエネルギー密度の高さからリチウムイオン二次電池用材料として期待されている。しかしながら、Ni-rich 材料は大気中の水分と容易に吸着・反応し、LiOH、$Li_2CO_3$、$LiHCO_3$ などの不純物の生成を伴う結晶構造変化が発生するため、ペースト作製時のスラリーのゲル化や、充放電容量や出力特性といった電気化学特性の低下などの課題がある。本課題について、余剰 Li 化合物の影響を調査した報告はされているが、活物質自身の構造変化とその電気化学特性挙動の報告例はほとんどない。そこで本報告では、$LiNiO_2$ と大気中の $H_2O$ との反応により生成した構造変化相($Li^+/H^+$ 交換相)について定性・定量的に同定し、構造変化相が及ぼす電気化学特性への影響のメカニズムを明らかとすることを目的とした。

### 2．実験

中和晶析法 Ni 単体だと共沈ではないのでは？により得た $Ni(OH)_2$ と、LiOH とを Li/Ni=1.01 のモル比率となるよう混合し、$O_2$ 雰囲気で 710°C、12h 焼成して $LiNiO_2$ を合成した。得られた $LiNiO_2$ を、30°C、60%RH の大気中で 0-49h 保持した後、余剰 Li 化合物をエタノールで除去し、構造変化相生成量の異なる試料を得た。構造変化相の評価は、XRD、TGA、KF 滴定により実施した。電気化学特性は、負極にグラファイト、電解液に 1M-$LiPF_6$ EC/DMC(3:7vol%)を用いて構成したラミネートセル、およびコインタイプの対称セルを用い、レート特性と Li 拡散係数の測定を行なった。また、$Li^+/H^+$ 交換相が生成した場合の結晶構造変化と電気化学特性について第一原理計算によるシミュレーションを行い、実験結果との整合性を確認した。

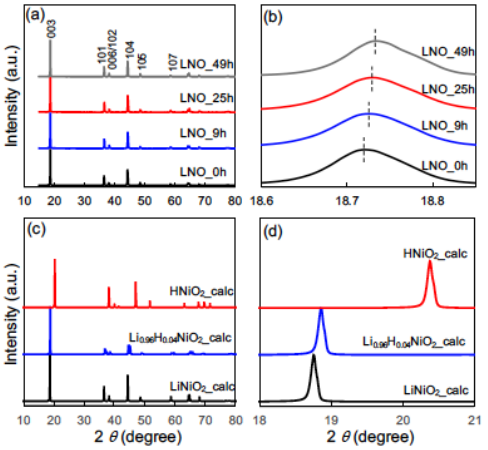



Fig. 1: Panel (a) and (b) show the XRD profile of each sample. Panel (c) and (d) show the results of simulating the XRD profile of $LiNiO_2$ with 0, 3.7, and 100 at% substitution of Li with H by DFT calculation.

### 3．結果および考察

Fig. 1 に実験、および第一原理計算により得た $Li^+/H^+$ 交換 $LiNiO_2$ の XRD プロファイルを示す。上段(a),(b)のパネルはそれぞれ、大気曝露時間の異なる $LiNiO_2$ の実測 XRD プロファイルと、(003)回折角近傍の拡大図を示す。下段(c),(d)のパネルはそれぞれ、$LiNiO_2$ の Li を H で 0、3.7、100at% 置換、構造緩和計算して得た結晶構造の XRD シミュレーション結果と、(003)回折角近傍の拡大図を示す。$Li^+/H^+$ 交換量の増加により(003)回折ピークが高角側へシフトし、$c$ 軸格子定数が収縮するというシミュレーション結果から、大気曝露時間の増加に伴う(003)ピークシフトは $Li^+/H^+$ 交換量の増加に起因することが示唆された。Fig. 2 にラミネートセルで測定したレート特性評価結果を示す。大気曝露時間が長い、すなわち $Li^+/H^+$ 交換量が多い試料では、5C、10C の高レート放電条件において容量が顕著に減少することが確認された。当日は、結晶構造変化と電気化学特性の関係について、実験、および第一原理計算により求めた結晶構造 $Li^+$拡散係数、拡散の活性化エネルギーの観点から詳細に議論する。

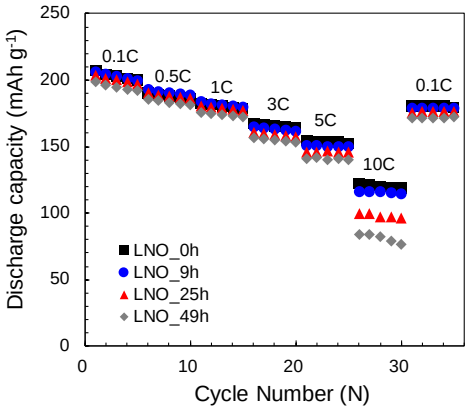



Fig. 2 : Rate characteristics measured at different rates of 0.1–10C.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I11

## Nb を含有させた $LiNiO_2$ の結晶構造と電気化学特性評価

○下杉瞭介[1]，藪内直明[2]，（電機大[1]，横国大[2]）

Crystal structure and electrochemical properties of Nb-containing $LiNiO_2$
Ryosuke Shimosugi,[1] Naoaki Yabuuchi,[2] (Tokyo Denki Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

### １．目的

リチウムイオン蓄電池は高エネルギー密度を有し、近年では電気自動車用などの用途にも利用されている。正極材料として層状 $LiNiO_2$ は高い可逆容量、良好なレート特性、および $LiCoO_2$ と比較して材料コストが低いという特徴を有している。しかし、$LiCoO_2$ とは異なり、$LiNiO_2$ は充放電中に複雑な相転移を起こすことが知られており、サイクル特性に影響することが知られている。[1] 本研究では $LiNiO_2$ のサイクル特性向上を目指し、酸素とのイオン結合性が強く、化学的安定性が高い $Nb^{5+}$ を含有させた $LiNiO_2$ の結晶構造及び電気化学特性の評価を行った。

### ２．実験

原料として $LiOH \cdot H_2O$, $Ni(OH)_2$, $Nb_2O_5$ を用い、固相焼成法により試料の合成を行った。得られた試料の結晶構造は粉末 X 線回折法 (XRD) によって測定し、粒子形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。また、合成した試料の電気化学特性は、二極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験により評価した。

### ３．結果および考察

Figure 1 に Nb を含有させた $LiNiO_2$ の XRD 図形を示す。試料は層状岩塩型構造となることが確認されたが、Nb の置換量が多い $Li_{1.1}Ni_{0.8}Nb_{0.1}O_2$ は 43º 付近に NiO のピークが見られ、単相試料では無いことが確認された。これらの試料の電気化学特性を評価した結果を Fig. 2 に示す。Nb を含有していない $LiNiO_2$ は初期容量として 200 mA h $g^{-1}$ を超える容量が得られるものの、充放電サイクルを重ねると分極が大きくなり、可逆容量が大きく低減することが確認された。一方、Nb を一部置換した試料では分極の増加が抑えられ、サイクル特性が大きく向上することが確認された。しかし、Nb 含有量が多い試料においては分極の上昇は抑えられる傾向にあるものの、可逆容量が低下することも確認された。

当日はこれらの結果を元に、Nb が $LiNiO_2$ の結晶構造と電気化学特性に与える影響について、また、コバルトフリーのニッケル系正極材料実現の可能性について議論する。

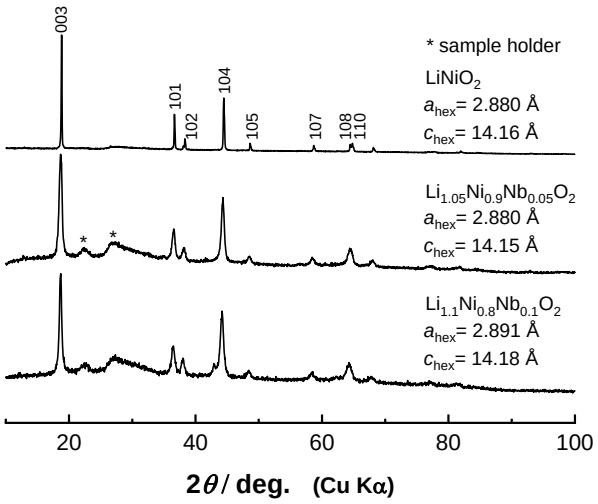



Fig. 1. XRD patterns of layered $LiNiO_2$ with or without Nb ions.

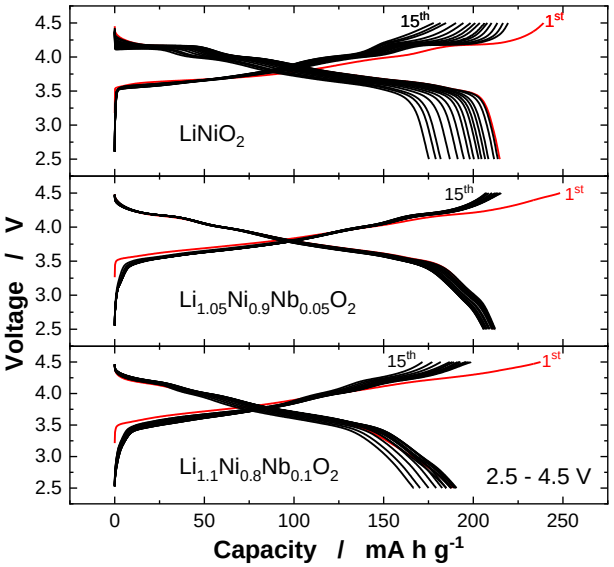



Fig. 2. Charge/discharge curves of layered $LiNiO_2$ with or without Nb ions.

### 参考文献

(1) T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1862 (1993).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I12

## $Li_3PO_4$ をナノ複合化させた $LiNiO_2$ の充放電特性

○池田直広[1]，藪内直明[1]，相田平[2]（横国大[1]，住友金属鉱山株式会社[2]）

Electrochemical Properties of $LiNiO_2$ integrated with nanosize $Li_3PO_4$
Naohiro Ikeda,[1] Naoaki Yabuuchi,[1] and Taira Aida[2] (Yokohama National Univ[1]., Sumitomo Metal Mining *Co.,Ltd.*[2])

### １．目的

リチウムイオン蓄電池の普及に伴い、今後更なる正極材料の高エネルギー密度化が求められている。そのため近年では、作動電圧の高い Ni 系正極材料が注目されている。[1] これまでに、我々のグループはメカニカルミル法を用いて合成した高性能正極材料を報告している。[2] 本研究では、メカニカルミル法で合成した $LiNiO_2$ – $Li_3PO_4$ 二成分系ナノ複合材料に熱処理を行うことで、$Li_3PO_4$ と $LiNiO_2$ を高度に複合化させた材料の合成を行い、$Li_3PO_4$ ナノドメインが $LiNiO_2$ の電極特性に与える影響について調べた。

### ２．実験

焼成法で合成した $LiNiO_2$ と $Li_3PO_4$ の二成分系でメカニカルミル法を用いて $LiNiO_2$ と $Li_3PO_4$ をナノスケールで混合させた準安定相試料の合成を行った。次に、得られた準安定相試料を酸素雰囲気化で熱処理を行い、$Li_3PO_4$ がナノ複合化した層状岩塩型構造の $LiNiO_2$ を合成した。合成した試料の結晶構造を確認するために X 線回折測定を行い、粒子形態と元素分布の確認には走査型電子顕微鏡を用いた。電気化学特性を評価するために、二極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験を行った。

### ３．結果および考察

Figure 1 に、合成した $Li_3PO_4$ をナノ複合化させた $LiNiO_2$ ($Li_3PO_4$ のモル分率 $x$ = 0, 0.03, 0.05) の X 線回折図形を示す。回折図形から合成した試料は層状岩塩型構造に帰属された。また 20 – 30° 付近にかけて $Li_3PO_4$ のピークが確認できることから、$Li_3PO_4$ が偏析していることが確認された。また Figure 2 に合成した試料と $Li_3PO_4$ を含まない $LiNiO_2$ の定電流充放電曲線を示す。充放電曲線より合成した試料は $Li_3PO_4$ の含有量が増えるごとに、放電容量が低下していることが確認された。次に各試料の 5 サイクル目から 10 サイクル目の充放電曲線に着目すると、$Li_3PO_4$ が複合化された $LiNiO_2$ は $LiNiO_2$ より優れたサイクル特性を示すことが確認できた。

これらの結果をもとに、当日は $Li_3PO_4$ のナノ複合化が電極特性に与える影響について詳細に議論する。

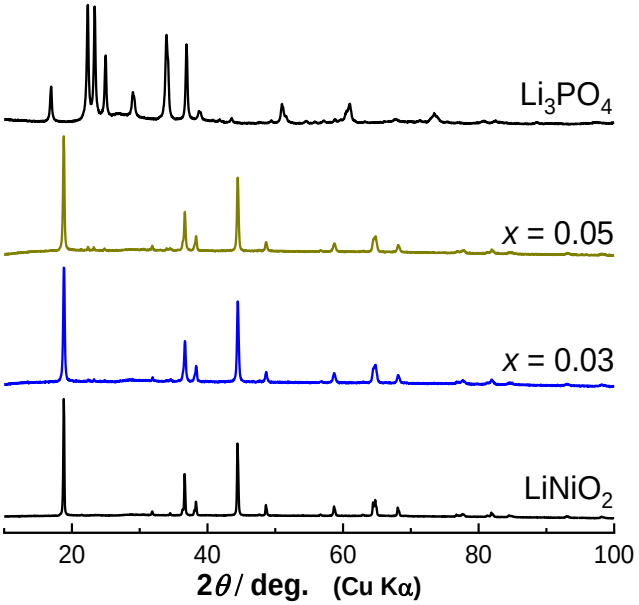



Fig. 1. XRD patterns of $LiNiO_2$ integrated with nanosize $Li_3PO_4$ ($Li_3PO_4$ fraction, $x$ = 0.03 and 0.05 in a molar ratio).

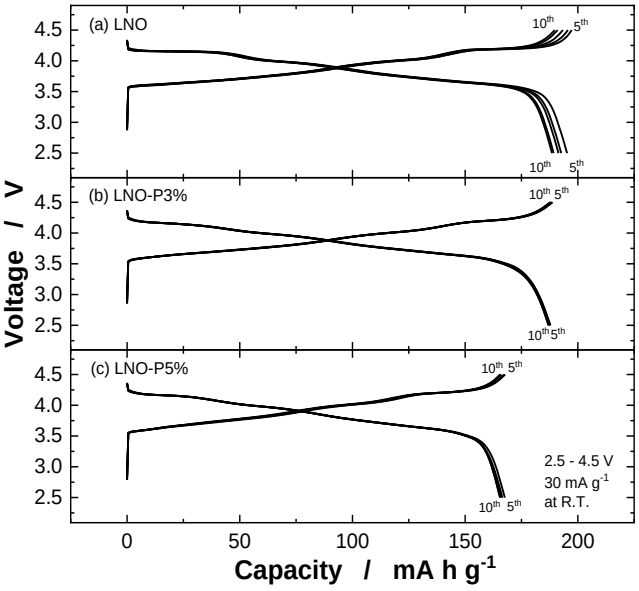



Fig. 2. Galvanostatic charge/ discharge curves of $LiNiO_2$ integrated with nanosize $Li_3PO_4$ in Li cells ($Li_3PO_4$ fraction, $x$ = 0.03 and 0.05 in a molar ratio).

### ４．参考文献

1) Y.-K. Sun *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 1271 (2018).
2) N. Yabuuchi *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **2**, 733 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション4（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 13:00 ～ 14:00 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [1I13(一般講演)] 層状構造 $LiCo_xMn_{1-x}O_2$の高圧合成と充放電特性

○宇山 健[1]、山田 幾也[2]、向 和彦[1] （1. (株)豊田中央研究所、2. 大阪府立大学 大学院工学研究科）

13:00 ～ 13:15

## [1I14(学生講演)] ホスホニウムイオン液体電解質中における高電位リチウム・ニッケル・マンガン酸化物正極の室温および高温での充放電挙動

○阪口 祐紀[1]、山田 裕久[1]、東 敏和[1]、野水 大輝[2]、綱島 克彦[2]、井上 陽太郎[3]、酒井 智香子[1]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪産業技術研究所）

13:15 ～ 13:30

## [1I15(一般講演)] アニオンレセプター含有有機系電解液中における $LiCoPO_4$電極の表面反応解析

○戸嶋 梨乃[1]、近藤 靖幸[1]、横山 悠子[1]、宮原 雄人[1]、福塚 友和[1,2]、安部 武志[1] （1. 京都大学、2. 名古屋大学）

13:30 ～ 13:45

## [1I16(一般講演)] Electrochemical Stability of Electrolytes on High-voltage $Na_{-3}V_2(PO_4)_2F_3$ Positive Electrode

○黄 珍光[1]、松本 一彦[1,2]、萩原 理加[1,2] （1. 京都大学、2. ESICB）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1I13

## 層状構造 $LiCo_xMn_{1-x}O_2$ の高圧合成と充放電特性

○宇山 健[1]，山田 幾也[2]，向 和彦[1]（豊田中研[1]，阪府大院工[2]）

High-Pressure Synthesis of Layer-Structured $LiCo_xMn_{1-x}O_2$ and its Electrochemical Properties.
Takeshi Uyama,[1] Ikuya Yamada,[2] and Kazuhiko Mukai[1]
(Toyota Central R&D Labs., Inc.,[1] Dept. Mater. Sci., Osaka Pref. Univ.[2])

### 1．目的

リチウムイオン電池の体積エネルギー密度（$W$）は実用化された当初と比較して飛躍的に増加した．しかし正極活物質の $W$ に制限され，近年は殆ど増加していない．構造化学的な理論計算によると[1]，正極活物質の充放電容量（$Q_{recha}$）は層状構造（菱面体晶）を有する $LiM^{3+}O_2$ で最大となり，$M$ が Mn，Co，Ni の時に高い平均電圧（$E_{ave}$）を示す．$W = Q_{recha} \times E_{ave}$ であるため，実用化当初から Mn，Co，Ni から成る三元系材料が使用されてきた．ここで国際回折データセンター[2]に登録された三元系材料をプロットしてみると，明らかに Ni リッチな組成に偏在している（図 1）．これには高スピン $Mn^{3+}$ イオンのヤーンテラー効果による構造不安定化が起因しているが，前述の理論計算によると，$E_{ave}$ は $M$ が Ni より Mn の方が高い，と予測されている。従って，Mn リッチな 3 元系材料を合成できれば，$E_{ave}$，即ち $W$ を向上できる可能性がある．

$Mn^{3+}$ イオンのヤーンテラー効果を抑制する手段として，原子が等方的に圧縮される高圧合成が挙げられる．実際，最近我々のグループで斜方晶 $LiMnO_2$ の高圧熱処理を行ったところ，正方晶に転移し，ヤーンテラー割合が約 47%減少した[3]．本報告では菱面体晶を有する $LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ の高圧合成を試みた．

### 2．実験

Li 原料に $Li_2O$，LiOH，$LiOH{\bullet}H_2O$ の 3 種類を用いた．一方，Co 源と Mn 源にはそれぞれ CoO と $MnO_2$ を用いた．ここで，$Li_2O$ は余分な水素元素を含まないため原料の化学量論組成が正確に揃い，LiOH または $LiOH{\bullet}H_2O$ は低融点のため原料の相溶性が上がる．これらの原料を Li/Co/Mn = 1/0.5/0.5 で混合し，Walker 型高圧装置で圧力 5 から 12 GPa，温度 200 から 1000 °C で高圧熱処理をした．得られた試料の結晶構造を X 線回折（XRD）測定により調べ，充放電特性を対極に Li 金属を備えたハーフセルにより評価した．

### 3．結果および考察

$Li_2O$ を用いた時，温度 800 °C，圧力 5 から 12 GPa でほぼ単相の $LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ が生成した．これは，高圧合成は閉じた系であるため，単相合成には酸素も考慮した原料組成（Li/Co/Mn/O = 1/0.5/0.5/2）が重要であることを示す．しかし，得られた試料は岩塩構造であった．一方，LiOH では，温度 400 °C，圧力 9 GPa 付近の領域で菱面体晶（$r$-）$LiCo_xMn_{1-x}O_2$ が得られ，さらに，この領域は $LiOH{\bullet}H_2O$ を用いることによって拡大した．そのため，低融点の $LiOH{\bullet}H_2O$ が反応性を向上させ，$r$-$LiCo_xMn_{1-x}O_2$ を安定化させることが明らかになった．

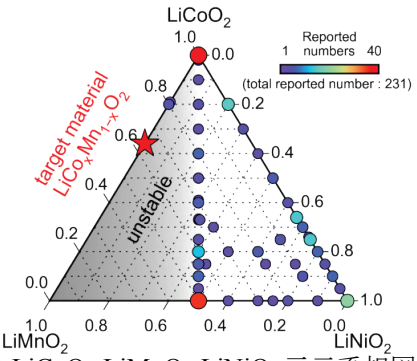


図 1 $LiCoO_2$-$LiMnO_2$-$LiNiO_2$ 三元系相図

図 2 に $LiOH{\bullet}H_2O$ を用い，温度 600 °C，圧力 12 GPa で合成した試料の XRD パターンを示す．組成分析の結果も合わせると，不純物として立方晶岩塩構造 $Li_{0.47}Co_{0.32}Mn_{0.21}O$（$c$-LCMO）と $Li_2CO_3$ に加え，未知構造の六方晶 LiCoMn 複合化合物（$h$-LCMO）が存在することが分かった．そこで，通常のリートベルト解析に Pawley 法を組み合わせて $r$-$LiCo_xMn_{1-x}O_2$ の構造精密化を行った．その結果，$x$ は 0.5 ではなく 0.64 に決まった．これは不純物の存在に起因するが，それにも関わらず $r$-$LiCo_{0.64}Mn_{0.36}O_2$ は $Q_{recha}$ = 126 mAh $g^{-1}$ を示した．図 1 に今回の結果を示すと（赤星印），$r$-$LiCo_xMn_{1-x}O_2$ の合成可能な領域はこれまで $x \geq 0.8$ が限界であったが，高圧合成法により Mn 量を増加できその $x$ 領域を 0.64 まで拡大できることが明らかになった[4]．

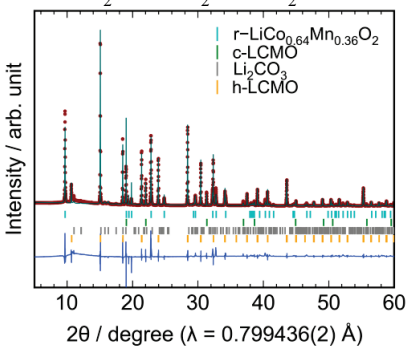


図 2 $r$-$LiCo_xMn_{1-x}O_2$ の結晶構造解析結果

(1) T. Ohzuku and A. Ueda, *Solid State Ionics* **69**, 201 (1994).
(2) *PDF-4+ 2018*: *Power Diffraction File*; International Centre for Diffraction Data.
(3) T. Uyama, K. Mukai, and I. Yamada, *RSC Adv.* **8**, 26325 (2018).
(4) T. Uyama, K. Mukai, and I. Yamada, *Inorg. Chem.* **58**, 6684 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I14

## ホスホニウムイオン液体電解質中における高電位リチウム・ニッケル・マンガン酸化物正極の室温および高温での充放電挙動

○阪口祐紀[1]，山田裕久[1]，東 敏和[1]，野水大輝[2]，綱島克彦[2]，酒井智香子[1]，井上陽太郎[3]，片倉勝己[1]
（奈良高専[1]，和歌山高専[2]，大阪産技研[3]）

Charge-Discharge Characteristics on Lithium Nickel Manganese Oxide in Phosphonium Ionic Liquids Electrolytes.
Yuki Sakaguchi[1], H. Yamada[1], T. Higashi[1], D. Nomizu[2], K. Tsunashauma[2], C. Sakai[1], Y. Inoue[3] and K. Katakura[1]
(NIT, Nara College[1], NIT, Wakayama College[2], ORIST[3])

### 1．目的

近年、電気自動車（Electric Vehicle : EV）用電源としてリチウムイオン電池（Lithium Ion Battery : LIB）の用途が拡大しており、エネルギー密度の向上やコスト低減を目指して Co フリー高電位正極[1, 2]の研究が行われている。 LIB には電解質として有機カーボネート系電解液が一般的に用いられているが、熱的安定性と高電位での電気化学的安定性に問題がある。したがって、高温/高電圧作動のような過酷な使用条件では、より安定性が高い電解質が必要となる。そこで、難燃性および難揮発性、広い電位窓、高いイオン伝導性といった優れた性質を有する低粘性四級ホスホニウムイオン液体[2]に着目した。これまでに各種電気化学測定によりカチオンの中心元素やその側鎖、そしてアニオンが電解質特性へ与える影響について比較検討してきた。本研究では、これまでに比較的優れた電解質特性を示した $P111R^+$系電解質を用いて、高電位リチウム・ニッケル・マンガン酸化物正極の室温および高温での充放電挙動について検討した。

### 2．実験

前処理としてイオン液体（P111(1O1)-FSA、 P1113-FSA）を真空中で 120ºC、24 時間加熱して脱水した。脱水後、イオン液体電解質をリチウム塩（LiFSA）の濃度が 1 mol $dm^{-3}$ となるように調製した。電気化学測定として Cyclic Voltammetry（CV）および充放電試験を行った。CV には三極式セルを使用した。作用極にニッケルあるいはガラス状炭素（Glassy Carbon : GC）、対極にニッケル線、参照極にリチウム金属を用いた。掃引速度はそれぞれ 0.1 mV $s^{-1}$ および 10 mV $s^{-1}$ とした。また、正極に $LiCoO_2$（LCO）あるいは $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$（NMC）、負極にリチウム金属を用いた二極式セルを用いて充放電試験を行った。カットオフ電圧は Li/ LCO cell では 4.2 V、Li/ NMC cell では 4.6 V とし、充放電速度を 0.075 mA $cm^{-2}$ とした。全ての電気化学測定は 30ºC で行った。

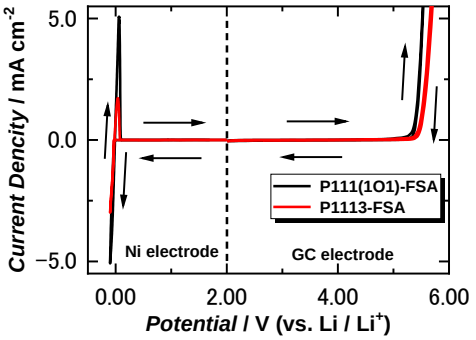



Fig. 1 CVs on Ni electrode and GC electrode at rates of 0.1 mV $s^{-1}$ or 10 mV $s^{-1}$. The electrolytes were 1M LiFSA P111(1O1)-FSA or P1113-FSA.

### 3．結果および考察

Fig. 1 に $P111R^+$系イオン液体電解質の Cyclic Voltammogram（CV）を示す。Ni 電極での CV により両電解質中で可逆的なリチウムの析出・溶解に帰属する電流ピークが確認された。GC 電極での CV では両電解質の酸化分解が 5.2 V vs. Li / $Li^+$ 付近から開始した。したがって、P111R 系イオン液体電解質は 5 V 以上の電位窓を有すると考えられる。

Fig. 2 に P111(1O1)-FSA 系電解質における Li/ LCO cell および Li/ NMC cell の充放電曲線を示す。いずれの系においても可逆性の高い結果が得られた。

発表ではホスホニウムイオン液体電解質中における高電位正極材料（$Li[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_4$）の室温および高温での充放電挙動について報告する。

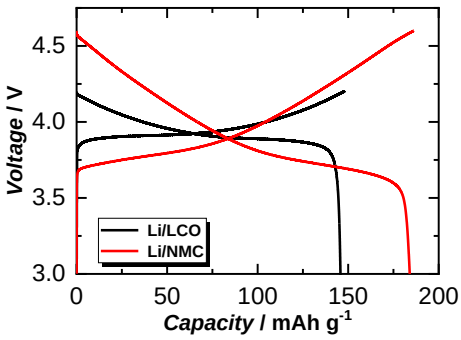



Fig. 2 Charge-Discharge Curves of Li/LCO cell and Li/NMC cell operated in voltages above 3.0 V at a rate of 0.15 mA. Electrode area was 2.0 $cm^{-2}$. The electrolytes were 1M LiFSA P111(1O1)-FSA.

(1) T. Ohzuku, *et.al*., *J. Power Sources*, **81**, 90, (1999).
(2) K. Ariyoshi, *et.al*., *J. Elechem. Soc.*, **151**[2], A296, (2004).
(3) K. Tsunashima, *et.al*., *Electrochem. Commun*., **39**, 30, (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I15
# アニオンレセプター含有有機系電解液中における $LiCoPO_4$ 電極の表面反応解析

○戸嶋梨乃[1]，近藤靖幸[1]，横山悠子[1]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1]，福塚友和[2]，安部武志[1]
([1]京大院工，[2]名大院工)

Analysis of the surface of $LiCoPO_4$ electrode in an organic electrolyte containing anion receptor
Rino Tojima,[1] Yasuyuki Kondo,[1] Yuko Yokoyama,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] Tomokazu Fukutsuka,[2] and Takeshi Abe[1] (Kyoto Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

## 1．目的

近年，電気自動車の本格的実用化に伴い，リチウムイオン電池の更なる高エネルギー密度化が求められ，高電位正極が注目されている．なかでも $LiCoPO_4$ は高い作動電位および大きな理論容量を併せ持つ正極材料である[1]．これまでに我々はアニオンレセプターと LiF を溶解させた有機電解液を用いることで，$LiCoPO_4$ 上に効果的な表面保護被膜を形成させ，電極の劣化を抑制できることを見出している[2]．しかし，そのような表面保護被膜については抵抗成分や形態など不明な点が多い．そこで，本研究ではアニオンレセプター含有有機系電解液中における $LiCoPO_4$ 薄膜電極の電気化学特性を調べ、その表面解析を行った．

## 2．実験

パルスレーザーデポジション（PLD）法を用いて Pt 基板上に $LiCoPO_4$ 薄膜を作製した. 電気化学測定には三極式セルを用い, 作用極に $LiCoPO_4$ 薄膜電極，対極と参照極にリチウム金属を用いた．アニオンレセプターには tris(hexafluoroisopropyl)borate （THFIPB），tris(2,2,2-trifluoroethyl) borate（TFEB）を用い，電解液には 1 mol $dm^{-3}$ $LiClO_4$/プロピレンカーボネート（PC），[1 mol $dm^{-3}$ $LiClO_4$/PC] + [0.1 mol $dm^{-3}$ LiF + 0.09 mol $dm^{-3}$ アニオンレセプター/PC] (4 : 1 by volume)を用いた．電気化学特性は，サイクリックボルタンメトリー（CV）測定（走査範囲: 4.0–5.0 V (vs. $Li/Li^+$), 走査速度: 0.1 mV $s^{-1}$），充放電測定（カットオフ電位: 4.0 – 5.0 V (vs. $Li/Li^+$), 電流値: 1.0 μA），および電気化学インピーダンス（EIS）測定（印加交流電圧: 10mV，測定周波数: 100 kHz - 10 mHz）で行った．以下，電位は $Li/Li^+$基準で示す．さらに CV 測定前後で X 線光電子分光（XPS）測定および原子間力顕微鏡（AFM）観察を行うことで，電気化学測定前後での $LiCoPO_4$ 薄膜電極表面の状態変化を調べた．

## 3．結果および考察

各電解液中での $LiCoPO_4$ 薄膜電極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す．(a)の 1 mol $dm^{-3}$ $LiClO_4$/PC 中では急激なサイクル劣化が起こったが，アニオンレセプターである THFIPB，TFEB と LiF を添加した電解液中では 10 サイクル後にもリチウムイオンの脱離吸蔵反応は安定に進行していた．さらにアニオンレセプター含有電解液中で CV 測定後，電解液を 1 mol $dm^{-3}$ $LiClO_4$/PC に入れ替え再び CV 測定を行ったところ，継続してリチウムイオンの挿入脱離が可能であった．以上の結果から，アニオンレセプター含有電解液中では電極上に表面保護被膜が生成し、容量劣化抑制に効果的であることが示唆された．また電気化学測定後の電極表面について XPS 測定で調べた結果，アニオンレセプター含有電解液系ではフッ素成分を主成分とした表面被膜が生成していたことが分かった．また AFM 観察より，添加剤によって緻密で薄い表面保護被膜が形成され，この表面保護被膜がサイクル劣化抑制に寄与していることが分かった．

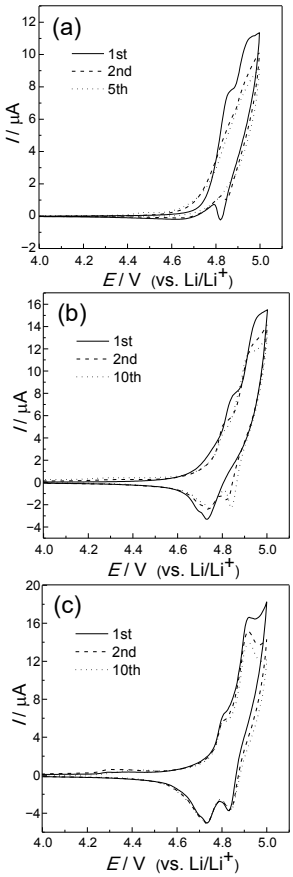



Fig. 1. Cyclic voltammograms of $LiCoPO_4$ thin-film electrodes in (a) 1 mol $dm^{-3}$ $LiClO_4$/PC and (b) [1 mol $dm^{-3}$ $LiClO_4$/PC] + [0.1 mol $dm^{-3}$ LiF + 0.09 mol $dm^{-3}$ THFIPB/PC] ( 4 : 1 by volume ) and (c) [1 mol $dm^{-3}$ $LiClO_4$/PC] + [0.1 mol $dm^{-3}$ LiF + 0.09 mol $dm^{-3}$ TFEB/PC] ( 4 : 1 by volume ).

## 4．参考文献

(1) K. Amine et al., *Electrochem. Solid-State Lett.,* **3**, 178 (2000).
(2) T. Fukutsuka et al., *J. Power Sources*, **306**, 753 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I16

## Electrochemical Stability of Electrolytes on High-voltage $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ Positive Electrode

Jinkwang Hwang,[1] Kazuhiko Matsumoto,[1,2] and Rika Hagiwara[1,2] (Kyoto Univ.,[1] ESICB[2])

### 1. Introduction

Sodium secondary batteries are promising substitutes for lithium secondary batteries, but the limited performance and low energy density prevents them from commercialization. $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ (NVPF) expects a high energy density from its high operating voltage (~4 V) and highly reversible capacity (120 mAh $g^{-1}$)[1,2]. However, the high operating voltage NVPF electrode and organic electrolytes and sodium salts exhibited continuous decomposition during the charge, resulting in the low Coulombic efficiency and poor cycleability[3]. In this study, electrochemical behavior of NVPF has been investigated using several organic solvent electrolytes of Na[FSA]-PC, Na[$ClO_4$]-PC, and Na[$PF_6$]-EC/DMC with and without additives of VC, and FEC, and an ionic liquid of Na[FSA]-[$C_3C_1$pyrr][FSA][4] (FSA = bis (fluorosulfonyl) amide, PC = propylene carbonate, EC = ethylene carbonate, DMC = dimethyl carbonate, VC = Vinylene carbonate, FEC = Fluoroethylene carbonate, and $C_3C_1$pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium) to evaluate their electrochemical stability at high voltage .

### 2. Experimental

The carbon-coated NVPF composite (NVPF@C) was prepared by a two-step synthesis. $VPO_4$ precursor was prepared by a sol-gel method. Stoichiometric amounts of $V_2O_5$ and oxalic acid were dissolved in ion-exchange water at 120 ºC with continuous stirring by a magnetic bar. Glucose and $NH_4H_2PO_4$ were added into the solution and stirred for an additional 3 h. The oxalic acid and glucose were used as reducing agent and carbon source, respectively. The solution was entirely dried at 120 ºC and was then heated at 350 ºC for 6 h and 700 ºC for 8 h under Ar flow. After the heating process, the obtained $VPO_4$ and NaF were ball-milled for 1 h and heated once again at 700 ºC for 8 h to get NVPF@C composite. The working electrode was prepared by mixing the NVPF@C composite, acetylene black, and PTFE (80:15:5 wt%) and pressing the mixture on Al mesh. Electrochemical properties were measured using coin cells with Na metal counter electrode.

### 3. Results and Discussion

All the organic solvent electrolytes used in this study exhibited unsatisfactory results with NVPF@C. Al dissolution (current collector) occurred with 1 and 2.5 mol $dm^{-3}$ Na[FSA]-PC during charge. 1 mol $dm^{-3}$ Na[$ClO_4$]-PC was able to charge/discharge, but exhibited a large amount of electrolyte decomposition, and failed to charge at a slightly increased temperature of 45 ºC. The 1 mol $dm^{-3}$ Na[$PF_6$]-EC/DMC also exhibited limited performance but had the best results among the organic solvents electrolytes. Thus, further optimization was carried out, adding 3 wt% of FEC or VC into 1 mol $dm^{-3}$ Na[$PF_6$]-EC/DMC electrolyte. The capacity retentions recorded after 500 cycles was 44.5, 33.6, 44.9, and 33.8% using FEC 3wt% at 25 and 60 ºC and VC 3wt% at 25, and 60 ºC, respectively in Fig. 1 (a). Unlike the organic solvent electrolytes, Na/NVPF@C cell using 1 mol $dm^{-3}$ Na[FSA]-[$C_3C_1$pyrr][FSA] achieved excellent cyclability. The capacity retentions obtained after 500 cycles were 99.9 and 90.5% at 25 and 60 ºC, respectively in Fig 1 (a) and the average Coulombic efficiencies were 99.8% and 99.2% over 500 cycles at 25 and 60 ºC, respectively in Fig. 1 (b). This improvement is considered to be caused by the Na[FSA]-[$C_3C_1$pyrr][FSA] ionic liquid which can afford to have stable CEI at high voltage and elevated temperature which protects the electrode surface and prevents capacity fading.

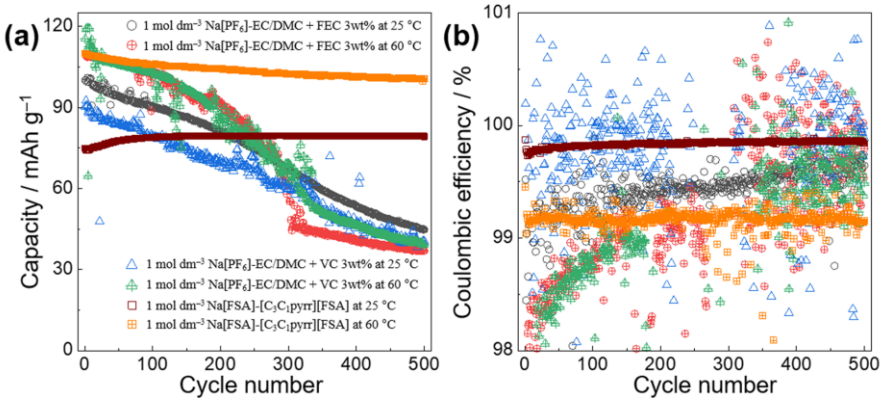



Fig. 1. Cyclaeablity test of Na/NVPF@C cells. (a) Discharge capacity and (b) Coulombic efficiency. Cutoff voltage: 2.0-4.3V, Currentd ensities: 2C (1C = 128 mA $g^{-1}$).

(1) R. A. Shakoor, D.-H. Seo, H. Kim, Y.-U. Park, J. Kim, S.-W. Kim H. Gwon, S. Lee, and K. Kang, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 20535.
(2) M. Bianchini, F. Fauth, N. Brisse, F. Weill, E. Surard, C. Masquelier, L. Croguennec, *Chem. Mater.* **26** (2014) 4238.
(3) Q. Liu, D. Wang, X. Yang, N. Chen, C. Wang, X. Bie, Y. Wei, G. Chena, F. Du, *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 21478.
(4) K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, and R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 7648.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション5（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 14:00 ～ 15:00 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [1I17(一般講演)] 層状／不規則岩塩型 $Li_{2.4}Cr_{0.8}M_{0.8}O_4$(M = Mn, Ti)の電気化学特性

○喜多條 鮎子[1]、水上 友[1]、濱口 基之[2]、籾田 浩義[2]、吉本 信子[1]、小口 多美夫[2]、岡田 重人[3]
（1. 山口大学、2. 大阪大学、3. 九州大学）

14:00 ～ 14:15

## [1I18(学生講演)] 第一原理計算による Li過剰不規則岩塩型正極 $Li_{2.4}M_{0.8}M'_{0.8}O_4$ (*M*, *M'* = Cr, Mn, Ti)の電子状態解析

○濱口 基之[1]、籾田 浩義[1,2]、喜多條 鮎子[3,2]、岡田 重人[4,2]、小口 多美夫[1,2]（1. 大阪大学 産業科学研究所、2. 京都大学　触媒・電池元素戦略拠点 (ESICB)、3. 山口大学　大学研究推進機構、4. 九州大学　先導物質化学研究所 ）

14:15 ～ 14:30

## [1I19(学生講演)] Mgで置換した高電圧 Ni/Mn系スピネル酸化物の合成と電気化学特性

○壬生 衣澄[1]、藪内 直明[2]（1. 東京電機大学、2. 横浜国立大学）

14:30 ～ 14:45

## [1I20(学生講演)] リチウム過剰バナジウム系酸化物正極材料の研究

○小沼 樹[1]、藪内 直明[1]（1. 横浜国立大学）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1I17

## 層状／不規則岩塩型 $Li_{2.4}Cr_{0.8}M_{0.8}O_4$(M = Mn, Ti)の電気化学特性

○喜多條 鮎子[1]，水上 友[1]，濱口 基之[2]，籾田 浩義[2]，吉本 信子[1]，小口 多美夫[2]，岡田 重人[3]
（山口大[1]，阪大産研[2]，九大先導研[3]）

Cathode Properties of Layered/disordered Rocksalt-type $Li_{2.4}Cr_{0.8}M_{0.8}O_4$ (M = Mn, Ti)
Ayuko Kitajou,[1] Yu Mizukami,[1] Motoyuki Hamaguchi,[2] Hiroyoshi Momida,[2] Nobuko Yoshimoto,[1]
Tamio Oguchi[2] and Shigeto Okada[3] (Yamaguchi Univ.,[1] Osaka Univ.,[2] Kyushu Univ.[3])

### １．目的

層状岩塩型 $LiMO_2$ 中の M の一部を Ti へ置き換えた $Li_2MTiO_4$ ($LiM_{0.5}Ti_{0.5}O_2$、M = Mn、Fe、Co、Ni)の中でも $Li_2MnTiO_4$ は、満充電時に Ti 以外の遷移金属が 4 価異常原子価とならないことから、2 電子反応の大きな可逆容量（297 mAh/g）を実現できる大容量正極材料として注目される。$Li_2MnTiO_4$ の可逆容量は、最大で 1 電子反応相当（145 mAh/g）の可逆容量しか報告されていないが、当グループではこの材料に Li 過剰添加した $Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O_4$ において、1 電子理論容量である 148 mAh/g を超える初回放電容量 226 mAh/g の大きな可逆容量を示すことを以前報告した[1]。この大きな可逆容量の要因としては、Mn と O の二段階レドックス反応が進行するためであることが見出されている[2,3]。しかしながら、O のレドックス反応を利用した場合、サイクル特性に課題が残ることも同時に明らかとなった。その一方で、$Li_2CrTiO_4$ は、その充電反応中に O レドックス反応が進行しない可能性が理論計算により見出されている[2]。そこで本研究では、O レドックス反応の安定化について検討するため、O レドックスが進行しないと考えられる材料として、$Li_{2.4}Cr_{0.8}Ti_{0.8}O_4$、Cr と O の二段階レドックスが期待できる材料として、$Li_{2.4}Cr_{0.8}Mn_{0.8}O_4$ に着目し、それぞれにおいて層状岩塩型／不規則岩塩型の結晶構造を有する材料を合成し、その正極特性および Li 脱離時の電荷補償について検討した結果を報告する。

### ２．実験

層状岩塩型 $Li_{2.4}Cr_{0.8}M_{0.8}O_4$ (M = Mn, Ti)は、固相法を用いて合成した。出発物質として、$Li_2CO_3$、$Cr_2O_3$、$Mn_3O_4$（又は $TiO_2$）を Li : Cr : M = 2.4 : 0.8 : 0.8 のモル比となるように量りとり、これを混合した後、大気雰囲気下で 850 ºC・5 時間、仮焼成を行った。得られた焼成物を乳鉢で粉砕した後、大気雰囲気下で 950 ºC・12 時間で本焼成を行った。不規則岩塩型 $Li_{2.4}Cr_{0.8}M_{0.8}O_4$ (M = Mn, Ti)は、得られた層状岩塩型 $Li_{2.4}Cr_{0.8}M_{0.8}O_4$ (M = Mn, Ti)を 2 g と 3 mmϕの $ZrO_2$ ボールを粉砕容器に入れ、これを 600 rpm、24 時間メカニカルミリングを施すことにより得た。電極は、得られた試料、アセチレンブラック及び、ポリフッ化ビニリデンを重量比 80 : 15 : 5 へ NMP を加え、スラリーを調製し、これを Al 箔上に塗布・乾燥したものを用いた。得られた試料の電気化学特性は、電解液に非水電解液、負極に Li 金属を用いた 2032 コインタイプセルにて評価した。

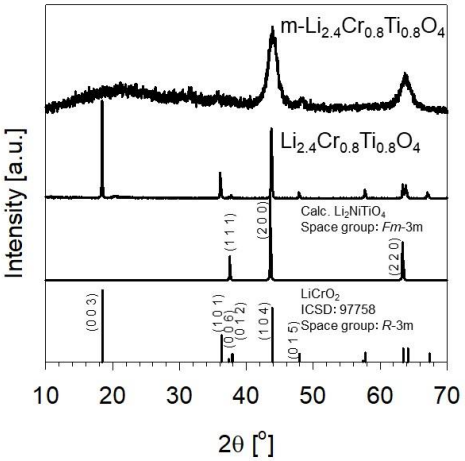



Fig. 1 XRD profiles of the calcined $Li_{2.4}Cr_{0.8}Ti_{0.8}O_4$ and ball-milled $Li_{2.4}Cr_{0.8}Ti_{0.8}O_4$.

### ３．結果および考察

Fig. 1 に固相法により得られた $Li_{2.4}Cr_{0.8}Ti_{0.8}O_4$ 及び、メカニカルミリング法で得られた $Li_{2.4}Cr_{0.8}Ti_{0.8}O_4$ の XRD プロファイルを示す。固相法で得られた試料は、空間群 *R*-3m の層状岩塩型構造を有していることが明らかとなった。また、その格子定数は、*a* = 2.91 Å、*c* = 14.44 Å であった。一方、メカニカルミリング法により調製した試料は、空間群 *F*m-3m に帰属される XRD パターンを示しており、カチオンミキシングにより不規則岩塩型構造に構造変化したことを確認した。この傾向は、$Li_{2.4}Cr_{0.8}Mn_{0.8}O_4$ においても同様であることを確認している。また、得られた試料について正極特性評価を行った結果、$Li_{2.4}Cr_{0.8}Ti_{0.8}O_4$ では O レドックスと考えられる充電平坦部は見られなかったのに対し、$Li_{2.4}Cr_{0.8}Mn_{0.8}O_4$ では、4.5 V 付近に酸素レドックスと考えられる充電平坦部が存在することを確認した。当日は、その正極特性および、電荷補償機構について詳細を報告する。

(1) A. Kitajou, K. Tanaka, H. Miki, H. Koga, T. Okajima, S. Okada, *Electrochemistry*, **84** (2016) 597-600.
(2) M. Hamaguchi, H. Momida, T. Oguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87** (2018) 044805-044812.
(3) M. Hamaguchi, H. Momida, T. Oguchi, *Electrochim. Acta*, **330** (2020) 135286-135293.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I18

## 第一原理計算による Li 過剰不規則岩塩型正極 $Li_{2.4}M_{0.8}M'_{0.8}O_4$ ($M$, $M'$ = Cr, Mn, Ti)の電子状態解析

○濱口 基之[1]，籾田 浩義[1,2]，喜多條 鮎子[3,2]，岡田 重人[4,2]，小口 多美夫[1,2]
（阪大産研[1]，京大 ESICB[2]，山口大大学研究推進機構[3]，九大先導研[4]）

Electronic Structure Analyses of Li-Excess Cation-Disordered Rock-Salt Type Cathode $Li_{2.4}M_{0.8}M'_{0.8}O_4$ ($M$, $M'$ = Cr, Mn, Ti): First-Principles Calculations

Motoyuki Hamaguchi,[1] Hiroyoshi Momida,[1,2] Ayuko Kitajou,[3,2] Shigeto Okada,[4,2] and Tamio Oguchi[1,2]
(ISIR, Osaka Univ.,[1] ESICB, Kyoto Univ.,[2] ORI, Yamaguchi Univ.,[3] IMCE, Kyushu Univ.[4])

### １．目的

不規則岩塩型構造を有する二電子反応系正極酸化物 $Li_2MTiO_4$ ($M$ = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)は高容量と高い熱安定性を期待され、その電池特性の解明を目指した理論的・実験的研究が行われてきた。第一原理計算による解析は、正極中 Li 濃度に依存した $M$+O 二段階レドックス反応が支配的な電荷補償機構であることを示した[1]。また $M$ の 3d 電子数に比例して、電圧上昇に加え、O レドックス反応および正極からの O 脱離の促進が確認された。したがって電圧と O 脱離に対する安定性はトレードオフの関係にあり、$Li_2CrTiO_4$ が優れた電池特性を持つと予測された。最近、より一層の容量改善を目指して、この正極酸化物の Li 過剰相 $Li_{2+2x}Mn_{1-x}Ti_{1-x}O_4$ について電池特性の解析と Li 過剰量($x$)の最適化が行われた[2,3]。Li 過剰量の大きい領域では化学量論的な描像と異なり、Mn は $Mn^{4+}$以上に酸化されず、O レドックス反応並びに O 脱離が顕著となることが分かった[3]。

O 脱離は電池性能の低下を引き起こすことから、O 脱離を抑制した正極酸化物の開発が求められている。また可逆容量の改善には、従来のカチオンレドックス反応に加えて、アニオン(O)レドックス反応の安定化が不可欠である。そこで本研究では先の知見を踏まえ、優れた電池特性を持つと予測された $Li_2CrTiO_4$ を元にした Li 過剰相 $Li_{2.4}M_{0.8}M'_{0.8}O_4$ ($M$, $M'$ = Cr, Mn, Ti) における Li の挿入・脱離に伴う電子状態変化を解析することで、O レドックス反応と O 脱離に対する構造安定性を解析した。

### ２．計算方法

$Li_{2.4}M_{0.8}M'_{0.8}O_4$ のモデル構造は Special Quasi-random Structure (SQS) 法に基づいて作成し[4]、反応中間体モデルは Madelung エネルギーに基づいて Li を脱離させることで作成した[5]。計算には射影補強波 (PAW) 法に基づく Quantum ESPRESSO コードを使用した[6]。交換相関汎関数には、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)を仮定した。

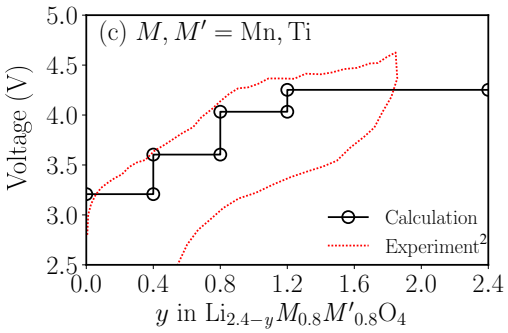



**図 1** $Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O_4$ の電圧・容量曲線。黒い実線と赤い点線はそれぞれ計算値・実験値[2]。

### ３．結果および考察

図 1 に $M$, $M'$ = Mn, Ti における電圧・容量特性の計算値と実験値をそれぞれ示した。計算値は実験値・先行研究とよく一致しており、Mn+O の二段階レドックスを示唆している。電子状態解析の結果は、Li 脱離量を $y$ として、段階的に電圧が上昇する $0 \le y \le 1.2$ で Mn レドックスが、$1.2 \le y \le 2.4$ で O レドックスが支配的な反応機構であることを示した。$M$ = Cr の場合においても同様に、Cr レドックスが Li 脱離に伴う電荷補償に寄与することが確認された。当日は $M$, $M'$ = Mn, Ti と合わせて、一連の $M$, $M'$の組み合わせに対する電子状態解析の結果に基づき、電池反応機構の遷移金属依存性を統一的に議論する。

(1) M. Hamaguchi, H. Momida, T. Oguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87** (2018) 044805.
(2) A. Kitajou, K. Tanaka, H. Miki, H. Koga, T. Okajima, S. Okada, *Electrochemistry* **84** (2016) 597.
(3) M. Hamaguchi, H. Momida, T. Oguchi, *Electrochimica Acta* **330** (2020) 135285.
(4) A. van de Walle, *et al.*, CALPHAD **42** (2013) 13.
(5) K. Okhotnikov, T. Charpentier, S. Cadars, *J. ChemInformatics* **8** (2016) 17.
(6) P. Giannozzi *et al., J. Phys.*: *Condens. Matter* **21** (2009) 395502; P. Giannozzi *et al., J. Phys.*: *Condens. Matter* **29**, (2017) 465901.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I19

## Mg で置換した高電圧 Ni/Mn 系スピネル酸化物の合成と電気化学特性

○壬生衣澄[1]，藪内直明[2]（電機大[1]，横国大[2]）

Synthesis and electrochemical properties of Mg substituted Ni/Mn-based high-voltage spinel oxides

Izumi Mibu,[1] and Naoaki Yabuuchi[2] (Tokyo Denki Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

### 1．目的

現在リチウムイオン電池の正極材料として Li 過剰系材料の研究が活発に行われており、酸素レドックスを利用することで高容量が得られることが知られている。[1] また、これまでに、$LiMn_2O_4$ 系スピネル酸化物において、Li 過剰の材料において酸素レドックスが進行することも報告されている。[2] そこで、本研究では、高電圧スピネル材料である $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ において Ni の一部を Mg で置換した $LiMg_yNi_{0.5-y}Mn_{1.5}O_4$ を合成し、Mg の置換がサイクル特性とスピネル骨格材料における酸素レドックス反応に影響する因子について検討する。

### 2．実験

$Mn_2O_3$, $Li_2CO_3$, $Ni(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ を湿式ボールミル処理で混合した後、ペレットに成型し空気雰囲気下で 950 ºC, 6 h から 700 ºC, 48 h の二段階焼成を行うことで $LiMg_yNi_{0.5-y}Mn_{1.5}O_4$ を合成した。なお、組成を検討する際には $Mn^{4+}$ となる事を狙い $0 \leqq y \leqq 0.5$ とした。結晶構造の解析には X 線回折 (XRD) 装置、粒子形態の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また、電気化学特性の評価は二極式セルを作製し定電流充放電試験により行った。

### 3．結果および考察

Figure 1 に、$LiMg_yNi_{0.5-y}Mn_{1.5}O_4$ ($y$ = 0.06 and 0) の XRD パターンと SEM 画像を示す。両組成においてスピネル型結晶構造の単相試料が得られることが確認された。また、組成の違いによる粒子サイズの顕著な変化は確認されず、二次粒子サイズは約 1 μm ~ 3 μm であった。

Figure 2 に、$LiMg_yNi_{0.5-y}Mn_{1.5}O_4$ ($y$ = 0.06 and 0) の定電流充放電試験の結果を示す。電位範囲は 3.3 – 5.3 V, 電流密度は 10 mA $g^{-1}$ の条件で試験を行った。Mg を含有していない $y$ = 0 の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ではサイクルを重ねると共に平均放電電圧と放電容量の低下を確認されたが、Mg で一部置換した $y$ = 0.06 の $LiMg_{0.06}Ni_{0.44}Mn_{1.5}O_4$ では 5 サイクル目と 30 サイクル目の放電容量と放電電圧がほぼ等しく、5 V 以上の高電圧領域での電気化学反応が安定していることが分かった。

当日は、これらの結果に加えて Mg 置換量が多い試料の電気化学特性についても紹介し、スピネル骨格における酸素レドックス反応について議論する。

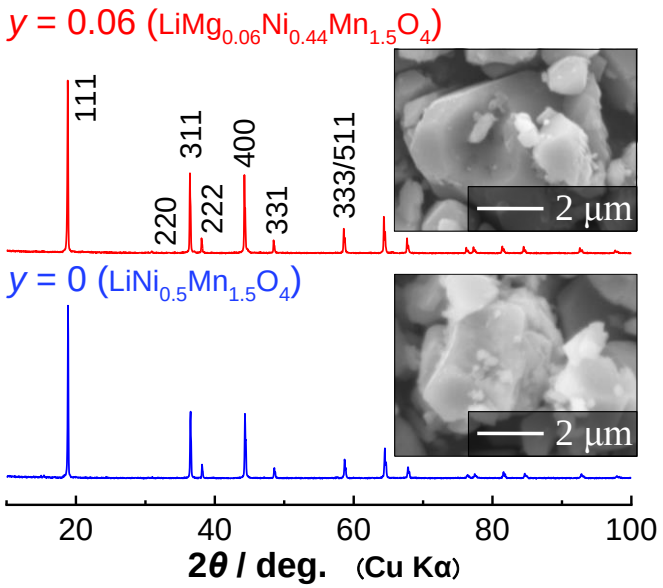



Fig. 1. XRD patterns and SEM images of $LiMg_yNi_{0.5-y}Mn_{1.5}O_4$ ($y$ = 0.06 and 0).

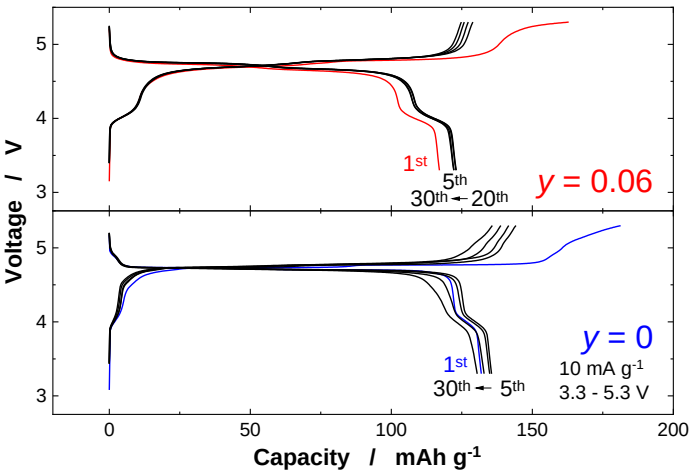



Fig. 2. Charge/discharge curves of $LiMg_yNi_{0.5-y}Mn_{1.5}O_4$ ($y$ = 0.06 and 0).

参考文献
(1) N. Yabuuchi, *Chem. Rec.*, **19**, 703 (2019).
(2) E. Iwata *et al.*, and T. Ohzuku, *Electrochemistry*, **71**,1187 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I20

## リチウム過剰バナジウム系酸化物正極材料の研究

○小沼樹[1]，藪内直明[1]（横国大院[1]）

Study on Lithium-excess Vanadium Oxide System for Positive Electrode Materials
Itsuki Konuma[1] and Naoaki Yabuuchi[1] (Yokohama National Univ.[1])

### １．目的

現在、世界的に環境問題の観点からガソリン車に代わり電気自動車の普及が進んでいる。しかし、電気自動車はガソリン車と比較して航続距離が短い欠点を抱えており、更なる普及には電池の高エネルギー密度化が不可欠である。当研究室では過去に V の固相二電子還元反応が進行することにより高容量を示す正極材料として $Li_3NbO_4$-$LiVO_2$ 系二元系材料を報告している。(1) 本研究では Nb と比較してより汎用･軽元素である Ti を用いた $xLi_2TiO_3 - (1 - x)\ LiVO_2$ 系材料の合成を行った。

### ２．実験

$Li_2CO_3$, $TiO_2$ (anatase), $V_2O_3$ を湿式ボールミルで混合および乾燥後、ペレット成形しアルゴン雰囲気下で 900 ºC, 12 時間焼成することで試料を得た。また、ナノサイズ化および電気伝導性の向上を目的としメカニカルミル処理と炭素複合化を行った。得られた試料の結晶構造は X 線回折測定により解析し、電気化学特性は定電流充放電試験により評価した。

### ３．結果および考察

$xLi_2TiO_3 - (1 - x)\ LiVO_2$ 系二成分系材料において、理論容量が最大となる $x = 0.33$ の試料 ($Li_{8/7}Ti_{2/7}V_{4/7}O_2$) の合成を行った。試料の結晶構造は一部のカチオンが不規則配列した層状岩塩型構造であることが確認された。炭素複合化後に熱処理を行った試料では 250 mA h $g^{-1}$ の可逆容量と非常に優れたサイクル特性が得られることが確認された。(**Fig. 1**) さらに、同試料の結晶構造変化を *ex-situ* X 線回折法を用いて行ったところ、層状由来の回折線である 003 回折線の強度が 104 回折線の強度に対して減少したことから、充電過程においてバナジウムの移動とカチオンミキシングが進行し、結果として岩塩型構造へ相転移することが確認された。しかし、放電後の試料の測定も行ったところ、ピークのシフトが観察されず、充放電中の体積変化を生じないことが確認された。(**Fig. 2**)

当日は更なる電気化学特性の向上を目的とした熱処理の最適化、詳細な電気化学特性評価の検討を議論していく。

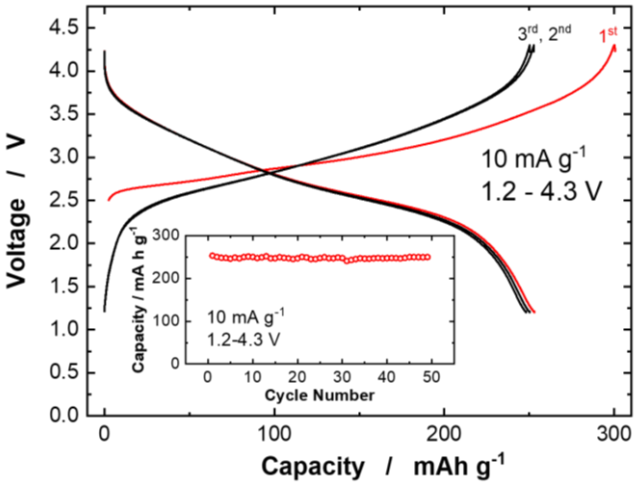



**Fig. 1**. Charge/discharge curves of $Li_{8/7}Ti_{2/7}V_{4/7}O_2$ ($x$ = 0.33) and capacity retention for the 50 cycle test in Li cells in the voltage range of 1.2-4.3 V at room temperature.

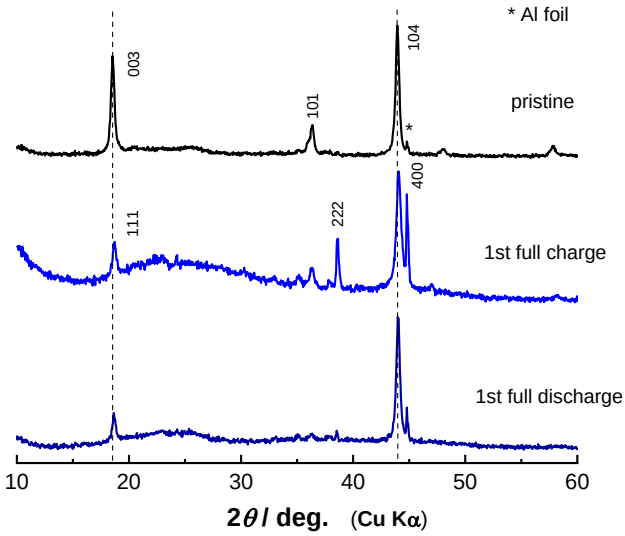



**Fig. 2**. *Ex-situ* X-ray diffraction patterns of $Li_{8/7}Ti_{2/7}V_{4/7}O_2$ ($x$ = 0.33); as-prepared, after 1st charge and discharge.

参考文献
(1) N. Nakajima and N. Yabuuchi, *Chem. Mater.*, **29**, 6927 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション6（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 15:00 ～ 15:45 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [1I21(一般講演)] リチウム二次電池正極材料 Li2Mn1-xRuxO3の相境界領域での電気化学的特性

○大沼 瞭[1]、森 大輔[1]、田港 聡[1]、丹羽 栄貴[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

15:00 ～ 15:15

## [1I22(学生講演)] $Li_2RuO_3$の電気化学特性に影響する各種因子の検討

○松崎 魁斗[1]、藪内 直明[1]、政広 泰[2] （1. 横浜国立大学、2. 田中貴金属工業株式会社）

15:15 ～ 15:30

## [1I23(学生講演)] 希薄電極法による $Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O_4$の粒子および電極のレート特性

○須川 純[1]、増田 俊平[1]、有吉 欽吾[1] （1. 大阪市立大学）

15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1I21

## リチウムイオン二次電池正極材料 $Li_2Mn_{1-x}Ru_xO_3$ の相境界領域での電気化学特性

○大沼瞭[1]，森 大輔[1]，田港聡[1]，丹羽栄貴[1]，今西誠之[1]（三重大[1]）

Phase Relation and Electrochemical Properties of $Li_2Mn_{1-x}Ru_xO_3$ as Anode Materials in Lithium-ion Battery.
Ryo Ohnuma,[1] Daisuke Mori,[1] Sou Taminato,[1] Eiki Niwa[1], and Nobuyuki Imanishi[1] (Mie Univ.[1])

### 1．目的

リチウムイオン二次電池は、電気自動車に利用されておりさらなる高容量、高出力、高寿命化が求められている。層状岩塩構造である正極材料 $Li_2Mn_{1-x}Ru_xO_3$ は充放電の際に酸素の酸化還元反応の関与することで高容量を示すことから注目を集めている。$Li_2Mn_{1-x}Ru_xO_3$ は $0 \leq x \leq 0.6$ で $Li_2MnO_3$ の構造を、$0.8 \leq x \leq 1$ で $Li_2RuO_3$ の構造を示す。$Li_2MnO_3$ 型の $x = 0.6$、$Li_2RuO_3$ 型の $x = 0.8$ は、それぞれ 192 mAh $g^{-1}$、195 mAh $g^{-1}$ と同様の放電容量を示すが、充放電曲線の挙動や充放電に伴う構造変化など充放電機構は大きく異なる。これらの相境界領域ではイオン配列の不規則化など局所的な構造変化が生じると予想されることから、これらの構造変化がどのように電気化学特性や充放電機構に影響を与えるかは興味深い。そこで本研究では、これまで相関係が明らかになっていない $x = 0.6$ から $x = 0.8$ の領域について、$Li_2Mn_{1-x}Ru_xO_3$ の相関係および電気化学特性を調べた。

### 2．実験

$Li_2Mn_{1-x}Ru_xO_3$（$0.6 \leq x \leq 0.8$）は、固相法によって合成した。$Li_2CO_3$、$MnO_2$、および $RuO_2$ を混合し、ペレット化した。その後、酸素雰囲気で 1200 ºC、3 時間の条件で 2 回焼成した[1,2]。 相同定は、CuK$\alpha$ 線による粉末 XRD 測定によって行った。正極は、活物質とアセチレンブラック（STREM CHEMICALS Inc.）およびポリフッ化ビニリデン（PVDF）（KUREHA）8 : 1 : 1 の重量比にした。 電解液は 1M $LiPF_6$／EC : DEC = 1 : 1（岸田化学株式会社）を使用し、負極には Li 金属箔を使用した。2032 型コインセルを作製し、電圧範囲 2.0-4.7 V、0.1C の定電流にて充放電測定を行った。また、0.1C で 30 分間の定電流測定と 30 分間の休止を繰り返し、疑似 OCV 測定を行った。0.1C の定電流で充電後、0.1-5C で放電することでレート測定を行った。

### 3．結果および考察

Fig. 1 に $Li_2Mn_{1-x}Ru_xO_3$ の XRD パターンを示す。 $Li_2Mn_{1-x}Ru_xO_3$ の反射は、$x$ の増加に伴い系統的に低角度側にシフトした。 $x$=0.73 以上では 44º 付近の反射が分裂したため、$x$=0.72 と x＝0.73 の間に構造境界領域があると考えられる。$0.7 \leq x \leq 0.72$ 間は、$Li_2MnO_3$ 型の構造であり、$0.72 \leq x \leq 0.8$ では Li2RuO3 の構造であることが分かった。Fig.2 に $Li_2Mn_{1-x}Ru_xO_3$ のレート特性を示す。0.1C の低レートの場合、放電容量に大きな違いは見られず、Ru 含有量に依存しなかった。一方、5C の高レートの場合、$x = 0.72$, 0.73 の試料は $x = 0.7$, 0.75 よりも低い容量を示した。

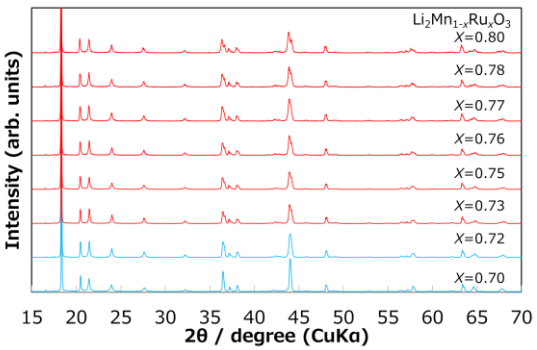



Fig. 1 XRD patterns of $Li_2Mn_{1-x}Ru_xO_3$ ($0.7 \leq x \leq 0.8$).

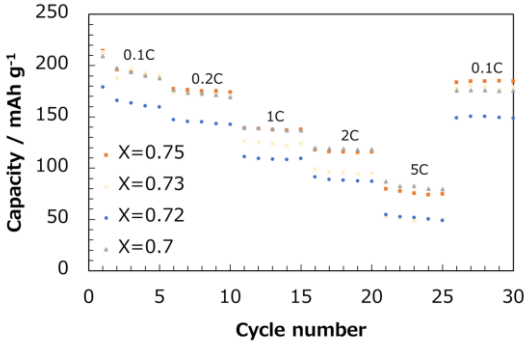



Fig. 2 Rate capabilities of $Li_2Mn_{1-x}Ru_xO_3$ ($0.7 \leq x \leq 0.75$).

(1) D. Mori, H. Sakaebe, M. Shikano, H. Kojitani, K. Tatsumi, Y. Inaguma, *J. Power Sources* 196 6934 (2011).
(2) D. Mori, H. Kobayashi, T. Okumura, H. Nitani, M. Ogawa, Y. Inaguma, *Solid State Ionics* 285 66 (2016).

### 4．謝辞

本研究の一部は、岡三加藤文化振興財団の援助を得て実施されたものであり、関係各位に感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I22

## $Li_2RuO_3$ の電気化学特性に影響する各種因子の検討

○松﨑 魁斗 [1]，藪内 直明 [1]，政広 泰 [2]（横国大 [1]，田中貴金属工業 [2]）

Factors affecting the electrochemical properties of $Li_2RuO_3$
Kaito Matsuzaki,[1] Naoaki Yabuuchi,[1] and Yasushi Masahiro[2]
(Yokohama National Univ.[1] and Tanaka Kikinzoku Kogyo Co. Ltd.[2])

### 1．目的

現在、リチウムイオン蓄電池は大型機器の電源にも利用されており、今後更なる高エネルギー密度化が求められている。近年、高容量正極材料として固体中に含まれる Li の含有量を増加させた Li 過剰層状酸化物である $Li_2MnO_3$ 系材料が盛んに研究されている。しかし、$Li_2MnO_3$ 系材料では初回充電時にアニオンである酸素が電荷補償に寄与するが、その結果として一部の酸素が不可逆的に脱離し、結晶構造の再構築が進行することが知られている。一方、$Li_2MnO_3$ と同様の結晶構造を有する $Li_2RuO_3$ ではルテニウムと酸素の非常に強い共有結合性によりアニオンレドックスが可逆的に進行することが知られている。[1] 本研究ではアニオンレドックスに立脚した次世代高容量 Li 過剰正極材料の設計指針を得ることを目的とし、$Li_2RuO_3$ の電極特性に影響する各種因子の系統的な研究を行う。

### 2．実験

原料として $RuO_2$ と $Li_2CO_3$ を化学量論比で混合後、空気中にて焼成を行い粒子サイズの異なる $Li_2RuO_3$ を得た。得られた $Li_2RuO_3$ の結晶構造は粉末 X 線回折法、粒子形態は走査型電子顕微鏡を用いて観察を行った。また、電気化学特性は二極式電気化学セル(日本トムセル, TJ-AC) を用いて評価した。

### 3．結果および考察

Figure 1 に合成した $Li_2RuO_3$ の X 線回折図形と SEM 像を示す。Fig. 1 より得られた試料は共に層状岩塩型構造に帰属され、SEM 像より、粒子サイズの異なる $Li_2RuO_3$ が得られたことを確認した。これらの試料について定電流充放電試験を行った結果を Fig. 2 に示す。10 μm を超える粒子サイズからなる試料においても、室温で 300 mA h $g^{-1}$ に迫る放電容量を示すことを確認した。また、粒子サイズに関わらず、サイクルを重ねても可逆性が非常に高いことも確認された。これらの結果は、充放電時に酸素脱離を起こすことなく、ルテニウムと酸化物イオンの安定した酸化還元反応が進行していると考えられ、試料は非常に高いイオン伝導性と電子伝導性を有することが考えられる。当日はこれらの結果に加えて、$Li_2RuO_3$ の充放電反応機構についても調べた結果を元に、$Li_2RuO_3$ の電気化学特性に影響を及ぼす因子について議論する。

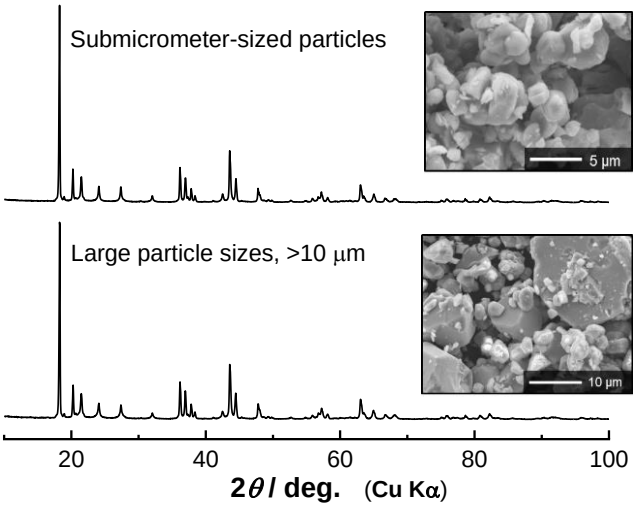



Fig. 1. XRD patterns and SEM images of $Li_2RuO_3$ synthesized with different particle sizes.

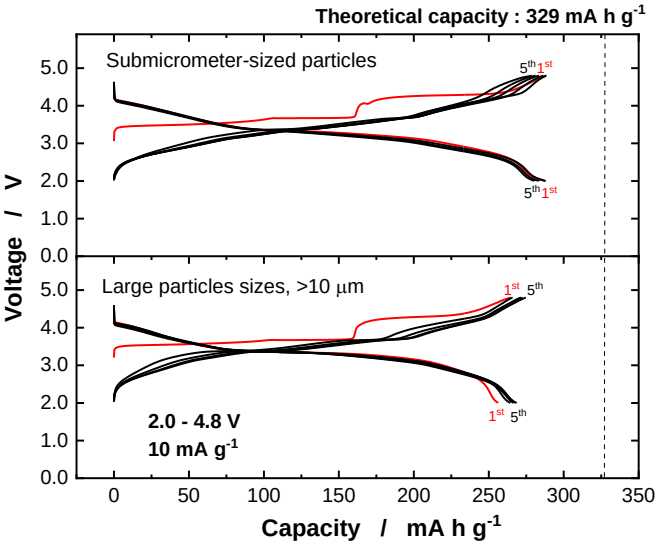



Fig. 2. Charge and discharge curves of $Li_2RuO_3$ with different particle sizes.

(1) N. Yabuuchi, *Chem. Rec.*, **19,** 692 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I23

# 希薄電極法による $Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O_4$ の粒子および電極のレート特性

○須川 純，増田 俊平，有吉 欽吾（阪市大院工）

Rate Capability of $Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O_4$ Particle and Electrode Using the Diluted Electrode Method

Jun Sugawa, Shumpei Masuda and Kingo Ariyoshi(Osaka City University)

## 1. 緒言

リチウムインサーション電極におけるレート特性は、用いる活物質と導電助剤の割合や電極の厚さなど、電極材料や電極構造によって変化するため、材料そのものの速度論を検討することは困難である。我々は希薄電極法により電極構造を変えることなく多孔体電極から単粒子に近い電極の特徴までを系統的に検討することが出来ることを示してきた[1,2]。そこで本研究では、希薄電極法を 5 V 正極である $Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O_4$ (LiNiMO)に適用することで、LiNiMO の本来のレート特性を検討したので報告する。また、シミュレーションプログラム(Dualfoil)によって希薄電極のレート特性を計算し、実測のデータと比較した。

## 2. 実験方法

希薄電極は、LiNiMO、$Al_2O_3$、アセチレンブラック(AB)、PVdF を種々の割合で混合して作成した。電気化学測定は、正極に希薄 LiNiMO 電極、負極に Li 金属、電解液に 1 M の $LiPF_6$ ( EC/DMC = 3/7 vol% )を用いた試験セルにより行った。

## 3. 結果と考察

異なる LiNiMO の割合(88～5 wt%)の希薄電極で行ったレート試験の結果を Fig. 1 に示す。LiNiMO の単位重量当たりの電流値で比較すると、LiNiMO 含有量によって容量維持率は異なり、電極内の LiNiMO の割合が減少するにつれて容量維持率は向上した。このことをより定量的に表すために、これらの希薄電極のレート特性の結果から、ある容量を取り出せる電流の最大値を Fig. 1 より求めた。

Fig. 2 は容量維持率 80 および 70 %での電流密度を、LiNiMO 含有量に対してプロットしたものである。LiNiMO の含有量が多い場合（88～22 wt%）ではレート特性が向上している。これは律速過程が電極内部の Li イオン移動であることを示している。このことはシミュレーションの結果からも確認することができ、反応終了時には Fig. 2 の下図のように LiNiMO の SOC にムラがあり、電解液近傍ほど反応が進んだ状態となっていた。一方、LiNiMO の含有量が小さい場合（22～5 wt%）ではレート特性が飽和する現象が見られた。このことは、律速過程が粒子内部の Li イオン移動へと変化したことを示唆している。シミュレーションにおいても、反応終了時には Fig. 2 上図のように電極内の LiNiMO の SOC が同じ状態で、粒子の界面で SOC が 100%となって反応が終了していた。

発表では、シミュレーションプログラム(Dualfoil)で得られたデータを示すとともに、実測と比較して傾向を考察する。

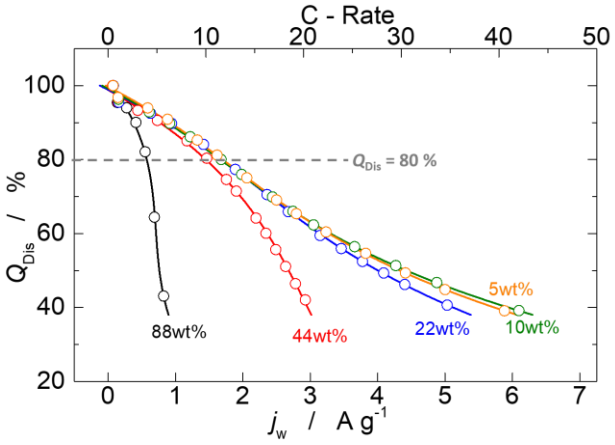



Fig. 1 Discharge capacity of the diluted LiNiMO electrodes as a function of current density.

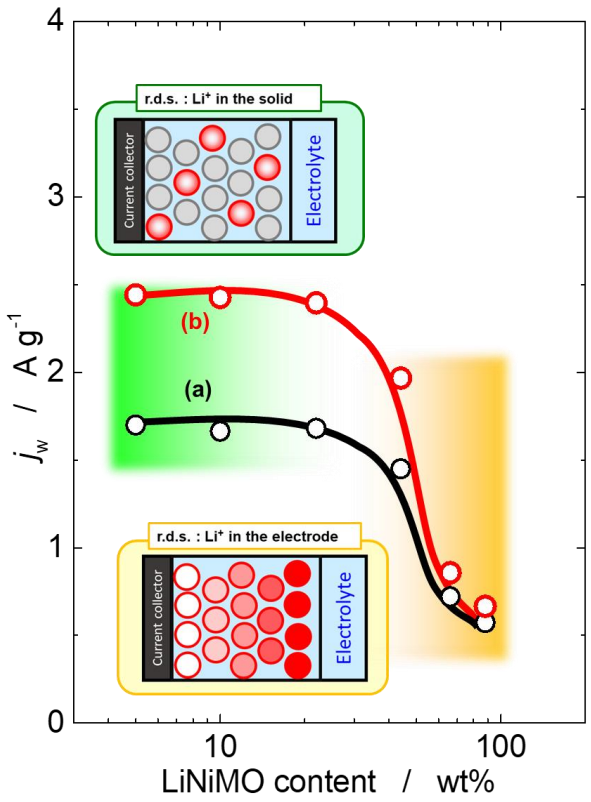



Fig. 2 Plot of the current density (A g$^{-1}$) for delivering certain capacity retention at various capacities ($Q$) [$Q$ = (a) 80 and (b) 70 %] versus LiNiMO content.

## 参考文献

[1] K. Ariyoshi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A3965 (2018).
[2] K. Ariyoshi et al., *J. Power Sources.*, **435**, 226810 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション7（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 15:45 ～ 16:30 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[1I24(学生講演)] x=0.09までリチウム脱離した $Li_xNi_{0.35}Mn_{0.30}Co_{0.35}O_2$の緩和解析

○亢 健[1]、高井 茂臣[1]、薮塚 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）

15:45 ～ 16:00

[1I25(一般講演)] $LiFePO_4$・ $Li_4Ti_5O_{12}$二相反応系電極を用いたフルセルにおける不可逆反応の解析

○表 勇毅[1]、片山 真祥[2]、稲田 康宏[1]、折笠 有基[1] （1. 立命大院生命、2. 立命大SRセンター）

16:00 ～ 16:15

[1I26(一般講演)] *in situ*赤外分光法によるプルシャンブルー類似体の酸化反応観察

○丹羽 秀治[1]、守屋 利昭[1]、守友 浩[1] （1. 筑波大学）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1I24

## x = 0.09 までリチウム脱離した $Li_xNi_{0.35}Mn_{0.30}Co_{0.35}O_2$ の緩和解析

○亢 健[1]，高井茂臣[1]，薮塚武史[1]，八尾 健[2]（京大院エネ科[1]，京大[2]）

Structural Relaxation of $Li_xNi_{0.35}Mn_{0.30}Co_{0.35}O_2$ after Lithium Extraction down to x = 0.09
Jian Kang,[1] Shigeomi Takai,[1] Takeshi Yabutsuka,[1] and Takeshi Yao[2]
(Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ.,[1] Kyoto Univ.,[2])

### 1．目的

$Li(Ni_yMn_zCo_{1-y-z})O_2$ (NMC) 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．$Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ 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 NMC に注目が集まっている．過去の研究では，正極材料 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ の緩和解析を行った． NMC において Co の置換量の寄与を議論するため，本研究では Co-rich の正極材料 $Li(Ni_{0.35}Mn_{0.30}Co_{0.35})O_2$ について緩和解析を行った．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，様々な電極材料について行った結果を報告してきた[1-5]．本研究では，$Li_x(Ni_{0.35}Mn_{0.30}Co_{0.35})O_2$ に対して x = 0.09 まで電気化学的にリチウムを脱離した後，緩和過程における構造変化を測定した．

### 2．実験

正極活物質の $LiNi_{0.35}Mn_{0.30}Co_{0.35}O_2$ (住友金属鉱山)，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に塗布・乾燥して作製した．対極を金属リチウム，電解液を 1M $LiPF_6$ (EC:DMC = 2:1) を用いて，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，$Li_x(Ni_{0.35}Mn_{0.30}Co_{0.35})O_2$ の組成式で x = 0.09 まで充電した．充電終了後直ちにアルゴン雰囲気でセルを解体し，正極を取り出して気密試料台にセットし，X 線回折計を用いて 50 時間までの各緩和時間において 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 相共存を仮定して Rietveld 解析を行った．

### 3．結果および考察

Fig. 1 に $Li_xNi_{0.35}Mn_{0.30}Co_{0.35}O_2$ を x = 0.09 までリチウム脱離した後，50 時間まで緩和した試料の 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，19.0°付近のピークは H2 相のピークで，19.7°付近のピークは H3 相のピークである．H3 相のピークは大きな変化が見られなかったが，H2 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．充電終了後 10 時間までは H2 相から H3 相へ変化し，その後，H2-H3 の相変化はほぼ平衡になると考えられる．以前の $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ の緩和解析の結果と比較して議論する予定である．

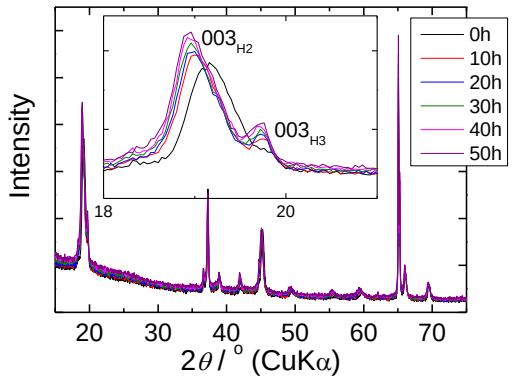



Fig. 1 X-ray diffraction of $Li_{0.09}Ni_{0.35}Mn_{0.30}Co_{0.35}O_2$ obtained after various relaxation times.

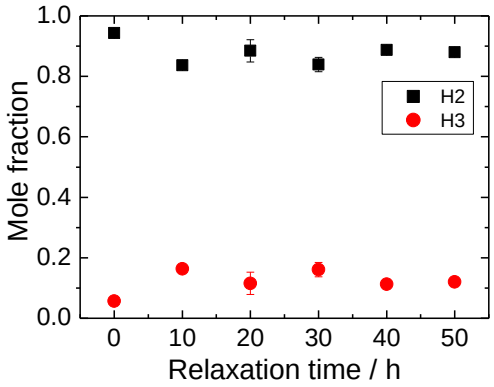



Fig. 2 Obtained mole fraction change of $Li_{0.09}Ni_{0.35}Mn_{0.30}Co_{0.35}O_2$ during the relaxation time.

(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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I25

## $LiFePO_4$・$Li_4Ti_5O_{12}$ 二相反応系電極を用いたフルセルにおける不可逆反応の解析

○表勇毅[1]，片山真祥[2]，稲田康宏[1]，折笠有基[1]（立命大院生命[1]，立命大 SR センター[2]）

Analysis of Irreversible Reaction in $LiFePO_4$・$Li_4Ti_5O_{12}$ Full-Cell with Two-Phase Reaction

Yuki Omote[1], Misaki Katayama[2], Yasuhiro Inada[1], Yuki Orikasa[1] (Ritsumeikan Univ.,[1] Ritsumeikan Univ. SR Center [2])

### 1．目的

研究段階において、リチウムイオン電池の電極評価の多くが、十分なキャリアーイオンの供給を可能とする、リチウム金属を負極に使用したハーフセルの構成がとられる。これに対し、実用化されるリチウムイオン電池にリチウム金属は含まれておらず、正極の容量に負極の容量をほぼ同一に合わせたフルセルの構成がとられる。フルセルでは、正極から供給される限られたリチウムイオンのみがキャリアーイオンとして利用され、実際の充放電容量を規制する。異なる構成をとるハーフセルとフルセルでは劣化の進行に違いが生じる報告がある[1,2]。実用化に際して、フルセルで発生する特有の問題点を把握し、電池性能を最大限向上することが重要である。本研究では、特異な例として、ほぼ全ての組成領域で二相反応を示す、リン酸鉄リチウム($LiFePO_4$)正極活物質とチタン酸リチウム($Li_4Ti_5O_{12}$)負極活物質を用いた、フルセルの不可逆な充放電反応を観測した。電気化学測定に加えて、価数変化の観測することのできる X 線吸収微細構造(XAFS)から充放電状態を解析し、フルセル特有の反応メカニズムを解明することを目的とした。

### 2．実験

$LiFePO_4$ 正極と $Li_4Ti_5O_{12}$ 負極のいずれも、電極活物質とアセチレンブラックとポリフッ化ビニリデン(PVDF)を重量比 8 : 1 : 1 となるよう調製し、アルミニウム箔集電体に約 20 μm の厚みで塗工した。1 M の $LiPF_6$ (EC : EMC = 3 : 7 v/v%)の電解液を使用し、負極の容量を 10%程度過剰にしたコイン型セルを作製した。二極式のハーフセルおよびフルセルでの充放電測定の比較を行うことに加えて、参照極として、リチウム金属を追加した三極式フルセルを使用し、正極と負極の電位変化を観測した。さらに、立命館大学 SR センターの BL-3 で、$LiFePO_4$ 正極活物質中の Fe と $Li_4Ti_5O_{12}$ 負極活物質中の Ti の価数変化を XAFS 測定で観測した。

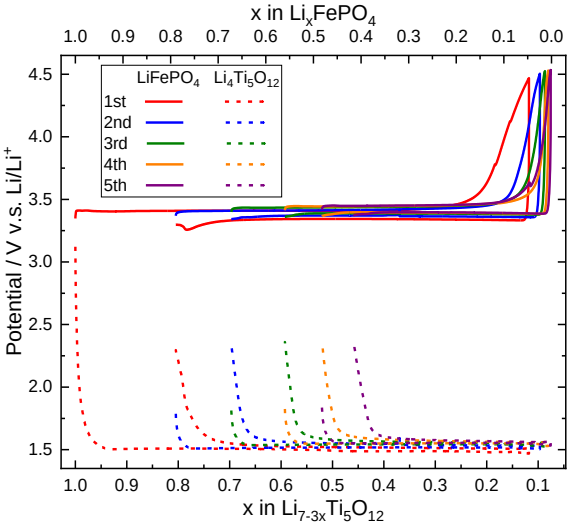



**Fig. 1** Charge-discharge profile of $LiFePO_4$・$Li_4Ti_5O_{12}$ three-electrode cell at 0.1 C. X-axis is described as the composition of $LiFePO_4$ and $Li_4Ti_5O_{12}$. Y-axis is potential of each electrode.

### 3．結果および考察

ハーフセルの 0.1 C での定電流充放電測定において、$LiFePO_4$ 正極は 155 mA h $g^{-1}$、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 負極は 150 mA h $g^{-1}$ 程度の容量で可逆的に充放電反応を進行させた。しかし、「我々の実験においては」、$LiFePO_4$・$Li_4Ti_5O_{12}$ フルセル構成時には、サイクルを重ねるごとに容量低下を起こし、不可逆な反応を観測した。正極と負極の電位変化を追跡するために、三極式フルセルを構成した結果、放電途中に $Li_4Ti_5O_{12}$ 負極の電位が上昇し、カットオフ電圧に到達していることが判明した(Fig.1)。これは、充電時に負極側生じる副反応により、$LiFePO_4$ 電極と $Li_4Ti_5O_{12}$ 電極の充電状態に違いが生じていると推定される。$LiFePO_4$ 正極の Fe *K*-edge および $Li_4Ti_5O_{12}$ 負極の Ti *K*-edge XAFS スペクトルより、電極の充電状態を解析した。正極活物質換算で電気化学的に調整した $Li_xFePO_4$ (x = 0, 0.3 0.07)の充電時と放電時の同じ化学組成状態を正極と負極でそれぞれ比較した。$LiFePO_4$ 電極では、1 サイクル充放電後でも、満放電状態に達しておらず、三極式セルでの結果に一致した。充電末期では、$Li_4Ti_5O_{12}$ 負極のピークシフトがほとんど観測されず、リチウムイオンの挿入反応が進行していないことが示された。したがって、フルセルの充電末期に、$Li_4Ti_5O_{12}$ 負極側で副反応が生じ、電極容量がずれることにより、不可逆容量が発生していることが示された。

1) E. Bjorklund, D. Brandell, M. Hahlin, K. Edstrom, R. Younesi, *J. Electrochem. Soc.* , **164** A3054-A3059 (2017).
2) J.H. Kim, N.P.W. Pieczonka, Z.C. Li, Y. Wu, S. Harris, B.R. Powell, *Electrochim. Acta.*, **90** 556-562 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I26

## *in situ* 赤外分光法によるプルシャンブルー類似体の酸化反応観察

○丹羽秀治[1], 守屋利昭[1], 守友浩[1]（筑波大[1]）

Analysis of oxidation reaction of Prussian blue analogues by in situ IR measurements

○Hideharu Niwa,[1] Toshiaki Moriya,[1] and Yutaka Moritomo[1] (Univ. Tsukuba[1])

### １．目的

プルシャンブルー類似体(PBA)は遷移金属がシアノ基で架橋された三次元的な構造をもつ配位高分子錯体で、アルカリ金属を可逆的にインターカレーションできるため、二次電池正極材料として期待されている。X 線吸収分光法は、二次電池材料の酸化還元プロセス、特に、酸化還元サイトの同定に対する強力な実験手法である[1]。本研究では、より簡便な赤外吸収分光法で PBA の酸化還元サイトの価数変化の情報を取り出せるか検証する。PBA の CN 伸縮モードは、$[Fe(CN)_6]^{4-}$では 2065 $cm^{-1}$ から 2135 $cm^{-1}$ の領域に、$[Fe(CN)^6]_{3-}$では 2145 $cm^{-1}$ から 2205 $cm^{-1}$ の領域に出現することが知られている[2,3]。

### ２．実験

膜厚約 1μm の電極 $Na_xCo[Fe(CN)_6]_{0.90}$ (NCF90)、$Na_xMn[Fe(CN)_6]_{0.83}$ (NMF83)、$Na_xCo[Fe(CN)_6]_{0.71}$ (NCF71)を、電解析出法により ITO 付カバーガラス上に合成した。厚さ 25μm のセパレーターに 1M $NaClO_4$/炭酸プロピレン電解液を含浸させ、正極(NCF90 又は NMF83)と負極(NCF71)で挟んだ構造の *in situ* セルを作成した。正極の面積（0.04 $cm^2$）に対して負極の面積（2.13 $cm^2$）を大きくし、NCF71 を電位定点とみなした。ポテンショスタット(Bio-logic VSP()で正極を充電(酸化)させながら、JASCO FT/IR-660 Plus、IRT3000 を用いて透過法配置で *in situ* FT-IR 測定を行った。

### ３．結果および考察

図 1(a)に Na 濃度 $x$ を連続的に変化させて取得した NCF90 の *in situ* IR スペクトルを示す。Na 組成 $x$ が $0 < x < 0.6$ の領域(図 1(b)の高電位プラトー)では、$[Fe(CN)_6]^{4-}$の領域と$[Fe(CN)_6]^{3-}$の領域の両方に CN 伸縮振動モードが観測された。Na 濃度($x$)の減少に伴い、$[Fe(CN)_6]^{3-}$の領域のモードの強度が増大した。これにより、高電位プラトーの酸化還元サイトは Fe と同定された。他方、Na 組成 $x$ が $0.6 < x < 1.6$ の領域(図 1(b)の低電位プラトー)では、$[Fe(CN)_6]^{4-}$の領域のみ CN 伸縮振動モードが観測された。Na 濃度($x$)の減少に伴い、モードの振動数が増加した。これにより、低電位プラトーの酸化還元サイトは Co と同定された。講演では、NMF83 の酸化還元サイトの同定を行い、$[Fe(CN)_6]^{3-}$と$[Fe(CN)_6]^{4-}$の CN 伸縮振動の位置が異なるという経験則を用いて、価数情報の議論を行う。

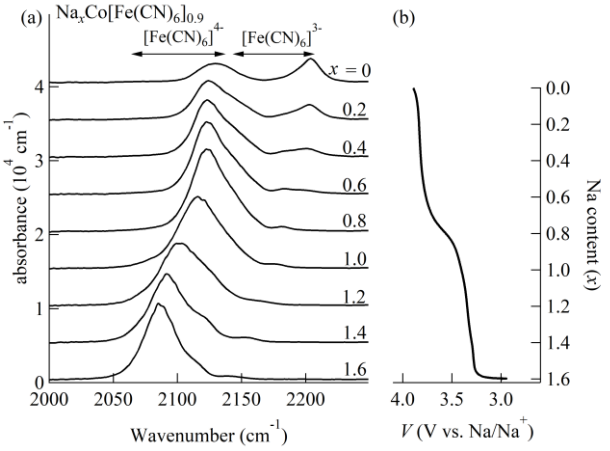



**Fig. 1.** (a) *In situ* infrared absorption spectra of of $Na_xCo[Fe(CN)_6]_{0.9}$ (b) Corresponding charge curve as a function of $x$ at 1.1 C

(1) M. Takachi *et al*., *Jpn. J. Appl. Phys*. **52**, 090202 (2013).
(2) E. Reguera *et al*., *Hyperfine. Interact*. **53**, 391 (1990).
(3) S. Goberna-Ferrón, *et al*., ACS Catal. **4**, 1637 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション8（一般講演）

2020年3月17日(火) 16:30 ～ 17:30 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [1I27(一般講演)] 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（５）

○山木 孝博[1]、岡崎 健一[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）

16:30 ～ 16:45

## [1I28(一般講演)] 高温保管した Ni系リチウムイオン二次電池の微分容量解析

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

16:45 ～ 17:00

## [1I29(一般講演)] リチウム二次電池の正極電位決定反応

○神崎 愷[1]、國仙 久雄[1]、鈴木 憲子[2]、佐藤 生男[3] （1. 東京学芸大学、2. 昭和薬科大学、3. 神奈川工科大学）

17:00 ～ 17:15

## [1I30(一般講演)] スピンコート法により作製した $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$薄膜電極の界面反応解析

○王 文聡[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京大・院工、2. 京大・地環堂、3. 京大・産官学）

17:15 ～ 17:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1I27

## 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（５）

○山木孝博，岡崎健一，安部武志（京大）

Evaluation of charge/discharge behavior of high potential cathode of Li-ion cell by Ultra High Precision Charge and Discharge System (5)

Takahiro Yamaki, Ken-ichi Okazaki, and Takeshi Abe (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: $LiNi_xMn_{2-x}O_4$)正極の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]。本報告では、Ni 組成と熱処理の有無による上述の充放電挙動の違いを比較・解析する。

### ２．実験

市販の LNMO (x = 0.45, 0.5) (as-made)、およびこれらを大気中 600℃で 5 時間熱処理したもの(annealed)を活物質として正極を調製した。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 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$/EC3EMC7 を用いた。精密充放電装置により、1/20C の充放電サイクル試験を行った。動作電圧範囲は、3.0 V – 4.9 V またはレドックス反応を制限した範囲（条件Ⅰ：$Mn^{3+}/Mn^{4+}$と $Ni^{2+}/Ni^{3+}$、条件Ⅱ： $Ni^{3+}/Ni^{4+}$）とした。測定値の取得は 1 秒毎とした。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に 3.0 V – 4.9 V での充電曲線を示す。Ni 組成が高いほど、または熱処理することにより、約 4.6 V 以下の Mn レドックスの容量が減少し、Ni レドックスの容量が増加した。電圧条件Ⅰにおけるクーロン効率(CE)のサイクル推移（積算充放電容量：ΣQ [2-4]）を Fig. 2 に示す。Ni 組成が高く、また熱処理を行った場合、CE の低下が抑制された。CE の低下は Mn の反応を含む充放電サイクルで顕著に観測され [3,4]、Mn の容量が小さいほど低下は抑制される傾向を示した。次に、電圧条件Ⅱにおける CE のサイクル推移を Fig. 3 に示す。ΣQ = 2 Ah $g^{-1}$ 付近では x = 0.45 を用いたセルが高い CE を示した。また、CE = 99%程度で安定にサイクルする状態へは、熱処理していない活物質を用いたセルが早く到達した。当日は、dQ/dV による分極量のサイクル推移の解析結果も併せて報告する。

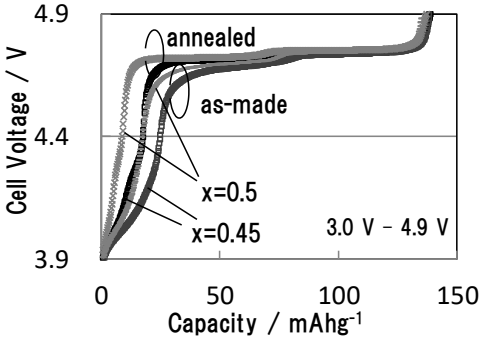



Fig. 1 Charge curves of LNMO half cells in the voltage range from 3.0 to 4.9 V.

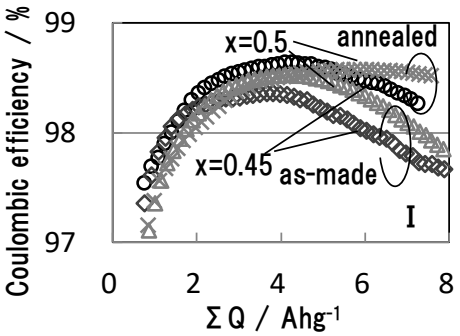



Fig. 2 Transition of coulombic efficiency of LNMO half cells depending on integrated capacity in the voltage range of (I) containing of $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ and $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ redox.

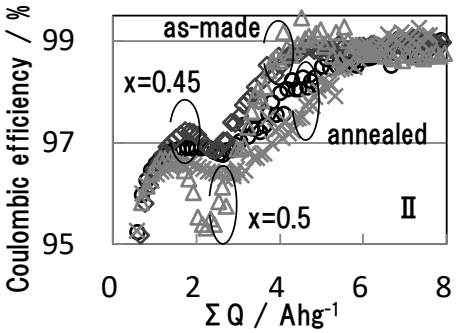



Fig. 3 Transition of coulombic efficiency of LNMO half cells depending on integrated capacity in the voltage range of (II) containing of $Ni^{3+}/Ni^{4+}$ redox.

(1) T. Yamaki, and Y. Ukyo, *J. Power Sources* **433**, 126677 (2019).
(2) 山木他、第 59 回電池討論会講演要旨集 3D03 (2018).
(3) 山木他、電気化学会第 86 回大会講演要旨集 1N04 (2019).
(4) 山木他、2019 年電気化学秋季大会講演要旨集 1I05 (2019).

謝辞　本研究は NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)」において実施されたものである

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I28

## 高温保管したNi系リチウムイオン二次電池の微分容量解析

○藤田耕輔[1], 杜雅婷[1], 白仁田沙代子[1], 曽根理嗣[2], 細野英司[3], 朝倉大輔[3], 松田弘文[3], 梅田実[1*]

（長岡技術科学大学[1], 宇宙航空研究開発機構[2], 産業技術総合研究所[3]）

Differential capacity analysis of Ni-based lithium ion cell stored at high temperature
Kosuke Fujita[1], Yating Du[1], Sayoko Shironita[1], Yoshitsugu Sone[2], Eiji Hosono[3], Daisuke Asakura[3], Hirofumi Matsuda[3], Minoru Umeda[1]
(Nagaoka University of Technology[1], Japan Aerospace Exploration Agency[2], National Institute of Advanced Industrial Science and Technology[3])

**1．目的**　当研究グループでは，微分容量(d*Q*/d*V*-*V*)曲線を用いてNi系リチウムイオン二次電池の性能劣化メカニズムの検討を行ってきている．これまで，Ni 系リチウムイオン二次電池は高温環境下での保管によって電池容量が低下することを確認している[1)]．しかし，そのメカニズムについては明確にはわかっていない．そこで，本研究では Ni 系リチウムイオン二次電池を高温環境下で保管し，その際に起こる容量低下の要因を微分容量解析および電気化学インピーダンス測定を用いて検討することを目的とした．

**2．実験**　本実験では市販品 18650 型リチウムイオン二次電池の正極活物質に $LiNiO_2$，負極材料にグラファイトを用いたものを使用した．この電池を CC/CV 方式で充電電流 909 mA，上限電圧 4.2 V まで充電を行い，CC 方式で放電電流 606 mA，下限電圧 2.5 V まで放電を行った．同条件で充放電を計 2 サイクル行い，コンディショニングとした．コンディショニング後の電池に対し，室温にて d*Q*/d*V*-*V* 測定を行った[2)]．d*Q*/d*V*-*V* 測定は，充電は CC 方式，充電レート 0.05 C，上限電圧 4.5 V とし，放電は放電レート 0.05 C，下限電圧 2.5 V とした．その後 CC/CV 方式で充電電流 909 mA，上限電圧 4.2 V まで充電し，電池を満充電状態に調整して電気化学インピーダンス測定を行った．インピーダンス測定後，満充電状態の電池を 80°C で 2 日間保管した．保管後，室温に戻し，0.2 C で下限電圧 2.5 V まで CC 放電し再び d*Q*/d*V*-*V* 測定を行った．同様に電気化学インピーダンス測定後，80℃保管を追加で 4 日(計 6 日)，20 日(計 26 日)行い，それぞれについて室温で d*Q*/d*V*-*V* 測定を行った．

**3．結果および考察**　高温保管を行った電池の保管時間による d*Q*/d*V*-*V* 曲線の比較を，Fig. 1 に示す．それぞれのピークを先行研究[3), 4)]より，正極材料由来の C, D, E, F ピーク，負極材料由来の a, b, c, d ピークにそれぞれ帰属した．80°C 保管を行った電池は，保管日数の増加に伴いピーク D’ に顕著な変化がみられた．D’は帰属結果より，充電中の正極の Hexagonal 2, Monoclinic への移行時のリチウムイオンの脱離挿入に由来する．また，ピーク a,ピーク C にも変化がみられた．a は充電中の負極の Dilute stage 1 から stage 4 への移行，C は放電中の正極の Hexagonal 3, Hexagonal 2 への移行時のリチウムイオンの脱離挿入に由来する．以上より，高温保管による容量低下は充放電時の正極および負極の相変化機構に異常が生じたことに由来する可能性が考えられる．また，インピーダンス測定の結果，正極抵抗が保管日数の増加に伴い上昇することがわかる．

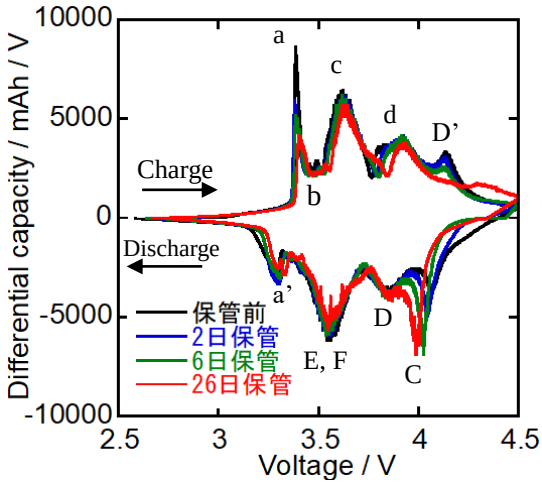



Fig. 1 d*Q*/d*V*-*V* curves of 0, 2, 6, 26 days stored (80°C) (Measured at 25°C).

【謝辞】
本研究は，経済産業省「革新的エネルギー技術国際共同研究開発事業」の支援を受けて実施しました．関係各位に深く感謝します．

(1)S. Taniguchi, S. Shironita, K. Konakawa, O. S. Mendoza-Hernandez, Y. Sone, M. Umeda, *J. Power Sources*, **416**, 148-154 (2019).
(2)S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, *J. Power Sources*, **160**, 1349-1354 (2002).
(3)W. Li, J. N. Reimers, J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **67**, 123-130 (1993).
(4)M. Umeda, K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida, J. R. Selman, *Electrochim. Acta*, **47**, 885-890 (2001).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I29　リチウム二次電池の正極電位決定反応

## Cathode Potential Determining Reaction of Lithium Rechargeable Batteries

（東京学芸大学[1]）○神崎　愷、國仙 久雄、（愛媛県立伊予農業高校[2]）松田　栄二、
（昭和薬科大学[3]）鈴木　憲子、（神奈川工科大学[4]）佐藤生男、
Yasushi KANZAKI[1], Hisao KOKUSEN1, Eiji MATSUDA[2], Ikuo SATOH[3], and Noriko SUZUKI[4]
[1] *Department of Chemistry, Tokyo Gakugei University*
[2] *Ehime Prefectural Iyo-Agricultural High School*
[3] *Department of Pharmaceutical Sciences, Showa Pharmaceutical University*
[4] *Department of Applied Chemistry, Kanagawa Institute of Technology*

【緒　言】　リチウム二次電池正極電位決定反応に関して化学量論的検討は殆どされていない。演者らはリチウム二次電池の正極材料として有望な λ-$MnO_2$ の正極電位決定反応が遷移金属イオンの酸化還元ではあり得ないことを明らかにした[1]。本研究では、まず正極材料の $Li^+$ 脱離反応が、酸化・還元反応とイオン交換反応のどちらで起こるかの実験的検討を行い、正極の電位決定反応の考察を行った。(1), (1') が酸化・還元、(2), (2') がイオン交換を示す。下線は固体物質状を示す。

$2LiMn_2O_4 + 4H^+ \rightarrow 2Li^+ + Mn^{2+} + 3MnO_2$ (λ-$MnO_2$) + $2H_2O$　　$(Li^+/Mn^{2+})=(H^+/Li^{2+})=2.00$　・・・ (1)

$LiMn_2O_4 + H^+ \rightarrow Li^+ + HMn_2O_4$　　$[Mn^{2+}]=0$　　$(H^+/Li^+)=1.00$　・・・ (2)

$\underline{2LiMn_2O_4} + 4H^+ \rightarrow 2Li^+ + Mn^{2+} + \underline{3MnO_2}$ (λ-$MnO_2$) + $2H_2O$　　$2LiMn_2O_4/3MnO_2=1.387$　・・ (1')

$\underline{LiMn_2O_4} + H^+ \rightarrow Li^+ + HMn_2O_4$ (MnOOH)　　$LiMn_2O_4/HMn_2O_4=1.034$　・・・ (2')

これらは水溶液固有で特定の酸化・還元反応を含まない有機溶媒系リチウム電池では観察できない。

【実　験】　$LiMn_2O_4$（合成品、市販品）を正極材料として用いた。酸化・還元反応の相手として水溶液系の $O_2/H_2O$ および $MnO_4^-/MnO_2$ 系を用いた。

【結果および考察】　本研究における実験結果から、$LiMn_2O_4$/λ-$MnO_2$ 系では大部分が(1) の酸化・還元反応で起こり、イオン交換反応は殆ど認められなかった。一方、$LiCoO_2$ および $LiNiO_2$ では、約半分が酸化還元、残りの半分がイオン交換反応で起こっているとの結果が得られた。

以上をまとめると、$LiMn_2O_4$/λ-$MnO_2$ 系では、(1) の酸化・還元反応がほぼ 100 % で、かつ $Li^+$の脱離/挿入反応において pH に依存しない電位決定反応（酸化・還元）が存在する[1]（Fig.1、X）ことを支持する結果が得られた。また下の模式図（Fig.2；全てイオン交換反応と想定：$\Delta H$=0）は間違いで、この電池に「イオン」という名称を与えるのは適切でないことを示唆した。

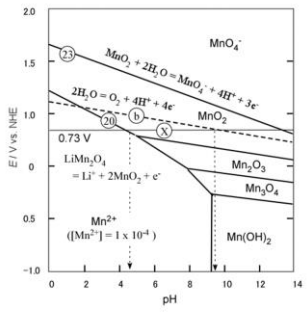



Fig.1 Potential-pH diagram of $LiMn_2O_4$/λ-$MnO_2$

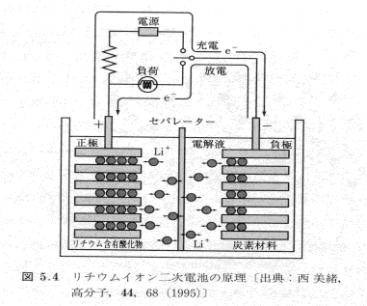



図 5.4　リチウムイオン二次電池の原理〔出典：西 美緒, 高分子, 44, 68 (1995)〕

Fig.2 Schematic figure of lithium rechargeable battery.

以上をまとめると、$LiMn_2O_4$/λ-$MnO_2$ 系リチウム二次電池の正極電位決定反応は、Li(I)/Li(0)または、固相の Fermi Level の空孔のような pH 依存のない系の関与を示唆する結果が得られた。

(1)　Y. Kanzaki, A. Taniguchi, M. Abe, *J. Electrochem. Soc.,* **138**, 333 (1991).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1I30

## スピンコート法により作製した $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 薄膜電極の界面反応解析

○王　文聡[1]，近藤　靖幸[2]，横山　悠子[3]，宮原　雄人[1]，宮崎　晃平[1,2]，安部　武志[1,2]（京大・院工[1]，京大・地環堂[2]，京大・産官学[3]）

Degradation mechanism analysis at interface of $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ thin film electrode prepared by spin coating technique

Wencong Wang[1], Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[3], Yuto Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1,2] and Takeshi Abe[1,2]
(Graduate School of Engineering, Kyoto University[1], Hall of Global Environmental Research, Kyoto University[2], Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University[3])

### １．目的

近年リチウムイオン二次電池が民生機器用のみならず，大型エネルギー貯蔵システム用途での使用も検討され，高エネルギー密度化が求められている．その中で高容量な正極材料が検討されており，Ni 量が高く，市販されている $LiCoO_2$ と同じ層状構造を持ち，高いエネルギー密度を有する $LiNi_xCo_yMn_zO_2$（$x \geq 0.6$, $x+y+z=1$）が有望な正極材料として注目されている．しかしながら，充放電中に伴う熱安定性の低下や電極の構造変化による容量劣化などの問題が特にハイニッケル系の材料で顕著である．本研究ではスピンコート法およびゾル-ゲル法により作製した $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$（NCM622）モデル薄膜電極を用い，電極/電解液界面での構造変化に注目し，界面反応機構の解析を試みた．さらに原子層堆積法（ALD）を用いて薄膜電極の表面を $TiO_2$ 層で被覆し，被覆による劣化抑制効果についても検討した[1), 2)]．

### ２．実験

電気化学測定には三電極式セルを用いた．ゾル-ゲル法により作製した NCM622 薄膜電極あるいは ALD 法により $TiO_2$ 被覆した NCM622（NCM622-$TiO_2$）薄膜電極を作用電極とし，リチウム金属を対極および参照極とし，1 mol $dm^{-3}$ $LiClO_4$ / 炭酸エチレン（EC）：炭酸ジエチル（DEC）(1:1 vol.) 中で，電位範囲を 2.8 V ~ 4.3 V (vs. $Li/Li^+$)として定電流充放電測定およびサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行った．薄膜電極の結晶構造を X 線回析（XRD）により評価した．薄膜電極全体の化学組成は誘導結合プラズマ発光分光法（ICP）により同定した．さらに X 線光電子分光法（XPS）により薄膜表面での組成変化および膜の深さ方向の組成を解析した．

### ３．結果および考察

作製した NCM622 薄膜を希硝酸に溶解させ，ICP により得た薄膜の平均組成を Table 1 に示す．作製した薄膜中には仕込みの化学量論比とほぼ同様の量論比で各元素が存在していることを確認した．また，$Ar^+$ガンを用いて薄膜電極を表面からエッチングすることで，深さ方向の原子組成を XPS により測定した結果を Fig. 1 に示す．薄膜表面のごく浅い領域では，ICP 測定の結果よりも Ni の比率が低い相が存在することが分かった．また，XRD 測定の結果からバルク粉末材料と相似のパターンが得られ，薄膜は NCM622 結晶構造を有することを確認した．Pristine および ALD 法での $TiO_2$ 被覆後の NCM622 薄膜電極の CV 曲線を Fig. 2 に示す．Pristine の NCM622 の電極では，1 サイクル目においてリチウムイオンの挿入脱離に由来する可逆的な酸化還元ピークが見られたものの，2 サイクル目以後は酸化還元ピークが大きく減衰し，ピーク間に大きな分極も確認された．このことからバルク粉末材料を用いた場合と比較して，薄膜電極ではサイクル劣化がより急激であることが示唆された．それに対し，$TiO_2$ を被覆した電極では 2 サイクル目以降も酸化還元ピークの減衰が抑制され，薄膜電極においても $TiO_2$ 被覆によってサイクル劣化が抑制されたことが示唆された．当日は，NCM622 薄膜電極の反応機構について分光法等も用いて解析した結果を報告する．

Table 1. Results of the ICP analysis of the thin film NCM622.

| | Li | Ni | Co | Mn |
|---|---|---|---|---|
| Stoichiometric ratio | 1.00 | 0.60 | 0.20 | 0.20 |
| ICP result | 0.97 | 0.60 | 0.19 | 0.21 |

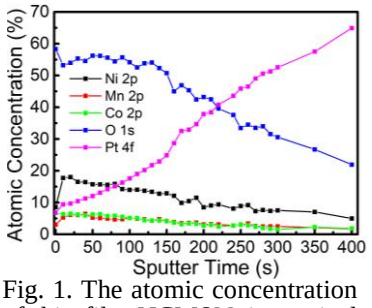



Fig. 1. The atomic concentration of thin film NCM622 in vertical direction from XPS equipped with Argon ion gun.

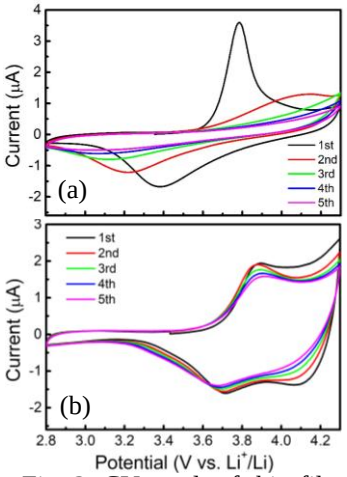



Fig. 2. CV result of thin film electrode in the three electrode cell under 0.1 mV/s. (a) NCM622 thin film; (b) NCM622-$TiO_2$ 40cycles.

1）Y. Chen, et. al., *J. Power Sources*, 256, 20-27, (2014).
2）Y. Mo, et. al., *J. Power Sources*, (*doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227439*, in press).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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）

2020年3月17日(火) 10:45 ～ 11:45 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

[1J01(一般講演)] Au系電極を用いたYSZセンサのVOC検知特性：スピンコーティング法による薄膜検知極の作製と特性評価

○上田 太郎[1]、大井手 延光[1]、鎌田 海[1]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学）

10:45 ～ 11:00

[1J02(一般講演)] h-BN補助電極を用いた起電力式水素センサの応答特性に及ぼす湿式ミリングの効果

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

11:00 ～ 11:15

[1J03(一般講演)] 混合伝導体を拡散層に用いた限界電流型酸素センサの酸素検知特性

○石原 達己[1]、松本 真都[1] （1. 九州大学）

11:15 ～ 11:30

[1J04(一般講演)] c軸配向アパタイト型ランタンシリケート固体電解質を用いた起電力式 $CO_2$センサ

馬 楠[1]、井手 慎吾[1,2]、末松 昂一[1]、○渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学、2. 三井金属鉱業（株））

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1J01

## Au 系電極を用いた YSZ センサの VOC 検知特性：スピンコーティング法による薄膜検知極の作製と特性評価

○上田 太郎、大井手 延光、鎌田 海、兵頭 健生、清水 康博（長崎大院工）

VOC-Sensing Properties of YSZ-Based Gas Sensors Attached with Au-Based Electrodes: Preparation of Sensing Electrodes by a Spin-Coating Method and Evaluation of the Sensing Properties

Taro Ueda, Nobumitsu Oide, Kai Kamada, Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu (Nagasaki Univ.)

### １．目的

揮発性有機化合物 (VOC) は建材や塗料，接着剤などに含まれており，人体に有害であることが知られている．また，生体ガス中にも極微量の VOC が含まれており，これらの濃度が健康状態によって変化することも報告されている．そのため，VOC を高感度に検知可能なセンサの研究が広く行われている．我々はこれまでに，イットリア安定化ジルコニア（YSZ，固体電解質）と $CeO_2$ 添加 Au 検知極とを組み合わせたガスセンサが高いトルエン応答を示すことを報告した [1,2]．これは $CeO_2$ の添加により電極が多孔質化したことで，トルエンが電極反応場である三相界面（ガス/YSZ/検知極）に拡散する過程での酸化分解量が減少し，より高濃度のトルエンが三相界面に到達したこと，この界面でのトルエンの電気化学的な酸化活性が $CeO_2$ 添加により向上した結果であることを報告している [1]．したがって，検知極を薄膜化することができれば，トルエン応答特性をさらに改善できると考えられる．本研究では，スピンコート法により Au と $CeO_2$ が比較的均一に混合した薄膜の検知極の作製を試みた．検知極の膜厚依存性や $CeO_2$ 添加の効果を明らかにしながら，トルエン応答特性のさらなる高性能化を図ることを目的とした．

### ２．実験

YSZ 基板の両面に電極を取りつけた 2 隔室型のセンサを作製した．検知極 (SE) はスピンコーティング法を用いて作製した．$HAuCl_4$ 水溶液 (0.1 M) に任意の量の $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ とポリビニルアルコールを溶解した前駆体溶液を YSZ 基板に滴下し，3000 rpm で回転させて溶液を薄く広げた後，300°C で熱処理した．この操作を 5–15 回ほど繰り返すことで厚膜化した．作製した SE を Au(*n*$CeO_2$)s*x*（*n*: Au に対する $CeO_2$ 添加量 (wt%), *x*: 積層回数）と表記する．その後，Pt ペーストを用いて対極 (CE) を取り付け，大気中 700°C で 2 時間熱処理することでセンサ (SE/YSZ/Pt) を作製した．作製したセンサのトルエン (50 ppm) に対する応答は，乾燥空気中，500°C で測定した．なお，空気中と空気希釈トルエン中での起電力差 ($E_{Air} - E_{Toluene}$) を応答値 ($\Delta E$) と定義した．

### ３．結果および考察

Au(*4*$CeO_2$)s*x* の断面 SEM 像を観察したところ，Au(*4*$CeO_2$)s*5* の膜厚は 30 nm と非常に薄く，膜厚はスピンコーティング回数の増加により増加した．また，$CeO_2$ の添加量を変化させてもスピンコーティング回数と膜厚の関係はほぼ同じことを別途確認できたので，30–100 nm の間で膜厚を制御できることがわかった．これら検知極の表面は，直径が 100–500 nm 程度の粒子が凝集し YSZ 表面を均一に覆っており，粒子界には孔が存在していたため，ガスは YSZ 表面に拡散可能な構造であることがわかった．また，Au あるいは $CeO_2$ のみの析出も観察されず，比較的均一に混合していると考えられる．

作製したセンサは，いずれも，ガスを空気からトルエンに切り替えると起電力が負の方向に大きくシフトした．$CeO_2$ 添加量が 4 wt% (*n*: 4) の場合は，トルエン応答は検知極膜厚の減少とともに増加した．その一方で，$CeO_2$ 添加量が最大の場合 (*n*: 16) は，膜厚の増加とともに応答値が増加し，Au(*16*$CeO_2$)s*15*/YSZ/Pt は最大のトルエン応答 (*ca*. 199 mV) を示した．

本センサのトルエン応答は三相界面におけるトルエンの電気化学的酸化反応と酸素の電気化学的還元反応が同時に進行して生じる混成電位により決定されると考えられる．ただし，一定量のトルエンは検知極中を拡散する際に $CeO_2$ 表面で酸化されて，三相界面に到達するトルエン濃度が減少する．そのため，Au(*4*$CeO_2$)s*x*/YSZ/Pt は膜厚の増加とともに応答値が減少したと考えられる．

ところで，$CeO_2$ はイオン導電性を示すため，Au に $CeO_2$ を添加することで電子と酸素イオンの混合導電体として機能する．したがって，トルエンの電気化学的酸化反応は検知極とガスの界面でも進行し，センサ応答値に影響を与える可能性がある．Au(*16*$CeO_2$)s*x*/YSZ/Pt の応答値が検知極の厚膜化により増加した理由は，この界面の量が増加したことが大きく寄与していると考えている．詳細は当日報告する．

（謝辞）本研究の一部は、JSPS 科研費 19K05005 の助成により実施した。

(1) T. Ueda, H. Abe, K. Kamada, S. R. Bishop, H. L. Tuller, T. Hyodo, Y. Shimizu, *Sens. Actuators B*, **252**, 268 (2017).
(2) T. Ueda, S. Ono, T. Suzuki, K. Kamada, T. Hyodo, Y. Shimizu, *Chem. Sens*, **35(A)**, 97 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1J02

## h-BN 補助電極を用いた起電力式水素センサの応答特性に及ぼす湿式ミリングの効果

○板垣　吉晃[1]、上田　裕司[1]、猿丸　英理[1]、青野　宏通[1]（愛媛大[1]）

Response characteristics of potentiometric hydrogen sensor using h-BN auxiliary electrode: effect of wet milling

Yoshiteru Itagaki,[1] Yuji Ueda,[1] Eri Sarumaru[1] and Hiromichi Aono[1] (Ehime Univ.[1])

### １．目的

本研究では、六方晶窒化ホウ素（h-BN）を補助電極として用いた起電力式センサによる水素の高感度検知を試みた。h-BN は黒鉛と類似構造を持ち、BN の 2 次元平面が層状に重なっている。BN 面内には B や N の欠損にともなう点欠陥が存在することが知られており、水素の吸着サイトとなり得ることが報告されている[1]。さらに、ミリングなどの機械エネルギーにより層間剥離が生じ、同時に表面の点欠陥数が増大することも報告されている[2]。そこで本研究では、h-BN の湿式ミリングによる h-BN の構造変化と水素へのセンサ応答の関係を明らかにすることを目的とした。

### ２．実験

8mol%$Y_2O_3$-$ZrO_2$(YSZ 東ソー製)をディスク状に成形した後、1450℃で焼成することにより YSZ 基板を得た。YSZ 基板の両面に検知極、参照極として Pt 電極(16 $mm^2$)をスパッタリングにより成膜した。六方晶窒化ホウ素(h-BN 高純度化学製 粒径 10μm)をエタノール中にて所定時間ボールミリングを施し、得られた h-BN 粉末に適量のエタノールを加えスラリー状とした後、検知極 Pt 電極上に塗布し、500 ℃にて焼成した。検知極側には窒素バランス 100ppm 水素ガスを流量 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

h-BN 粉末のミリング処理により顕著な表面積の増加が見られた。これは、主にミリングによって h-BN の BN 面での剥離が生じたためと考えられる。Fig. 1 は 350ºC で 10ppm $H_2$ に対するセンサ応答曲線を示している。Pt 電極を h-BN 粉末でコーティングすると、センサーの応答が増加し、h-BN 粉末の粉砕処理により応答がさらに増大した。センサ応答は、24 時間のミリングによって最大となり、さらに長時間のミリング処理を行うと低下した。したがって、センサ応答は表面積だけでなく他の要因にも関連していると推測される。 h-BN には B や N 原子が欠損した点欠陥が存在することが知られており、BN シート上の水素の化学吸着を促進することが報告されている。ボールミル処理は、BN 平面に沿った剥離により、h-BN 粉末の表面積を増加させ、同時に、BN 平面に存在する欠陥が表面に露出することにより、有効な水素吸着点が増加すると考えられる。ボールミルの 48 時間後、B-O 結合が FT-IR によって検出され、センサの応答が同時に減少した。これは、BN 面の $V_N$ 欠陥が酸素との結合により。水素吸着が阻害されたことを示唆している。したがって、水素に対するより高いセンサ応答を得るには、酸素などによる吸着点のブロッククキングを避けながら、BN の剥離を促進する必要があることが分かった。

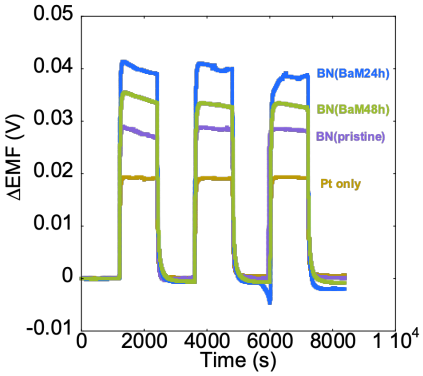



Fig. 1 Transient response curves to 100 ppm hydrogen of the sensors (350ºC).

[1] P. Wang, S. Orimo and H. Fujii, *Appl. Phys. A*, **78**, 1235-1239 (2004).
[2] Y. Lin, T. V. Williams, W. Cao, H. E. Elsayed-Ali and J. W. Connell, *J. Phys. Chem.*, **114**, 17434-17439 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J03

# 混合伝導体を拡散層に用いた限界電流型酸素センサの酸素検知特性

○石原達己[2],松本真都[1]

(九州大学大学院工学研究院[1]、九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（I[2]CNER[2])

Tatsumi Ishihara[1,2], Manato Matsumoto[1],
[1)] Faculty of Engineering, Department of Applied Chemistry, Kyusyu University, [2]International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (I[2]CNER), Kyushu University

## １．目的

限界電流型センサは酸素ポンプの直上にガスの拡散層を設けた構造を有するセンサで、細孔内のガス拡散が酸素濃度差に依存することを利用して、酸素の検知を行う。現在、限界電流型酸素センサは検知できる酸素濃度範囲が広いことから、燃焼制御用に広く用いられている。本研究では細孔を有さない限界電流型センサを開発できると、優れた感度とともに、ガス選択性も達成できると期待されることから、混合伝導体を拡散層に用いる限界電流センサについて検知特性の検討を行った。

## ２．実験

LSGM 前駆体粉末をペレット成型し、空気中で 1500℃で 6 時間焼結させ、厚さ 0.5mm になるように研磨してディスクを作成した。電極は $Pr_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ をアノード、カソードに塗布し、集電体として白金網を取り付け、1100℃で焼き付けた。限界電流を発生させるため、広い酸素分圧下で安定性が高いと報告されている $La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ のディスク(厚さ 0.5mm)を使用し、表面に酸素の解離と再接合を目的に $PrBaCo_2O_5$ をΦ5mm になるように塗布した。得られた混合伝導体は LSGM ディスク上に 1mm のスペーサーを用いて、ガラスペースト(AREMCO-SEAL 617)を用いて接着した。センサ特性はガス流通下で測定し、所定の電圧を印加し、流れる電流を測定した。

## ３．結果および考察

Fig.1 には作成した混合伝導体を拡層としたセンサ素子の 600℃での、ポンピング電流の酸素分圧依存性を示す。Fig.1 に示すように、ピンホールの無い混合伝導体を拡散層に用いても安定な限界電流を観測することが可能であった。拡散層に酸素の透過を示さない $Al_2O_3$ を用いると、限界電流は観測されなかったので、シール部の漏れによる拡散電流ではないことを確認している。そこで、本センサではポンピング室の酸素濃度と気相の酸素分圧差を駆動力にして、混合伝導体層を酸素が移動し、混合伝導体内の酸素移動が律速になった際に限界電流を発生すると考えた。LSGF は広い酸素分圧下でも割れることなく酸素を透過可能であることからクラック等を発生することなく安定に酸素を透過できた。酸素分圧とともに限界電流は増加することから、本センサのように非多孔質の混合伝導体を用いても、限界電流型センサになることが分かる。

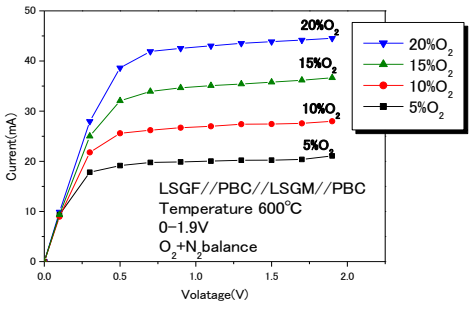



Fig.1 I-V characteristic of prepared LSGM limiting current type $O_2$ sensor at 600℃.

本センサの共存ガスの影響を検討したところ、H2 では限界電流は水素濃度とともに変化したが、細孔を有する従来型のセンサに比べると影響は少なく、CO, CH4 などでは共存ガスの影響を受けないことが分かった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1J04

## c 軸配向アパタイト型ランタンシリケート固体電解質を用いた起電力式 $CO_2$ センサ

馬　楠[1]，井手　慎吾[1,2]，末松　昂一[1]，○渡邉　賢[1]，島ノ江　憲剛[2]（九大院総理工[1]，三井金属鉱業[2]）

Potentiometric $CO_2$ sensor based on c-axis oriented apatite-typed lanthanum silicate.

Nan Ma,[1] Shingo Ide[1,2], Koichi Suematsu[1], Ken Watanabe[1], Kengo Shimanoe[1] (Kyushu Univ.,[1] Mitsui Mining & Smelting Co., LTD.[2])

### 1．目的

$CO_2$ モニタリングは，環境モニタリングに加え，室内空気室管理やバイオファクトリーなど幅広い分野で応用される．現状は、NDIR 式の $CO_2$ センサが普及しているが，更なる高感度化，選択性，長期安定性に加え，小型化が可能なセンサの開発が望まれている．固体電解質を用いた起電力式 $CO_2$ センサは，小型、安価かつ高感度なセンサとして注目されており、特に NASICON[1] に代表されるカチオンイオン伝導体を用いた $CO_2$ センサが報告されている．しかし、NASICON は、室温高湿度雰囲気での安定性が乏しく[2]，また長期安定性に問題がある．一方、YSZ などの酸化物イオン伝導体は，高い化学的安定性を有しているものの，その酸化物イオン導電率の制約のため，作動温度が高温に限られてしまい消費電力が高くなる課題を抱えている[3]．そこで，本研究では，300 °C 付近まで高い酸化物イオン導電率を示す c 軸配向 $La_{9.66}Si_{5.3}B_{0.7}O_{26.14}$ (LSBO) セラミックスに注目した[4,5]．起電力式 $CO_2$ センサでは，検知極に補助層としてアルカリ金属炭酸塩を使用するが，LSBO は Li との反応性が高く固体電解質として使用できない問題があった．そこで，Li との反応性を抑制するため, Y を La サイトに置換した LSBO（Y-LSBO）を固体電解質として使用した. 本発表では, Y-LSBO を用いた起電力式 $CO_2$ センサの開発を目的とし，Y-LSBO に適した検知極材料について検討した．

### 2．実験

c 軸 Y-LSBO 焼結体は、気相－固相反応法を用いて作製した[4]．得られた Y-LSBO 焼結体の両面にはバッファー層として Sm ドープ $CeO_2$ 薄膜をスパッタリング法により形成した[5]．検知極には，$Li_2CO_3$，$CeO_2$ 及び Au の複合体を用いた．また，比較のため $Li_2CO_3$ と Au のみの複合体も電極として使用した．参照極には，Pt 電極を使用した．得られたセンサ素子は，固体電解質を隔膜として二室に分け，検知極側に 400-4000 ppm の CO2 含有空気を流通させ，検知極，参照極間に生じる起電力を測定した．測定温度は，400-450 °C とした．

### 3．結果および考察

図 1 に $Li_2CO_3$-Au, $Li_2CO_3$-$CeO_2$-Au を検知極としたセンサ素子の 450 °C における $CO_2$ 濃度と起電力の関係を示す．いずれの場合も，$CO_2$ 濃度の対数に比例して起電力の増大が確認された. ネルンスト式を用いて反応電子数を算出すると，$Li_2CO_3$-Au 検知極では，反応電子数が 4.2 と理論値の 2 から大きくずれることがわかった．一方，$Li_2CO_3$-$CeO_2$-Au 検知極では，反応電子数は，2.2 と理論値とほぼ一致した．加えて，$Li_2CO_3$-$CeO_2$-Au 検知極における混合比によっても，その特性が大きく変化した. 酸化物イオン導電性固体電解質と Li イオン導電性検知極を使用したセンサにおいては、両イオン伝導体間に良好なイオンブリッジを形成する必要がある[3]．従って，酸化物イオン伝導体である $CeO_2$ の添加により，検知極内に $O^{2-}$ と $Li^+$ のイオンブリッジが形成され, センサ特性が向上したと推察される．

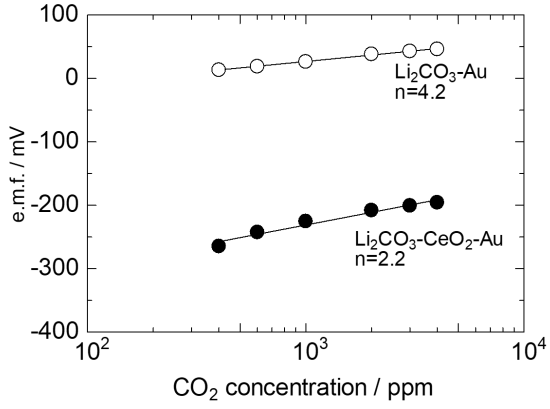



Fig. 1. $CO_2$ concentration dependence of EMF at 450 °C

(1) S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* **19**, 2033-2036 (1990).
(2) T. Kida, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, Sens. Actuators B.**75**, 179-187 (2001).
(3) N. Miura, Y. Yang, M. Sato, S. Yao, S. Nonaka, Y. Shimizu, N. Yamazoe, Sens. Actuators B.**24-25**, 260-265 (1995).
(4) S. Ide, H. Takahashi, I. Yashima, K. Suematsu, K. Watanabe, K. Shimanoe, *J. Phys. Chem. C* accepted (2020).
(5) K. Watanabe, S. Ide, T. Kumagai, T. Fujino, K. Suematsu, K. Shimanoe, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **127**, 1-4 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# セッション2（学生講演）

2020年3月17日(火) 13:00 〜 13:45 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

## [1J05(学生講演)] 単斜晶酸化タングステンによる $NO_2$の低温・低濃度検知

○坂尾 実希[1]、橋新 剛[1]、久保田 弘[1] （1. 熊本大学）

13:00 〜 13:15

## [1J06(学生講演)] $(La, Y)_2O_3/SnO_2$積層型センサの CO2応答に対する$(La, Y)_2O_3$層の表面被覆性改善の効果

○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）

13:15 〜 13:30

## [1J07(学生講演)] 薄膜ガスセンサの pn接合形成による粒界障壁効果

○奈良 康賢[1]、佐藤 宏[1]、坂口 知聡[1]、橋新 剛[1]、連川 貞弘[1]、久保田 弘[1] （1. 熊本大学）

13:30 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1J05

## 単斜晶酸化タングステンによる $NO_2$ の低温・低濃度検知

○坂尾　実希[1]，橋新　剛[2,3]，久保田　弘[3]（熊本大工[1]，熊本大院先端[2]，熊本大院パルス[3]）

Monoclinic $WO_3$ for low temperature and low concentration detection of $NO_2$
Miki Sakao [1] , Takeshi Hashishin [2,3] , Hiroshi Kubota [3]
(Eng., Kumamoto Univ.,[1] FAST, Kumamoto Univ.,[2] IPPS, Kumamoto Univ.[3])

### １．目的

二酸化窒素($NO_2$)は光化学スモッグや酸性雨の原因物質となる大気汚染物質であることから，規制・監視の対象となっている。ガスセンサに用いられる金属酸化物の中でも酸化タングステン($WO_3$)は，$NO_2$ に対して高感度である[2]ことが知られている。しかし，操作温度は一般的に 200 ℃以上[3]であるため，操作温度の低下が求められている。$WO_3$ の結晶構造はガス検知性能に大きく影響するが，室温付近でのガス検知の例は少ない。本研究では，六方晶酸化タングステン(h-$WO_3$)と単斜晶酸化タングステン(m-$WO_3$)の低温での $NO_2$ ガス検知特性を調査し，低濃度の $NO_2$ の低温検知可能なセンサの作製を目的とした。

### ２．実験

単斜晶酸化タングステン(m-$WO_3$)を得るために，70 ℃で，タングステン酸アンモニウムパラ 5 水和物[$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O$]の水溶液 8 mM に硝酸($HNO_3$)滴下し，pH1.5 に調整した。硝酸分解後に沈殿として生成したタングステン酸($H_2WO_4$)を濾過，洗浄を行った。$H_2WO_4$ を水に展開し，水懸濁液とし硝酸を用いて pH1.5 に調整し，水熱合成(180 ℃×24 h)を行った(A 法)。h-$WO_3$ を得るため，常温常圧下，[$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O$]の水溶液 8mM の pH を硝酸($HNO_3$)を用いて 1.5 に調整した。その後，先述と同様の条件で水熱合成を行った(B 法)。得られた生成物は，洗浄，乾燥を行った。その後得られた粉末の水懸濁液をセンサ用アルミナ基板の金電極部に滴下，乾燥，400 ℃で 3 時間の焼成によりセンサ素子とした。結晶相の同定には，X 線回折(XRD)を，形態観察には電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた。操作温度 50～200 ℃とし，0.3 ppm の $NO_2$ に対する温度依存性を求めた。また，センサ応答(S)は空気中での電気抵抗（$R_0$）に対する $NO_2$ 中での電気抵抗（$R_a$）の比，$S=R_g/R_a$ と定義した。

### ３．結果および考察

Fig. 1に得られた粉末のXRDパターンを示す。XRD測定により，pH1.5に調整し，水熱合成を行った場合に六方晶のピークのみが見られた。$H_2WO_4$懸濁液として調整し，水熱合成を行った場合は，単斜晶のピークが見られた。SEM観察の結果からh-$WO_3$は薄さ数十nm程度のワイヤが凝集し，ロッドが形成されていたことが分かった。m-$WO_3$は，板状の粒子が観察された。次に$NO_2$に対するセンシング特性調査を行った（本誌未掲載）。全ての操作温度において，m-$WO_3$の方がh-$WO_3$よりもセンサ応答が高かった。また，h-$WO_3$は操作温度50 ℃、m-$WO_3$は操作温度100 ℃において最大の応答を示した。0.3 ppmの$NO_2$に対してのセンサ応答は、m-$WO_3$は操作温度50 ℃において3585, h-$WO_3$は操作温度100 ℃において50であった。両者とも一般的な$WO_3$センサより最適動作温度が低下した。

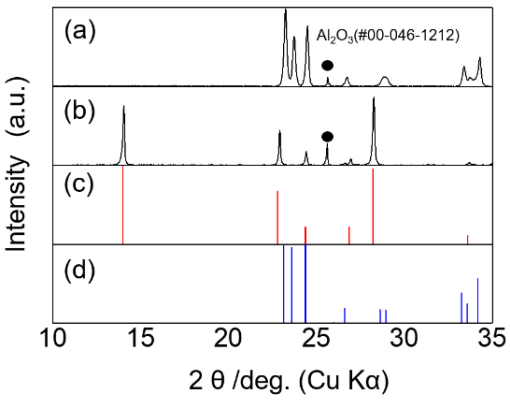



Fig. 1 XRD patterns of $WO_3$. (a) m-$WO_3$, (b) h-$WO_3$. The bar graphs are based on the PDF database of (c) Hexagonal $WO_3$ (#01-075-2187) and (d) Monoclinic $WO_3$ (#01-083-0950).

(1) 清山哲郎ほか 編，化学センサー，講談社サイエンティフィク (1991).
(2) Z. Meng, et al., *Journal of Materials Chemistry C* **3**, 1134 (2015).
(3) Yulong Wei, et al., *Journal of Alloys and Compounds* **640**, 517 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1J06

# $(La, Y)_2O_3/SnO_2$ 積層型センサの $CO_2$ 応答に対する $(La, Y)_2O_3$ 層の表面被覆性改善の効果

○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]）

Influences of surface coverage of a $(La, Y)_2O_3$ layer on $CO_2$ response in $(La,Y)_2O_3/SnO_2$ stacked devices.
Ken Ono,[1] Tatsuya Iwata,[2] Kazuhiro Takahashi,[1] and Kazuaki Sawada[1]
(Toyohashi Univ. of Tech.,[1] (Toyama Prefect. Univ.,[2])

## 1．目的

$CO_2$ センサは空調管理システムや植物工場の $CO_2$ 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 $CO_2$ 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 $CO_2$ 応答をもつ $La_2O_3$-$SnO_2$ 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 $La_2O_3/SnO_2$ 積層構造の $CO_2$ センサを提案している [3]。これまでに、$La_2O_3$ 層の吸着サイト密度が大きいと $CO_2$ 応答が向上することや [4]、増感層に $(La, Y)_2O_3$ を用い、スパッタリングによって密な膜を形成することで、積層構造センサにおいても湿潤雰囲気下で $CO_2$ 応答が得られることを確認している [5]。しかしながら、相対湿度(RH) 20 %の環境下で、4000 ppm の CO2 に対する抵抗変化は 10%以下と小さい。また、乾燥空気中における応答については、増感層をスパッタリングにより形成したデバイスでは MOD 材料のスピンコートにより形成したデバイスよりも応答が小さくなった。本研究では湿潤雰囲気下での応答向上を目指し、$CO_2$ 応答に対する $(La, Y)_2O_3$ の膜厚依存性を評価した。一方で、表面積増大による $CO_2$ 応答向上を期待し、 $(La, Y)_2O_3$ をスパッタリングした層の上に更に $(La, Y)_2O_3$ をスピンコートした 2 層構造のデバイスを作製し $CO_2$ 応答向上可能性を検討した。

## 2．実験

$SiO_2$/Si 基板上に Pt/Ti の櫛歯型電極を作製し、膜厚 100 nm の $SnO_2$ をスパッタリングにより形成した後、$La_2O_3$+$Y_2O_3$(=1:1at%, 豊島製作所)ターゲットを用いて 15 – 90 nm の範囲の $(La, Y)_2O_3$ をスパッタリングにより堆積した。その後リフトオフにより 110 × 110 $\mu m^2$ のセンシング領域をパターニングし、酸素雰囲気下、650°C で 10 分間熱処理した。また、15 nm の $(La, Y)_2O_3$ スパッタリング膜上に、さらに $La_2O_3$ および $Y_2O_3$ の MOD 前駆体材料(La-03 および Y-03, 高純度化学研究所)を体積比 1:1 で混合し、スピンコートにより塗布、焼成した 2 層構造の $(La, Y)_2O_3$ を有するデバイスも作製した。$CO_2$ 応答の評価は、前回の報告と同様 [5]、バックグラウンドガスに合成空気($N_2$:78 % + $O_2$:22 %)を用い、チャンバー内の湿度は湿度制御装置(AHCU-2, キッツマイクロフィルター)によって制御した。$CO_2$ 応答は、$CO_2$ 未導入の抵抗 $R_{air}$ と $CO_2$ を導入時の抵抗 $R_{CO2}$ から $R_{air}/R_{CO2}$ として評価した。なお、デバイスはホットプレートで 350°C に加熱し、0.5 V 印加時の抵抗値を測定した。

## 3．結果および考察

図 1 に膜厚ごとの乾燥空気下での 2000 ppm $CO_2$ および 20%RH での 4000 ppm $CO_2$ に対する $CO_2$ 応答の大きさを示す。乾燥空気下において、膜厚 15 nm で $CO_2$ 応答 1.49 であったが、90 nm においては、2.05 まで増加した。一方、湿度 20%においては、膜厚 15 nm に対し、1.05 なる応答が 90 nm では、1.16 となり、いずれの雰囲気においても、膜厚の増加に伴って $CO_2$ 応答が増加した。乾燥空気下においては、膜厚を大きくするとともに、粒径の増大などに起因して、吸着サイト密度が増加したことが考えられる。一方、湿潤雰囲気下においては、スパッタ膜においても、粒界を通して水分子が $SnO_2$ へ直接吸着しうる。したがって、膜厚を増加させるほど、$SnO_2$ 表面へ直接吸着する水分子が減少し、応答が向上したと考えられる。

次に、表 1 に $(La, Y)_2O_3$ として 15 nm のスパッタリング膜のみを有するデバイスと、2 層構造の $(La, Y)_2O_3$ を有するデバイスの $CO_2$ 応答を比較する。ただし、乾燥空気中での 2000 ppm $CO_2$ および、20%RH での 4000 ppm $CO_2$ 応答をともに示す。2 層構造のデバイスの $CO_2$ 応答は、乾燥空気および 20%RH において、それぞれスパッタリングのみのデバイスよりも大きくなった。これは、スパッタ膜に加えスピンコート層を形成することで、$SnO_2$ 表面への水吸着を抑制しつつ、吸着サイト密度を大きくすることができたため、応答が増加したと考える。ゆえに、本構造は、今後高湿度雰囲気下での応答向上に効果的な構造であるといえる。

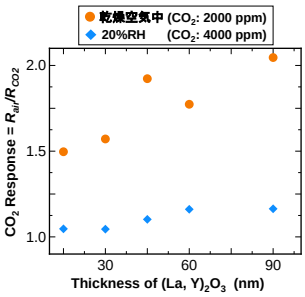



Figure 1. Dependence of $CO_2$ response on $(La, Y)_2O_3$ film thickness.

Table 1. Comparison of $CO_2$ response between sputtering and sputtering+ spin-coating devices.

| Method | Dry air ($CO_2$: 2000 ppm) | 20%RH ($CO_2$: 4000 ppm) |
|---|---|---|
| Sputtering | 1.50 | 1.05 |
| Sputtering + spin-coating | 2.78 | 1.07 |

(1) N. Mizuno, T. Yoshioka, K. Kato, M. Iwamoto, *Sens. Actuators B*, **13-14**, 473-475 (1993).
(2) D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park, K. H. Kim, *Sens. Actuators B,* **62**, 61-66 (2000).
(3) T. Iwata, K. Matsuda, K. Takahashi, K. Sawada, *Sensors*, **17**, 2156 (2017).
(4) K. Ono, T. Iwata, K. Matsuda, K, Takahashi, K. Sawada, *APCOT 2018*, 50 (2018).
(5) K. Ono, T. Iwata, K. Takahashi, K. Sawada, *Chemical Sensors*, **35**, Suppl. B, p. 16 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1J07

## 薄膜ガスセンサの pn 接合形成による粒界障壁効果

○奈良康賢[1]，佐藤宏[2]，坂口知聡[1]，橋新剛[3,4]，連川貞弘[3]，久保田弘[4]
（熊本大院自然[1]，熊本大工[2]，熊本大院先端[3]，熊本大院パルス[4]）

Potential barrier effect on grain boundary by pn junction in thin film gas sensors
Yasumasa Nara,[1] Hiroshi Sato,[2] Chisato Sakaguchi,[1] Takeshi Hashishin,[3,4] Sadahiro Tsurekawa,[3] and Hiroshi Kubota[4]
(GSST, Kumamoto Univ.,[1] Eng., Kumamoto Univ.,[2] FAST, Kumamoto Univ.,[3] IPPS, Kumamoto Univ.[3])

### １．目的

金属酸化物半導体は種々のガスに対して優れた応答を示し、長期安定性や応答回復時間に優れるなどガスセンサとして非常に適した材料である[1]。本研究では素材自体のセンサ性能を上げる試みとして pn 接合効果に着目した。一般に、pn 接合によって電子空乏層が拡がることが知られている。電子空乏層の形成により、負電荷吸着酸素量が増大し、センサ応答の増加につながる。一方、$SnO_2$ に CuO を担持した半導体センサが $H_2S$ に対して高感度で選択性に優れることが報告されている[2]。この CuO-$SnO_2$ センサ素子の優れた $H_2S$ 検知特性は、CuO(p 型)と $SnO_2$(n 型)間の pn 接合の形成に起因する強い電子的相互作用により発現する。本研究では、真空蒸着法を用いて作製した $SnO_2$ および CuO 薄膜における断面の電位障壁高さをケルビンプローブフォース顕微鏡(KFM)により計測し(本誌未掲載)、3 ppm $H_2S$ に対する応答特性を評価した。

### ２．実験

本実験では表面を熱酸化した Si ウエーハ基板($SiO_2$/Si)上に Sn 及び Cu の薄膜を真空蒸着法により成膜した。Sn 線(φ0.5 mm, 10 cm)、および Cu 粉末(粒径 100 μm, 0.16 g)を蒸着源として、約 $6.0\times10^{-3}$ Pa の真空下において電流値 59.5 A、通電時間 5 min で抵抗加熱型真空蒸着を行った。引き続き、$SiO_2$/Si 基板上に蒸着した Cu, Sn, Cu-Sn 薄膜にそれぞれ 600 ℃で 3 h の熱処理を施し、センサ素子とした。生成相の同定には X 線回折(XRD)を用いた。作製した素子を用いて、300 ℃, 250 ℃, 200 ℃, 150 ℃でそれぞれ 3 ppm $H_2S$ に対するセンサ応答を比較した。

### ３．結果および考察

図 1 に熱処理後の蒸着膜の XRD による相同定の結果を示す。素子の蒸着膜が酸化され、CuO, $SnO_2$ それぞれの存在が確認できる。$SnO_2$ の ICDD データでは 26.49 °で第一ピーク、33.74 °で第二ピークが確認できるが、蒸着膜ではピーク強度が逆転しており、(101)面(33.74 °)に配向していることが分かる。これは、基板である Si によって、エピタキシャル成長が起きていると考えられる。また、$SnO_2$ 膜が CuO 膜を覆っていることにより、$SnO_2$ のピークが CuO のピークより優位であると考えられる。

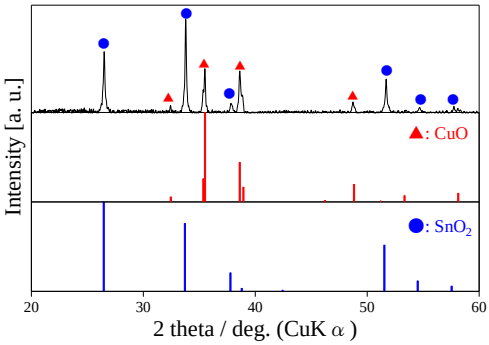



Fig. 1 XRD patterns of CuO-$SnO_2$. The bar graphs are based on the ICDD database of XRD patterns; CuO: 01-080-0076, $SnO_2$: 01-077-0542.

図 2 に 150～300 ℃の温度範囲における 3 ppm $H_2S$ に対するセンサ応答を示している。センサ応答 S を次式で定義した。

S = 空気中の抵抗(Ra)/被検ガス中の抵抗(Rg)

$SnO_2$ および CuO-$SnO_2$ 薄膜センサは 200 ℃において応答の差が最も大きく、その差は 2 倍である。$SnO_2$ 膜のみと比較して、どの温度域でも CuO 膜と組み合わせることで Ra が約一桁増加している(本誌未掲載)。これらより、p 型の CuO と n 型の $SnO_2$ との界面で pn 接合による空乏層の拡大が生じたことで Ra の増加、吸着酸素量の増加を引き起こし、センサ応答が増大したと考えられる。

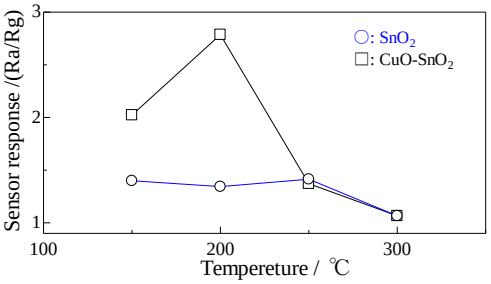



Fig. 2 Temperature dependence of sensor response to 3 ppm $H_2S$ of $SnO_2$ and CuO-$SnO_2$.

(1) Y. Jia, et al., *Nanoscale* **9**, 9811-9817 (2017).
(2) T. Maekawa, et al., *Chem. Lett.* **20**, 575-578 (1991).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# セッション3（一般講演）

2020年3月17日(火) 13:45 ～ 14:45 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

## [1J08(一般講演)] $MgFe_2O_4$系 COセンサにおける水蒸気の影響

○小畑 賢次[1]、松嶋 茂憲[1] （1. 北九州工業高等専門学校）

13:45 ～ 14:00

## [1J09(一般講演)] p-MgO/n-$MgFe_2O_4$接合界面での電位障壁高さ

○橋新 剛[1,3]、坂口 知聡[2]、奈良 康賢[2]、連川 貞弘[1]、松田 元秀[1]、久保田 弘[3] （1. 熊本大学大学院先端科学研究部、2. 熊本大学大学院自然科学教育部、3. 熊本大学大学院パルスパワー科学研究所）

14:00 ～ 14:15

## [1J10(一般講演)] 吸着燃焼式マイクロガスセンサ：触媒担体の組成が VOC検知特性に及ぼす効果

○兵頭 健生[1]、松浦 侑馬[1]、笹原 隆彦[2]、鎌田 海[1]、上田 太郎[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学、2. 矢崎エナジーシステム株式会社）

14:15 ～ 14:30

## [1J11(一般講演)] 二種類の NOx分析チップによる呼気中 NO測定法の検討

○浅沼 光吾[1]、沼田 佳大[1]、丸尾 容子[1] （1. 東北工業大学）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1J08

# $MgFe_2O_4$ 系 CO センサにおける水蒸気の影響

○小畑 賢次、松嶋 茂憲（北九州高専）

Influences of water vapor on $MgFe_2O_4$-based CO sensor

Kenji OBATA, Shigenori MATSUSHIMA (KOSEN, Kitakyushu College)

## １．緒言

$MgFe_2O_4$ は、これまで CO 酸化触媒 [1], $SO_2$ ガス吸収剤 [2] 等の機能性材料として用いられてきた。また、$MgFe_2O_4$ は n 型の半導体特性を示すことから、ガスセンサ材料としての応用も期待される [3]。最近、異種原子を添加した $MgFe_2O_4$ が注目され、$MgFe_2O_4$ への異種原子の添加効果が報告されている。その結果、Si, La, Al 等を添加すると、$MgFe_2O_4$ の結晶子成長が抑制されることで、高比表面積を有する $MgFe_2O_4$ 粒子が合成されている。その結果、CO ガスを検知できることが報告されている [4]。しかしながら、ガス検知特性は、乾燥雰囲気中で評価され、水蒸気の影響は調べられていない。そこで、本研究では、La を添加した $MgFe_2O_4$（$MgFe_{2-x}La_xO_4$）微粒子を用いて半導体式 CO ガスセンサを作製し、水蒸気の影響を調べたので報告する。

## ２．実験方法

$MgFe_{2-x}La_xO_4$ 粉末は、リンゴ酸錯体法により調製した。試料の前駆体水溶液は、硝酸マグネシウムと硝酸鉄をそれぞれ脱イオン水に溶解させ、金属イオンの総モル数と等量のリンゴ酸を加えて準備した。La 添加には硝酸ランタンを使用し、添加量は Fe に対して 2.5 ～ 50 mol% とした (x = 0.05 ～ 1.0)。前駆体水溶液を脱水，蒸発乾固した後、得られた前駆体粉体を空気中 800 ºC で 2 時間焼成することで酸化物を調製した。センサ素子は、Au 櫛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物層を積層することで作製した（**Fig. 1**）。さらに、センサ素子を空気中 600 ºC 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 $dm^3$ $min^{-1}$ で流通させながら 350 ～ 500 ºC で測定した。水蒸気は、ガス洗浄瓶中の精製水に合成通気を通過させることで準備した。センサのガス感度は，空気中($R_{air}$)及び被検ガス中($R_{gas}$)でのセンサ素子の抵抗変化率として定義した($\Delta R = (R_{gas} - R_{air}) / R_{air}$)。

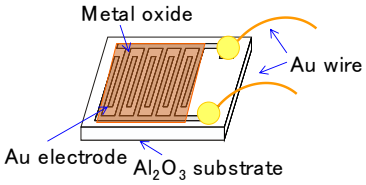



**Fig. 1** Schematic illustration of the CO sensor using $MgFe_2O_4$- based material.

## ３．結果および考察

各試料を用いて作製したセンサ素子（$MgFe_{2-x}La_xO_4$）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 7.5 mol% (x = 0.15) の La を添加すると、CO に対するガス感度 ($\Delta R_{CO}$) が大幅に向上することがわかった。**Fig. 2** には、測定温度 350 ºC で 相対湿度 (relative humidity: RH) 0, 20 及び 40 % 中における $MgFe_{1.85}La_{0.15}O_4$ の電気抵抗の CO 濃度依存性を示している。**Fig. 2** に示すように、$MgFe_{1.85}La_{0.15}O_4$ センサでは、湿度を導入すると、センサ素子の抵抗値が増大したが、湿度一定であれば、センサ素子の抵抗値は CO ガス濃度の対数に比例し、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。

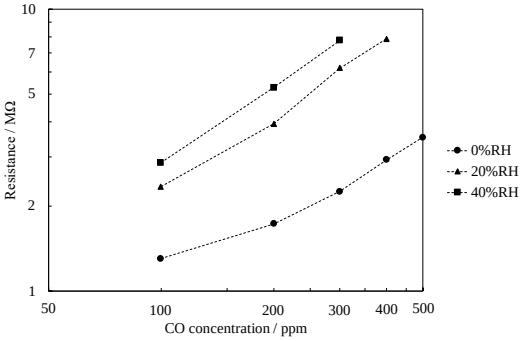



**Fig. 2** CO concentration dependence of the electrical resistance of the $MgFe_{1.85}La_{0.15}O_4$ sensor under 0, 20, and 40 %RH at 350 °C.

**(謝辞)**
本研究の一部は、JP19K05067 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] L. Zhao, X. Li, Q. Zhao, Z. Qu, D. Yuan, S. Liu, X. Hu, G. Chen, *J. Hazard. Mater.*, **184**, 704–709 (2010).
[3] H. Aono, H. Hirazawa, T. Naohara, T. Maehara, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2319-2324 (2008).
[4] K. Obata, S. Matsushima, *Proc. the 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies*, S06-32 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1J09

## p-MgO/n-$MgFe_2O_4$ 接合界面での電位障壁高さ

○橋新剛 [1,3]，坂口知聡 [2]，奈良康賢 [2]，連川貞弘 [1]，松田元秀 [1]，久保田弘 [3]
（熊本大院先端 [1]，熊本大院自然 [2]，熊本大院パルス [3]）

Potential barrier height at the interface of p-MgO / n-$MgFe_2O_4$ junction
Takeshi Hashishin,[1,3] Chisato Sakaguchi,[2] Yasumasa Nara,[2] Sadahiro Tsurekawa,[1] Motohide Matsuda,[1] and Hiroshi Kubota,[3] (FAST, Kumamoto Univ.,[1] GSST, Kumamoto Univ.,[2] IPPS, Kumamoto Univ.[3])

### 1．目的

酸化物半導体ガスセンサは吸着酸素量をその表面により多く吸着させるため，p-n 接合による空乏層増大を利用している [1]．我々の先行研究では，MgO-$Fe_2O_3$ 系複合酸化物が 10 ppb $H_2S$ に対して応答することが明らかになっている [2]．これは，MgO が p 型，$MgFe_2O_4$ が n 型として作用することで，p-n 接合による空乏層の増大がセンサ応答の増加を反映していると推察された．本研究では，$Fe_2O_3$ 球状粒子をコアとし，MgO をシェルとするコアシェル球状粒子を調製し，コア-シェル間に形成された n 型 $MgFe_2O_4$ とシェル側の p 型 MgO との界面で p-n 接合を形成させ，KFM による表面電位計測から電位障壁高さを見積もった．

### 2．実験

$Fe_3O_4$ 球状粒子（1 μm φ）を熱処理（800 ºC, 3 h）した $Fe_2O_3$ 球状粒子を 6 M NaOH 水溶液に浸漬した後，$Mg(CH_3COO)_2$ 水溶液中で撹拌(30 min)し，懸濁液とした．遠心分離（5000 rpm, 3 min）で余剰な Mg 成分を除去した後，熱処理（800 ºC, 3 h）により，コアシェル球状粒子を得た．同粒子のキャラクタリゼーションには XRD，FE-SEM，TEM，HAADF-STEM を用いた．同粒子を導電性樹脂に埋没させ，鏡面研磨し，KFM 用試料とした．同粒子の 10 wt%水懸濁液を Au 電極基板に滴下し，乾燥，熱処理（400 ºC, 30 min）を経て，電気抵抗測定用素子とした．

### 3．結果および考察

球状粒子は中空構造（Fig. 1(a)）を有し，微結晶を反映した斑点模様が外側から内側に分布していた．Fe-K と Mg-K の元素マッピング（Fig. 1(b)）には，内側に Fe，外側に Mg が分布しており，双方の外側に両成分を含む微結晶が存在していた．球状粒子の XRD パターン(本紙不掲載)に MgO, $MgFe_2O_4$, $Fe_2O_3$ の回折ピークが検出されていた．微結晶の HR-TEM 像(本紙不掲載)の格子縞は $MgFe_2O_4$ の(220)面，(311)面に誤差 3%以内で同定されたことから，熱処理中に Mg 成分が $Fe_2O_3$ の外側から内側に拡散･固溶することで，$MgFe_2O_4$ 微結晶が生成したと考えられる．KFM による表面電位像(Fig. 1(c))は 3 領域に分けられ，粒子内側の a-b 間は $Fe_2O_3$，b-c 間は $MgFe_2O_4$，外側の c-d 間は MgO に対応すると考えられる．ラインプロファイル(Fig. 1(d))は a-b 間の中央と b-c 間の中央で表面電位が高くなっており，c-d 間は表面電位が外側に向かって減少していた．a-b 間では $Fe_2O_3$ と $MgFe_2O_4$ による n-n 接合，b-c 間では $MgFe_2O_4$ と MgO による p-n 接合が形成され，それぞれの接合が電位障壁高さに反映されていることが示唆された．c-d 間では目立った表面電位の差は無く，電気抵抗の温度依存性(本誌不掲載)から MgO が絶縁体ではなく半導体として振る舞っていると推察された．

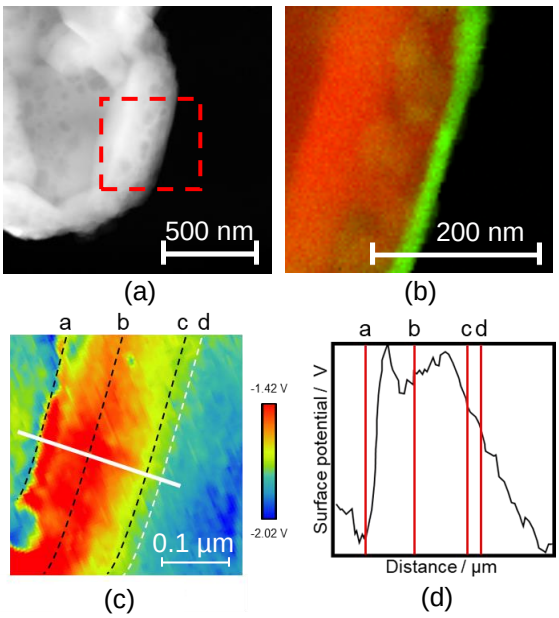



Fig. 1 (a) HAADF-STEM image of a spherical particle, (b) overlapped distribution of Fe-K as red color and Mg-K as green color at the dotted square of (a), (c) KFM image of the wall of a spherical particle, and (d) line profile of surface potential at the white line of (c).

(1) J. Tamaki, et al., *Chem. Lett.* **1991**, 575 (1991).
(2) T. Hashishin, et al., *Sens. Mater.* **28**, 1229 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1J10

## 吸着燃焼式マイクロガスセンサ：
## 触媒担体の組成が VOC 検知特性に及ぼす効果

○兵頭健生[1]，松浦侑馬[1]，笹原隆彦[2]，鎌田　海[1]，上田太郎[1]，清水康博[1]
（長崎大[1]，矢崎エナジーシステム[2]）

Adsorption/Combustion-Type Gas Sensors:
Effects of Composition of Catalytic Supports on VOC-Sensing Properties

Takeo Hyodo[1], Yuma Matsuura[1], Takahiko Sasahara[2], Kai Kamada[1], Taro Ueda[1], and Yasuhiro Shimizu[1]
(Nagasaki Univ.[1], Yazaki Energy System Corp.[2])

**1. 目的**　我々のグループでは，揮発性有機化合物 (VOC) を高感度に検出可能な吸着燃焼式ガスセンサ [1]に注目し，その高性能化に取り組んできた。このセンサは，そのガス検知膜の材料表面に VOC を低温で吸着したのち，急激にパルス加熱して VOC をフラッシュ燃焼することで，高感度検知が可能とされている。これまで，ガス検知膜の触媒担体である γ-アルミナ (γ-$Al_2O_3$) に Pd や Au を最適割合で含浸担持 [2]したり超音波還元法によりコア (Au)／シェル (Pd) ナノ粒子として高分散担持 [3]したりすることで，劇的に VOC 応答が改善することを報告した．また，Pt と金属酸化物を γ-$Al_2O_3$ に共担持するによっても VOC 応答が改善し，その特性は金属酸化物の種類に大きく依存することも確認した [4]．その中で，比表面積が小さいものの結晶性が高い α-アルミナ (α-$Al_2O_3$) を γ-$Al_2O_3$ と混合して触媒担体として利用すると（担持貴金属：Pd および Au），そのセンサの VOC 応答特性が改善することを明らかにしている [2]．そこで本研究では，担持貴金属として Pt を取り上げ，通常の触媒担体である γ-$Al_2O_3$ に α-$Al_2O_3$ を混合することが VOC 応答特性に与える影響を明らかにすることを目的とした．

**2. 実験**　$H_2PtCl_6$ 水溶液を担体（γ-$Al_2O_3$, α-$Al_2O_3$, それらの混合粉末）に含浸処理したのち熱処理 (500°C, 1 h) することで，5 wt% Pt を担持したガス検知膜用触媒粉末（*5*Pt/γ-$Al_2O_3$, *5*Pt/α-$Al_2O_3$, *5*Pt/γ(*r*)α(*t*)-$Al_2O_3$（*r* および *t*: γ-$Al_2O_3$ および α-$Al_2O_3$ の混合割合 (wt%)））を調製した．MEMS 技術により得られたセンサプラットフォームの一対の Pt ヒータ上に触媒あるいは触媒担体からなるペーストをディスペンサにより塗布・製膜したのち熱処理 (700ºC, 1 h) することで，吸着燃焼式ガスセンサを得た．ガス検知膜の膜厚は，20–30 μm 程度に調整した．エタノールおよびトルエンに対する応答特性は，10 s 間にベース温度 (150°C) から 0.4 s だけパルス加熱 (450°C) することで測定した．センサシグナル (Δ*V*) は被検ガス中と空気中の出力の差と定義し，Δ*V* の最大値 ($\Delta V_{MAX}$) を応答値とした．また，得られたセンサシグナルを積分処理することでダイナミック（吸着燃焼に関わる）積分応答値 (*IDR*) とスタティック積分応答値 (*ISR*) も求めた．

**3. 結果および考察**　今回作製した全ての吸着燃焼式ガスセンサのなかで，*5*Pt/γ(*50*)α(*50*)-$Al_2O_3$ が最大の $\Delta V_{MAX}$ および *IDR* を示した。γ-$Al_2O_3$ の比表面積 (252.5 $m^2\ g^{-1}$) は，α-$Al_2O_3$ の比表面積 (12.1 $m^2\ g^{-1}$) に比べてかなり大きい．そのため，γ-$Al_2O_3$ 表面へのエタノール吸着量は，α-$Al_2O_3$ 表面に比べてかなり多いと考えられる．ただし，Pt 担持量はすべて 5 wt%に統一していることから，γ-$Al_2O_3$ に比べて α-$Al_2O_3$ のほうが単位表面当たりの Pt 担持量は少ないと考えられる。さらに，前述した通り，γ-$Al_2O_3$ に比べて α-$Al_2O_3$ のほうが結晶性が高く粒子も大きいことから，高い熱伝導性が期待できる．以上の物性が複雑に影響したため，そのバランスが取れた *5*Pt/γ(*50*)α(*50*)-$Al_2O_3$ が最も良好な特性を示したと考えられる．実際，エタノール濃度が高くなるほど全センサの *IDR* は飽和する傾向を示すことから，触媒担体が異なったとしても，エタノールの表面吸着量が *IDR* に大きく影響していることが示唆される．それに対して，吸着燃焼特性に加えてパルス昇温直後の接触燃焼特性にも影響される $\Delta V_{MAX}$ は，*IDR* に比べてエタノール濃度に対する直線性が高い．一方，*ISR* は，α-$Al_2O_3$ 量 (*t*) が多くなるほど高くなる傾向を示した．これは，*t* が大きくなるほど単位表面当たりの Pt 担持量が多くなる（すなわち、単位表面積当たりのエタノール酸化活性が高くなる）のに加えて，熱伝導性も向上したためと考えられる．なお、トルエン応答特性を含めた詳細は、当日に報告する．

謝辞　本研究は、村田学術振興財団などからの助成により実施した。

参考文献

(1) T. Sasahara et al., *Sens. Actuators B*, **99**, 532 (2004), *Sens. Actuators B*, **108**, 478 (2005), *Sens. Actuators B*, **126**, 536 (2007) など
(2) Y. Yuzuriha et al., *Sensor Lett.*, **9**, 409 (2011).
(3) T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **202**, 748 (2014).
(4) T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **220**, 1091 (2015); K. Nagae et al., *ECS Trans.*, **75**(16), 23 (2016); 兵頭ら, *Chem. Sens.*, **33**(B), 31 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1J11

## 二種類の NOx 分析チップによる有限体積中 NO 測定法の検討

〇浅沼光吾，沼田佳大，丸尾容子（東北工大）
Tohoku Institute of Technology
Kohgo Asanuma, Keita Numata, Yasuko Y. Maruo

### １．目的

呼気に含まれる一酸化窒素（NO）は喘息の程度と相関があることが明らかとなっており、呼気を用いた臨床検査は採血や採尿による検査に比べ利便性が高いことから医療の分野で注目されている。近年、呼気 NO 測定用の電気化学式ポータブル機器が開発され、世界中の医療機関で喘息患者の検査に用いられるようになった。しかし、電気化学センサを用いた測定装置はポンプを必要とすること、高価であり一般家庭での使用が不可能なため気軽に測定が行えないなどの制約を有する。そこで我々は、簡易的に NO を検出するため、多孔質ガラス基板に NO または二酸化窒素（$NO_2$）と選択的に反応する検出試薬を用いて NO 分析チップ（PTIO チップ）及び $NO_2$ 分析チップを開発し、前回の発表では PTIO チップの性能について報告した[1]。本研究では、呼気 NO を想定した 1 L の有限体積中に存在する NO の高感度測定方法について検討したので報告する。

### ２．実験

2.1 分析チップ作製方法

分析チップの基板には、多孔質ガラス(Vycor#7930, Corning Co.)を用いた。多孔質ガラスは 8 mm × 8 mm × 1 mm であり、平均孔径 4 nm 及び比表面積 200 $m^2\ g^{-1}$ である。PTIO チップは、$3.3 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$ の PTIO エタノール溶液に多孔質ガラスを含浸させ、その後窒素($N_2$)気流下で乾燥し作製した。$NO_2$ 分析チップは、$2.5 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$ N,N-ジメチル-1-ナフチルアミン及び $2.0 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1}$ スルファニルアミドのアルコール混合溶液を含浸溶液として PTIO チップと同様にして作製した。

2.2 曝露実験

PTIO チップの NO/$NO_2$ 変換実験には、テドラーバッグに乾燥空気及び 100ppm NO/$N_2$ ガスを任意の量流入し、調製した NO 雰囲気を用いた。雰囲気中の相対湿度は $H_2O$ を加え気化し、60%とした。PTIO チップ及び $NO_2$ 分析チップを用いた同時曝露の実験は 1 L テドラーバッグ内に調製した NO 雰囲気を分注し、所望の時間 2 枚のチップを同一雰囲気中に吊るすことで行い、実験は全て遮光環境及び平均温度 25 °C の下で行った。分析チップの吸収スペクトルは紫外可視分光光度計(U-4100、HITACHI)を用いて測定した。また、NO-$NO_2$-NOx analyzer (42C, Nippon Thermo Co.Ltd.)を用いて、調製した NO 雰囲気及び曝露後の NO 雰囲気の NO 及び $NO_2$ 濃度測定を行った。

### ３．結果および考察

1 L の任意の NO 濃度雰囲気に PTIO チップを曝露した。その後 NOx アナライザで分析した結果、減少する NO 及び生成される $NO_2$ との間で 1:1 の比例関係が得られた。これより、PTIO チップ中で生成された $NO_2$ は PTIO チップに吸着されず曝露雰囲気中へ拡散することが明らかとなった。そこで、$NO_2$ について $NO_2$ 分析チップを用いることで測定する方法を考案し、2 つのチップを同時に同一雰囲気に曝露した。雰囲気中の NO は濃度に依存せず時間とともに指数関数的に減少し、12 時間で 93% ± 2%、24 時間で 99% ± 1%減少することが明らかとなった。また、567 nm の吸光度対数変化量と曝露時間の間には 90ppb 24 時間を除き直線関係があり、傾きが濃度の関数であるが精度と感度が低いことが明らかになった。Fig.1 に曝露時間を 10 時間とした時の $NO_2$ 分析チップの吸光度変化量と初期 NO 濃度の関係を示す。525 nm の吸光度変化量と NO 濃度で高い相関が得られ、$NO_2$ 分析チップの吸光度より NO 濃度の定量が可能であることが判った。現在、実際に人間の呼気を用いた実験を行っているのでその結果についても報告する予定である。

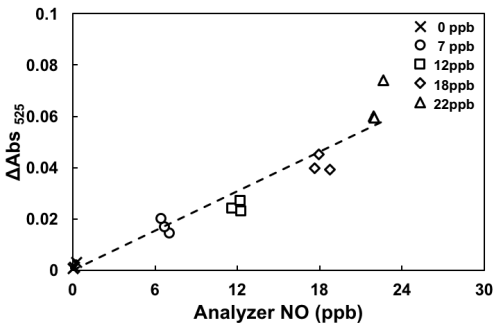



Fig.1 Relationship between change in absorbance at 525 nm and analyzer NO

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP17K00601 の助成金により行われた。

(1) K. Asanuma et al., *Chemical sensors*, **35** Supplement B, 49 - 51 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# セッション4（特別講演）

2020年3月17日(火) 14:45 〜 15:30 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

## [1J12(特別講演)] Intelligent Gas Sensing System and Its Applications

○饒 達仁[1]（1. 國立清華大學）

14:45 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

**1J12**

# Intelligent Gas Sensing System and Its Applications

Da-Jeng Yao

Department of Power Mechanical Engineering, Institute of NanoEngineering and MicroSystems,
Department of Engineering and System Science, Department of Physical Education
National Tsing Hua University, Taiwan

E-mail : djyao@mx.nthu.edu.tw

Olfaction is one of the main human senses. The olfactory neural pathway is very close to the part of emotion in the cerebrum. Thus it is known long that odors can strongly affect one's emotion. In nowadays, olfaction is not only important to individuals but also to the group or the industry. Applications of artificial olfaction (e.g. electronic nose) have drawn more and more attentions, including indoor/outdoor air quality control, factory safety, food quality control, hazardous gas detection, environmental quality control, medical diagnosis, and military application, etc.

Recent technological advances allow gases to be detected in various ways; because of its low-cost and room-temperature operation, the polymer type of chemical sensors, both resistant and surface acoustic wave (SAW), is a feasible option in handheld devices. In contrast to metal oxide sensors, the polymer type of chemical sensors can be operated at room temperature and efficiently conserves power; the sensitivity, linearity, rapid response time, and ease of production of this technology facilitates its application. The sensor interface circuit could be simple and small, although sensitivity to humidity is a drawback of the conductive polymer chemical sensor, which can be overcome by the circuit design. In addition to sensing chip and circuit design, the algorithms used to recognize and categorize the gas type and concentration would be very important for the developed detection system, especially in IOT (internet of things) applications.

This presentation will give several examples based on the developed gas sensing systems. A plug-in handheld smart gas sensing device; Indoor or outdoor environmental gas sensing system with wireless network (PM 2.5 detection); Food safety detection including spoilage fish, fake alcohols, and freshness of fruit; Medical diagnostic applications for COPD, 2$^{nd}$ hand and 3$^{rd}$ hand smoke, and OSA; and Flexible gas sensors for ITO applications, etc.

**[Biography]**

**Dr. Da-Jeng Yao** is a Professor at Department of Power Mechanical Engineering and Institute of NanoEngineering and MicroSystems (NEMS), also an adjunct Professor at Department of Engineering System and Science, National Tsing Hua University, Taiwan. He received his MS from Department of Mechanical Engineering, Lehigh University in 1996, and Ph.D. from Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of California at Los Angeles (UCLA) in 2001.

His research can be divided into four categories: Bio-sensing system, including proteins detection, DNA sequencing recognition, and intelligent gas sensing system (E-nose); THz on bio-applications; and Microfluidic Reproductive Medicine on a chip. He got Wu-Da-Yu Memorial Award (Young Investigator) from National Science Council in 2009, Shen-Yin award in 2010, Young Researcher from Society of Theoretical and Applied Mechanics of the Republic of China in 2012, National Innovation Award in both 2012 and 2014, and Nanoscience Award by Publishing Division of Cognizure in 2015. He was awarded as ASME fellow since 2013, and RSC Fellow since 2017.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# セッション5（特別講演）

2020年3月17日(火) 15:30 〜 16:00 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

## [1J13(特別講演)] Room-temperature Operated Graphene-based Gas Sensing Membrane

○楊 家銘[1]（1. Chang Gung University）

15:30 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

**1J13**

# Room-Temperature Operated Graphene-Based Gas Sensing Membrane

Chia-Ming Yang[1,2,3]

[1]Institute of Electro-Optical Engineering, Chang Gung University, Taoyuan, Taiwan
[2]Biosensor Group, Biomedical Engineering Research Center, Chang Gung University, Taoyuan, Taiwan
[3]Department of General Surgery, Chang Gung Memorial Hospital, Linkou, Taiwan

E-mail : cmyang@mail.cgu.edu.tw

Human health is a life quality, which could be improved by early detection and following prevention or treatment. Based on current technology development, many sensors were investigated to apply to detect special targets from or in human bodies. For example, gas concentration in exhaled breath is a good target with non-invasive and fast detection for specific diseases. [1, 2] Breath acetone can be a biomarker for diabetes due to fat consuming induced for excess ketone bodies from insufficient insulin. [3] The acetone in exhaled breath can in the range of 0.2-1.8 and 1.25-2.5 ppm for normal people and people with diabetes, respectively. [4] Therefore, some researches were performed to improve the response and limit of detection of acetone gas by using the most popular 2-dimensional material, graphene, based on resistive sensor and ultra-violet illumination is our group.

In conventional gas sensing material including metal oxide, the high temperature operation (>200ºC) is necessary for response and recovery, which has a drawbacks of power consumption. Graphene with the superior properties with high surface-to-volume ratio and conductivities can be a good candidate of the gas sensing material. The most attractive behavior of graphene-based gas sensor is the room-temperature operation. We already demonstrated the acetone sensing of 600 ppb of 1.9% response at room temperature. Due to the good adsorption of gas molecular on graphene, the response and recovery should be further improved by UV illumination for a long-term usage. With a short-time UV illumination of 5 min, the response can be 7X higher and recovery can be fully returned to baseline with a very low power consumption of UV LED. We also observed the spacing of interdigital electrodes from 50 to 400 μm can help on the acetone sensitivity for 4X higher, which may be from the doping effect by glass substrate. Furthermore, the applications of graphene were also approved as all-optical synapses based on 2D $Bi_2O_2Se$/graphene hybrid structure and chemical sensing membrane based on fluorographene in our studies.

[1] A. Rydosz, Sensors for enhanced detection of acetone as a potential tool for noninvasive diabetes monitoring, *Sensors* 18 (2018) 2298.
[2] M. Rghettoni, A. Amann, S. E. Pratsinis, Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors, *Mater. Today* 18 (2015) 163–171.
[3] M. Righettoni, A. Tricoli, S. E. Pratsinis, Si:$WO_3$ Sensors for highly selective detection of acetone for easy diagnosis of diabetes by breath analysis, *Anal. Chem.* 82 (2010) 3581–3587.
[4] A. Rydosz, A negative correlation between blood glucose and acetone measured in healthy and type-1 diabetes mellitus patient breath, *J. Diabetes Sci. Technol.* 9 (2015) 881–884.

**[Biography]**

**Chia-Ming Yang** received his BS degree in electric engineering from Chang Gung University, Tao-Yuan, Taiwan, in 1999; MS degree in electronic engineering from National Chiao Tung University, Hsin-Chu, Taiwan, in 2001; Ph.D degree in electronic engineering from Chang Gung University in 2006. He was a department manager in Inotera Technology Inc. for DRAM device and retention optimization from 2006 to 2012. He joined the Institute of Electro-Optical Engineering in Chang Gung University in 2012 as an assistant professor and was an associate professor from 2015 to 2019. Currently He was promoted to full professor since 2019. He served as the institute director since Feb. 2019. His research interests include DRAM retention and VRT, VLSI and MEMS technology, biomedical and chemical sensors, gas sensors and 2D material. He got the Distinguished Paper Award of Young Researcher from Association of Chemical Sensors in Taiwan in 2018. He holds 3 U.S. and 20 Taiwan patents and is author of more than 55 SCI journal and 120 conference papers.

**Fields of Specialization:** Semiconductor device physics, VLSI process, DRAM, test key design, chemical sensor, ISFET, EGFET, gas sensor, LAPS, Graphene

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# セッション6（受賞講演）

2020年3月17日(火) 16:00 〜 16:30  C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

## [1J14(受賞講演)] ビーズ型半導体式ガスセンサの駆動温度による検知機構の開発

○栗林 晴美[1]（1. NISSHAエフアイエス株式会社）

16:00 〜  16:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1J14

## ビーズ型半導体式ガスセンサの駆動温度による検知機構の開発

○栗林晴美（NISSHA エフアイエス株式会社）

Development of detection mechanism devised on Driving Temperature of Bead Type Semiconductor Gas Sensor

Harumi Kuribayashi (Nissha FIS, Inc.)

### １．目的

半導体式ガスセンサの駆動温度を周期的に切り替え（High／Low 駆動）、低温期間に CO を検知する技術が使われているが、この方法では CO 選択性に乏しく、近年の厳しい市場要求を満足できない．本開発では、この駆動やその応用駆動によって得られるセンサ信号を処理、解析することにより、ガスの弁別性と検出精度を向上させる付加技術を開発したので報告する．

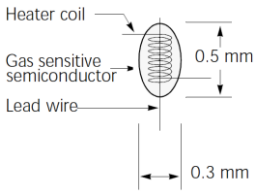



Fig. 1　Structure of the sensor element.

### ２．実験

図 1 に示すビーズ型半導体式 CO メタンセンサと図 2 に示す回路を用いて実験を行った．ヒーター電圧（$V_H$）を周期的に変化させ、その変化に応じたセンサ電圧（$V_S$）を記録した．

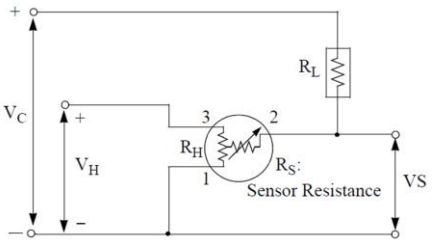



Fig. 2　Electric circuit for sensor measurement.

### ３．結果および考察

このガスセンサの高温期間や低温期間、そして温度変化の過渡期間に得られるセンサ電圧を処理、分析することで次の新しい付加技術を開発した．

●水素補正技術

水素はガスセンサの用途により、雑ガスと呼ばれる検知対象ではないガスに分類される．センサ素子の温度を高温から低温に切り替えた直後 0.6 秒後などの水素感度が高い領域で水素の存在を判断し、高温期間の感度を補正する技術を開発した [1,2].

●フィルター汚染判定技術

このガスセンサに取り付けられた活性炭フィルターは、家庭に存在する防虫剤などの物質にさらされた場合、これが吸着し汚染が起きる．センサ素子は防虫剤に対する感度をもつために、例えばメタンとの弁別ができない．この問題を解決するため、高温期間と低温期間、そして温度変化の過渡期間から得られたデータをマッピングにより解析し、その位置によって防虫剤を識別する技術を開発した [3].

●温度補正技術

CO の温度補正は、一般的にはセンサ抵抗値に温度に応じた係数を乗じて補正される．この補正方法では検知対象ではない雑ガス（例えば水素）まで高精度に補正することができない．そこで低温へ切り替えてからの時間を周囲温度に応じて延長もしくは短縮することで、いずれのガスも高精度に補正する技術を開発した [4].

●湿度補正技術

High／Low 駆動の低温期間に CO を検知させているが、駆動温度が低いため湿度の影響を大きく受ける．そこで CO に感度を示さない高温期間のセンサ電圧の変化率を使用して湿度の影響を見積もり、低温期間の出力を補正する技術を開発した [5].

(1) 松本晋一，河野晴美，ガス検出装置，*特許公報* **特許第 4755365 号** (2011)
(2) 松本晋一，河野晴美，ガス検出装置，*特許公報* **特許第 4116989 号** (2008)
(3) 宮藤章，大西久男，中山敏郎，野中篤，國松俊佑，松本晋一，河野晴美，黒江靖，ガス検出装置、このガス検出装置を備えた燃焼機器及びガス警報器，*特許公報* **特許第 5265441 号** (2013)
(4) 松本晋一，河野晴美，ガス検出方法及びその装置，*特許公報* **特許第 3742587 号** (2005)
(5) 松本晋一，黒江靖，栗林晴美，宮藤章，大西久男，中山敏郎，野中篤，中島崇，ガス検出装置，*特許公報* **特許第 6108516 号** (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# セッション7（受賞講演）

2020年3月17日(火) 16:30 〜 17:00 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

## [1J15(受賞講演)] 表面プラズモン共鳴センサを用いた匂い分子の超高感度検出に関する研究開発

○小野寺 武[1]（1. 九州大学）

16:30 〜 17:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1J15

## 表面プラズモン共鳴センサを用いた匂い分子の超高感度検出に関する研究開発

○小野寺武（九大）

Research and Development of Surface Plasmon Resonance Sensor
for Ultra-Highly Sensitive Detection of Odor Substances
Takeshi Onodera (Kyushu Univ.)

### １．はじめに

本研究開発では，信号変換部となる表面プラズモン共鳴（SPR）センサと，匂い物質の認識部となる抗体を組み合わせて，特定の匂い物質を超高感度に検出する匂いセンサの開発を行った．主に，装置本体の試作・獲得する独自の抗体の開発，非特異吸着の起こらないセンサ表面の開発，サンプリング方法および測定プロトコルの開発，実証実験を行った [1].

### ２．成果

SPR センサは一種の高感度な屈折率計であり，プリズム表面にコーティングされた金薄膜表面（センサ表面）の屈折率変化を鋭敏に観測できる．つまり，センサ表面で抗体が爆薬と結合することに起因する屈折率の変化を捉えることができる．したがって，抗体の高い特異性により，選択的に化学物質を検出することができる．そのために，間接競合法と呼ばれる低分子量の物質を超高感度に測定する方法に最適なセンサ表面の開発および置換法と呼ばれる高感度で迅速に検出する手法の開発を行った．これらの測定方法により，代表的な爆薬であるトリニトロトルエン（TNT）に対して，間接競合法で，エチレングリコール鎖を有する自己組織化単分子膜表面で，80 ppt，樹状分子であるデンドリマー表面ので 110 ppt,，デンドロンを固定化したセンサ表面を用いて 15 ppt，置換法ではエチレングリコール鎖を有する自己組織化単分子膜を用いて，1 ppb の検出限界を実現した [1].



Fig. 1 Personal SPR sensor RANA manufactured by Kyushu Keissoki.

開発した SPR 試作器（H320×W200×L300 mm，9.5 kg）の実用における有効性を検証するための実験を行った．爆弾作製者の指紋に付着すると考えられる TNT 量をプラスチック製アタッシュケース上に疑似的に再現し，拭き取りによる回収と抽出を行い，置換法によりにより測定した．その結果，試作器では，拭き取りから TNT の検出までが 1 分以内で可能であり，現場で使用可能であることを実証した．

本成果を受けて，企業での事業化を目指した．九州計測器(株) （福岡市）との共同研究により技術移転を行い，装置や測定方法の製品化を進めた．平成 24 年より九州計測器の“パーソナル SPR センサ RANA”の販売が開始された（Fig. 1）．

その後，表面開始原子移動ラジカル重合により作製したセンサ表面を用いて，間接競合法により TNT の検出限界 5.7 ppt の超高感度を実現した [2]．TNT に対しては，開発した抗体の抗原認識部位のアミノ酸配列を特定し，合成したペプチドによる爆薬検出も可能としている [3].

### ３．まとめ

本稿では，SPR センサと抗体を用いた特定の匂い物質の超高感度検出に関する成果を紹介した．最近は，同技術を植物根圏の化学物質の検出や胡椒の辛味検出など，匂い物質以外の低分子化合物の検出にも応用範囲を広げて，研究開発を行っている．最後にこれまでご協力を頂いた多くの共同研究者の方々や研究室スタッフに深く感謝申し上げる．

(1) T. Onodera and K. Toko, *Sensors*, 14, 16586 (2014).
(2) R. Yatabe, T. Onodera and K. Toko, *Sensors*, 13, 9294 (2013).
(3) J. Wang, M. Muto, R. Yatabe, Y. Tahara, T. Onodera, M. Tanaka, M. Okochi and K. Toko, *Sens. Actuators B Chem.*, 264, 279 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

# 【電力貯蔵技術の新しい展開】

## セッション1（特別講演）

2020年3月17日(火) 13:00 ～ 13:45 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：エネルギー会議電力貯蔵技術研究会

### [1K01(特別講演)] 蓄電技術(LiB,Pb-PbO2、Ni-mH、EDLC)での火災事故とその対策と最新動向

○西野 敦[1] （1. 西野技術士事務所）

13:00 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1K01

## 蓄電技術(LiB,Pb-PbO2、Ni-mH、EDLC)での火災事故とその対策と最新動向

○元 Panasonic 本社研究所所長、西野技術士事務所代表　西野　敦

Latest trend for the fireaccident and the countermeasures of a large strage battery
Atsushi Nishino (Director of retired Panasonic head office Lab. Nishino Consultant Office)

---

### １．特別講演要旨

蓄電システム(LiB,Ni-mH,Pb-PbO2、EDLC)は、近年、大型化し、EV 用、大型バス、路面電車、無人大型鉱石採掘機等に応用され、蓄電システムが動力源として期待されつつある。この課程で、火災事故を多発したが、着実に課題を解決し、EV 車や大型建機まで、石油代替動力源として、着実に、信頼性を確保しつつある現状と将来動向を概説する。(EDLC=Electrolytic double layer capacitor)

### ２．世界の主な事故事例

２．１　蓄電システムの概要
２．２　Ni-mH, LiB, 電池の世界の主な電池火災、爆発事例
２．３　二次電池の生産、試験室、保管室での火災事故例
２．４　二次電池の輸送中での火災事故例

### ３．主な解決策

３．１　LiB 電池：輸出が困難、米､中、欧で、現地生産、電池応用技術の進歩
３．２　Ni-mH 電池：水素吸蔵金属を日本から輸出
３．３　Pb-PbO2 電池：大型用は、主に、中国で、生産、現地で、電解液を注液
３．４　EDLC：EDLC は、火災事故無しで、地下鉄、建機、大型採掘機等に応用
３．５　SUV 用 EDLC の世界動向

### ４．最新動向：地球温暖化の将来動向を勘案して、

４．１　LiB 電池は、空輸、海運輸送が、困難で、LiB 二次電池は、消費国での生産
４．２　Pb-PbO2：日本で、フォークリフト等の車体を生産し、鉛電池は中国で生産、電解液無し輸出、消費地で、注液し、電池化。
４．３　Ni-mH 電池：日本製は、事故無し、中国、台湾製が船舶火災事故を多発
４．４　EDLC(電気二重層キャパシタ)：重機、建機、大型鉱石採掘機、ソーラ発電システム等は、日本で、生産、消費地まで、蓄電ｼｽﾃﾑを搭載し、現地まで輸出。ﾒﾝﾃﾅﾝｽフリーの観点から応用展開が加速している。




Fig.1. 中国製 LiB 電気自動車の火災事故
2011.4.11,




Fig.2. 中国製 EDLC 駆動大型市ﾊﾞｽ、ﾌﾞﾗｼﾞﾙ
2016.8.1　　ｵﾘﾝﾋﾟｯｸで、実使用

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

## セッション2（特別講演）

2020年3月17日(火) 13:45 ～ 14:30 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：エネルギー会議電力貯蔵技術研究会

### [1K02(特別講演)] BESSの安全性評価と国際標準化・認証基盤整備の取組

○中田 忍[1] （1. 独立行政法人　製品評価技術基盤機構）

13:45 ～　14:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1K02

## BESS の安全性評価と国際標準化・認証基盤整備の取組

○中田忍（製品評価技術基盤機構[NITE]）

Safety Evaluation, Standardization and Conformity Assessment Infrastructure Construction of BESS
NAKATA, Shinobu (National Institute of Technology and Evaluation [NITE])

### １．BESS を取り巻く状況、及び安全性に関する NITE の取組

世界中で蓄電池等の電気化学的技術を用いた電力エネルギー貯蔵システム（Battery Energy Storage System, 以下「BESS」という．）の普及が進む中，国際的に統一された BESS の安全規格は未整備の状態．また，実際に人命に関わりかねない事故が世界各地で発生しており，特に大韓民国では，2018 年から 2019 年にかけて火災事故が多発し，当局が調査結果を公表した [1].

製品評価技術基盤機構（NITE）は，経済産業省の「グローバル認証基盤整備事業」の一環として，世界最大級の大型蓄電池システムの試験・評価施設(NLAB)を整備 [2,3] して，評価試験サービスを実施している．また，日本製 BESS の国内外での普及促進を図るため，日本主導による IEC 国際標準を提案するための規格開発，国際標準発行後の第三者による適合性評価実施のための認証基盤整備を推進している．

### ２．BESS の安全性評価の検討と、国際標準提案

規格開発の検討において，特に人命に関わる火災・爆発・有毒ガス滞留への対策として，BESS 製造者の視点での FMEA，及び BESS 利用者の視点での FTA を組み合わせ，事故シナリオを整理して，BESS として必要な安全対策及び確認方法を検討した．さらに，安全要求項目の技術的根拠とすべく，NLAB にて家庭用 BESS を用いた類焼実験のデータ取得を実施し，国際標準原案をまとめた．以上は，経済産業省受託事業「大型蓄電池システムの安全性に関する国際標準化・普及基盤構築」の成果である．

IEC においては， 2016 年に新規提案・承認を経て国際標準開発のプロジェクトチーム（リーダー：日本，ほか，米・韓・中を含む）をスタートさせた．以降，国際会議での審議において合意形成を進めた．

2020 年 1 月現在，間もなく最終国際投票を経て，IEC 62933-5-2 ED1[4] として成立を見込む．

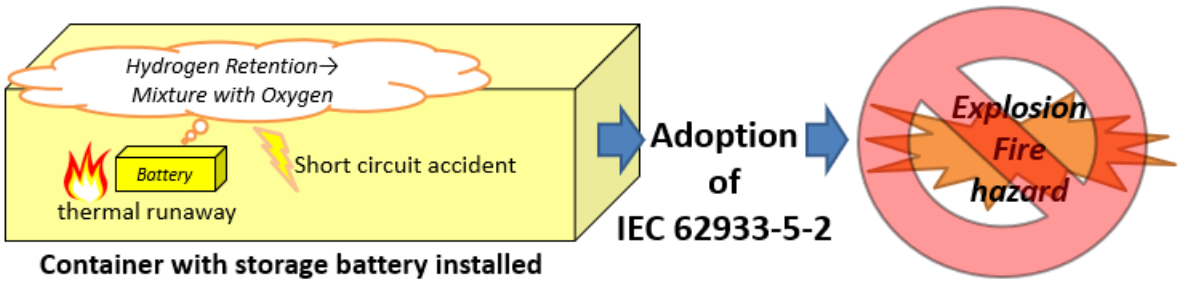



Fig. 1. BESS 爆発事故シナリオの例，及び IEC 62933-5-2 に基づく対策による防止のイメージ

### ３．認証基盤整備と今後の課題

国際標準 IEC 62933-5-2 について、国際市場での活用を見越した認証基盤の構築を行う方策として，国内試験認証機関による IECEE への CB スキーム申請が必要である．このため，国内の試験・認証機関との連携の下で推進し，より安全な BESS 製品の開発・製造，利用者にとっての安全性向上，さらに BESS 安全設計に係る日本企業の国際競争力強化へとつなげていく．その第一歩として現在，国内での試験・認証の対象となる IEC62933-5-2 対応規格 JIS C 4441 の原案作成を推進中である．

(1)大韓民国産業通商資源部，*官民合同 ESS 火災事故原因調査委員会調査結果*(2019).
(2)石垣宏毅，*電気学会第 82 回シンポジウム（第 33 回電力貯蔵技術研究会）*特 1D23(2015).
(3) H. Kubo and H. Satake, *IEEE Electrification Magazine. Vol.* **6**, No. 3, 62-69 (2018).
(4)https://www.iec.ch/dyn/www/f?p=103:38:12047422020234::::FSP_ORG_ID,FSP_APEX_PAGE,FSP_PROJECT_ID:9463,23,23472（IEC Website “TC 120 Dashboard“内、”Projects / Publications > Work programme > Project: IEC 62933-5-2 ED1”）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

# セッション3（特別講演）

2020年3月17日(火) 14:30 〜 15:15 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：エネルギー会議電力貯蔵技術研究会

## [1K03(特別講演)] 大型蓄電池の安全性評価法の開発と国際標準化

○本多 啓三[1]（1. 一般財団法人　電気安全環境研究所）

14:30 〜　15:15

©公益社団法人 電気化学会

# 1K03

## 大型蓄電池の安全性評価法の開発と国際標準化

○本多啓三（電気安全環境研究所）

Development of Safety Test Procedure and Safety Standard for Battery Energy Storage

Keizoh Honda (Japan Electrical Safety & Environment Technology Laboratories)

---

普及が期待される家庭用蓄電システムをはじめとして，リチウム二次電池を搭載した大型蓄電池の安全性に関心が高まっており，安全規格，とりわけ国際規格（IEC 規格）の制定が急がれている．近年，特にその重要性が認識されている耐類焼試験（Propagation test）は，組電池内の任意のセル（トリガーセル）を加熱などの方法で熱暴走させ，組電池内の他のセルへの類焼の有無により耐類焼性能を評価する試験法である．従来は加熱法の他，釘刺し法や過充電法によってトリガーセルを熱暴走に至らせているが，セル単体の安全性能の向上により釘刺し法では確実に熱暴走させることが難しい等，課題が指摘されていた．そこで新たに，トリガーセルをレーザ照射によって熱暴走に至らせる耐類焼試験法を開発したので以下に紹介する．リチウム二次電池における種々の電池材料系や電池容量，缶セルやパウチセルなどの各種形状の電池セルに対し，確実に熱暴走に至らせ，組電池の耐類焼性能を再現性よく評価できる試験法として，レーザ照射による耐類焼試験法を開発した．レーザ照射による耐類焼試験法の概要を Fig.1 に示す．本来レーザが有する集中熱源としての性質に着目し開発したレーザ照射による耐類焼試験法は，①トリガーセル周辺への熱拡散を抑制でき，②非接触プロセスであるため，多様な形状，サイズのセルや組電池について適用でき，③優れた操作性により技量によらず再現性のよい結果が得られる等の特徴を有する．レーザ照射による耐類焼試験法は現在，IEC 62619(一般産業用リチウム二次電池の安全性規格)の 2nd edition に向けた委員会ドラフト（Committee Draft）に織り込まれ，審議が進められている．

電力安定供給と低炭素社会の実現に向けて，再生可能エネルギーを増強し有効に活用するためには，二次電池の積極的利活用が不可欠である．今後，安全性や耐久性はもとより，様々な環境でも優れた性能を発揮する電池の開発・実用化と利用技術の充実化により，持続可能な社会が実現されることを期待する．

本稿の一部は，経済産業省委託事業「新エネルギー等国際標準共同研究開発・普及基盤構築： 大型蓄電池システムの安全性に関する国際標準化・普及基盤構築」として実施したものである．ここに謝意を表する．

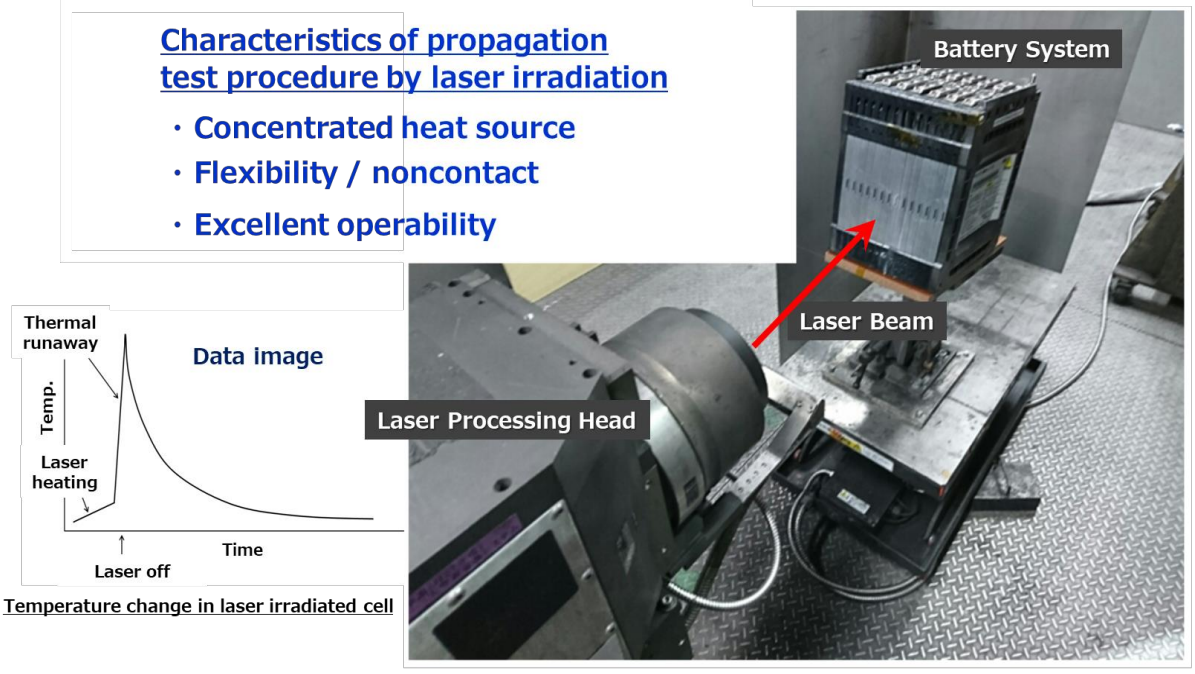



Fig.1 Propagation test procedure by laser irradiation

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

# セッション4（一般講演）

2020年3月17日(火) 15:30 ～ 16:15 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：エネルギー会議電力貯蔵技術研究会

## [1K04(一般講演)] 中性子回折によるバックアップ用電池の経時変化観察

○荒井 創[1]、池澤 篤憲[1]、正代 尊久[2]、斉藤 景一[2]、米村 雅雄[3]、齊藤 高志[3]、神山 崇[3] （1. 東京工業大学、2. NTTファシリティーズ、3. 高エネルギー加速器研究機構）

15:30 ～ 15:45

## [1K05(一般講演)] 高活性なシームレスカーボン材料を電極とするレドックスフロー電池

○石飛 宏和[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2]、冨田 夏美[2]、土岐 帆乃佳[1]、中川 紳好[1] （1. 群馬大学、2. アイオン）

15:45 ～ 16:00

## [1K06(一般講演)] 分子集積型ビオローゲンを活物質に用いた有機レドックスフロー電池

大平 昭博[1]、舩木 敬[1]、石田 絵利香[1]、○佐藤 縁[1] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

# 1K04

## 中性子回折によるバックアップ用電池の経時変化観察

○荒井　創[1]，池澤篤憲[1]，正代尊久[2]，斉藤景一[2]，米村雅雄[3]，齊藤高志[3]，神山　崇[3]
（東工大[1]，NTT ファシリティーズ[2]，高エネ研[3]）

Temporal Change of Backup Batteries Analyzed by Neutron Diffraction
Hajime Arai,[1] Atsunori Ikezawa,[1] Takahisa Shodai,[2] Keiichi Saito,[2] Masao Yonemura,[3] Takashi Saito,[3] and Takashi Kamiyama[3] (Tokyo Institute of Technology,[1] NTT Facilities, Inc.,[2] High Energy Accelerator Research Organization[3])

### １．目的

通信ネットワーク・データセンターの信頼性を確保する上で重要なバックアップ電池には，従来鉛蓄電池が使われてきたが，近年，長寿命が期待されるリチウムイオン電池（LIB）の適用が検討されている．バックアップ電池は負荷と並列接続されて定電圧（フロート）充電されるため，充放電サイクル繰り返しとは異なる劣化機構が予想される．本研究では，非破壊で電池内部の状態観察が可能な中性子回折を用いて，一定条件で経時劣化させた円筒型 LIB の充放電挙動を解析し，劣化要因を検討したので報告する．

### ２．実験

試験には市販円筒型 LIB を用い，連続フロート充電モード，および連続充電を避けるために毎日 1 回 1C レートで満放電するモードで，室温において 160 日間の試験を実施した．得られたセルは，充放電特性評価とインピーダンス測定を行なった後，大強度陽子加速器施設 J-PARC 内に設置された特殊環境中性子回折計 SPICA において，C/10, 1C で放電しつつ回折測定を行なった．

### ３．結果および考察

試験後のセル容量を調べたところ，予想に反して，連続充電したセルは殆ど容量低下していなかったのに対して，毎日 1 回放電したセルは約 10%の容量低下が起こっていた．一方，インピーダンス測定からは，何れのセルもオーム損上昇は僅かであることが判明した．

フレッシュセルおよび連続試験後のセルを用いてその場中性子回折を行ったところ，1C でも十分に解析可能な回折プロファイルを得ることができ，SPICA 回折計の高い時間分解能[1]を確認した．回折プロファイルには，筐体材料の SUS，集電体の銅とアルミニウムの他に，ニッケルを主体とすると推察されるリチウム含有層状酸化物 $LiMO_2$（M は遷移金属）正極および黒鉛負極が含まれていた．

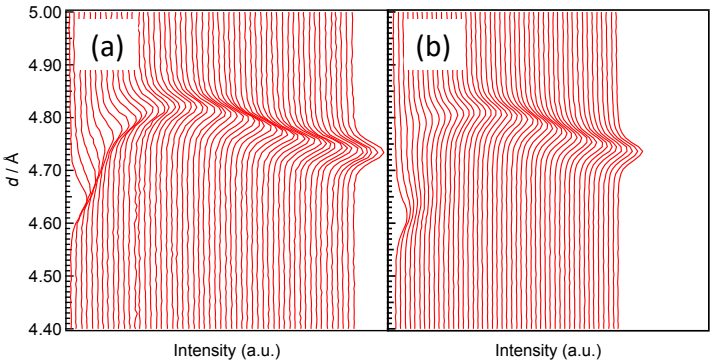



Fig. 1 Operando neutron diffractions of 003 reflection of positive layered oxide at 0.1C discharging (a) before and (b) after aging.

Fig. 1 に，試験前および毎日放電試験を経たセルを 0.1C 放電させた際に得られる，正極 003 反射のその場中性子回折挙動を示す．$LiMO_2$ の層間距離の 1/3 に相当するこの回折線の $d$ 値は，試験前セルでは，放電初期に大きく変化し，放電末期には徐々に収束した．一方，試験後セルでは，放電初期のピークが著しくブロードで遷移が不明瞭になっていた．これは正極へのリチウム挿入反応が,早く進行する部分と，遅れて進行する部分に分かれた，すなわち反応分布が生じたためと推察される．放電後半ではピークの極端な広がりは見られなかったが，これは反応進行の多寡が回折位置（$d$ 値）のずれに反映されなかっただけで，反応分布が解消したためではないと考えられる．また充放電プロファイルの $dV/dQ$ 解析[2]からも正極の劣化が示唆される結果が得られたが，充放電プロファイルのようなセル全体の平均情報からは，反応分布のような不均一性に関する情報を得ることは困難であり，劣化解析におけるその場中性子回折の有用性が示された．

(1) S. Taminato et al., *Sci. Rep.,* **6**, 28843 (2016).
(2) K. Honkura et al., *J. Power Sources*, **264**, 140 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1K05

## 高活性なシームレスカーボン材料を電極とするレドックスフロー電池

○石飛宏和[1]，白石壮志[1]，塚田豪彦[2]，冨田夏美[2]，土岐帆乃佳[1]，中川紳好[1]（群馬大[1]，アイオン[2]）

Redox flow battery with active seamless carbon as the electrode material
Hirokazu Ishitobi,[1] Soshi Shiraishi,[1] Hidehiko Tsukada,[2] Natsumi Tomita,[2] Honoka Doki,[1] Nobuyoshi Nakagawa[1]
(Gunma Univ.,[1] AION[2])

### 1．目的

バナジウムレドックスフロー電池(VRFB)[1]は，バナジウム電解液をフロー供給する電池で，出力と容量を独立に設計できる等の利点から自然エネルギーを貯蔵・出力平準化するための蓄電池として期待されている．近年，深さ方向と面内方向ともに均一なサイズの連通マクロ孔・連通電子伝導パスを有したバインダーレスな構造のシームレスカーボン材料が電気二重層キャパシタなどの電気化学デバイス用の電極材料として提案されている[2,3]．従来からレドックスフロー電池用の電極として用いられているファイバー積層材料（カーボンクロス・カーボンペーパーなど）と比較して，シームレスカーボン材料は電池出力と液体透過性を両立できる潜在性があり，電極材料として注目される[4]．本研究でこのシームレスカーボン材料に対して，高温熱処理・空気酸化（活性化）が電池出力に与える影響を明らかにすることを目的とした．

### 2．実験

既報[3]の方法により，シームレスカーボンを作製し，$N_2$ ガス雰囲気で 800 °C の炭素化，Ar ガス雰囲気での 1500 °C の高温熱処理，空気雰囲気での 420 °C の酸化（活性化）を行った．シームレスカーボンの連通マクロ孔径は 13 μm であった．比較用として，高温熱処理を行わなかった試料と空気酸化を行わなかった試料も準備した．櫛形流路を有するカーボンブロックに電極と隔膜(Nafion 117)を挟み込み単セルとした[5]．電極として厚さ 0.4 mm のシームレスカーボンを正極・負極に特記しない限り各一枚組み込んだ．電解液は 1 M V イオン（正極：V(V)，負極：V(II)） in 3 M $H_2SO_4$ を 100 mL ずつ用意し，流量 20 mL $min^{-1}$ の条件で電流-電圧曲線を取得した．

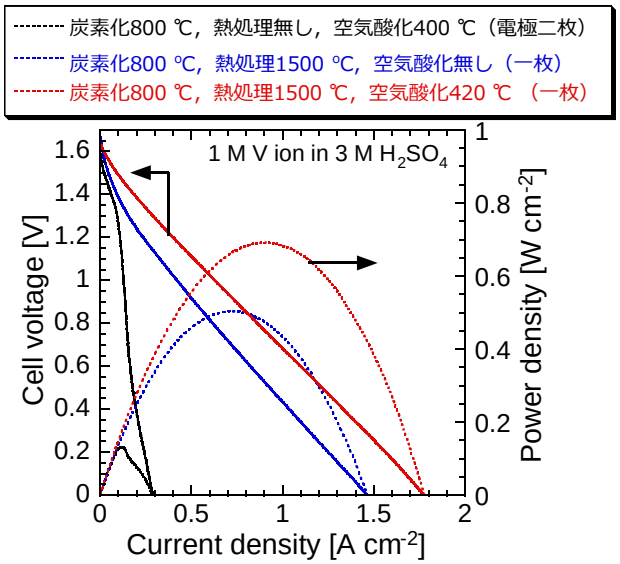



Figure 1　各電極材料の電流-電圧曲線

### 3．結果および考察

Figure 1 に各材料の電流-電圧曲線を示す．800 °C の炭素化の後，1500 °C で高温熱処理を行うことにより出力が向上した．材料の炭素化度が高くなることにより導電性が向上し，出力が向上する点が示唆された．1500 °C の熱処理後に空気酸化処理を行うことにより，さらに出力が向上した．これは活性点となる表面酸素官能基がカーボン表面に導入された点，および賦活効果により比表面積が増加した点によると考えられる．また，800 °C 炭素化後に空気酸化を行った試料と比較して 1500 °C 高温熱処理後に空気酸化を行った試料の方が高出力であった結果より，活性点である表面酸素官能基とカーボン結晶の相互作用が示唆された．

謝辞　JSPS 科研費若手 JP18K14048 および群馬大学プロジェクト経費（元素機能科学・S メンブレンプロジェクト）の支援を受けた．記して謝意を表す．

(1) E. Sum and M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources*, **15**, 179 179-190 (1985)など, (2) 白石壮志，セラミックス, **50**, 8, 633 (2015)., (3) アイオン株式会社，群馬大学，特開 2013-201170（特許第 6047799 号）(2016), (4) 石飛ら，第 46 回炭素材料学会年会，2A09，岡山 (2019)., (5) H. Ishitobi et al., *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **17**, 031001-1 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1K06

## 分子集積型ビオローゲンを活物質に用いた有機レドックスフロー電池

大平 昭博，舩木 敬，石田 絵利香，〇佐藤 縁，（産総研）

Organic redox-flow battery operating in neutral and acidic environments with viologen molecular assembly

Akihiro Ohira, Takashi Funaki, Erika Ishida, Yukari Sato, (AIST)

### １．目的

太陽光や風力などの自然エネルギーを利用した発電システムの電力系統への導入が世界各国で進められている。このような再生可能エネルギーは火力や水力発電などの電源と比べると、気象条件などに左右される不安定な電源であり、再エネを効率的に利用するためには、発生した電気を出し入れし、かつ絶えず変動する出力を短・長周期で調整することができる蓄電池（二次電池）が必要となる。大容量蓄電池としては、リチウムイオン電池（LiB）やナトリウム-硫黄（NAS）電池、レドックスフロー電池（RFB）などがあり[1-3]、我が国ではこれらの蓄電池は国内・離島の変電所に導入されており、分散型電力システムの実証試験・運用が継続して行われている。中でも RFB はエネルギー密度が他の蓄電池に比べると低いという課題はあるが、常温運転であり熱暴走や爆発などの危険性がなく、比較的大型化が容易であるということから、関心が高まってきている。

現在我々は活物質と電極の反応性を電気化学的に評価することで、バナジウム RFB に替わる新たな電解液の探索を行っている。今回、エネルギー密度の向上を目的に、高い水溶性と容量を有するビオローゲン骨格を基本ユニットとする有機系分子集合体を新たに合成し、RFB としての可能性を検討したので報告する。

### ２．実験

今回、メチルビオローゲン（MV）を第一世代（G1）とし、ビオローゲンユニットがそれぞれ、3、5、13 分子結合した化合物を活物質として用いた（Fig.1）。電極には東洋紡製のカーボンフェルトを用い、電解質膜にはアニオン交換膜とカチオン交換膜を用いてそれぞれの充放電特性を調査した。直径 1cm の電極面積を有する電気化学評価用セルを用いて電気化学測定を行い、電流-電位曲線から活物質の酸化還元特性を調査した。1cm x 5cm の電極面積を有するフロー試験用セルを用いて定電流充放電試験（HOKUTODENKO HZ-Pro）を行い、充放電効率、電圧効率およびエネルギー密度を見積もった。

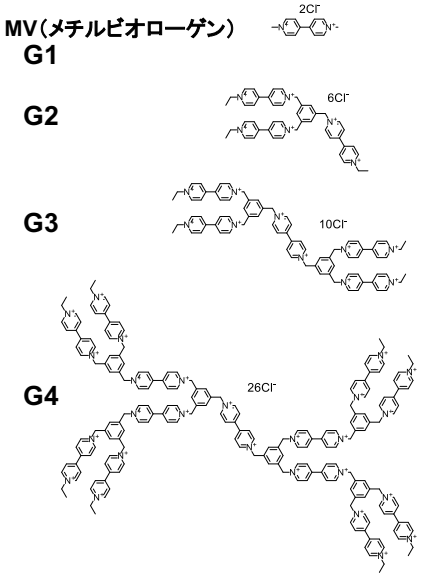



**Fig. 1.** Chemical structure of viologen derivatives.

### ３．結果および考察

実際の電解量と電極内に存在している活物質濃度の比から反応電子数について考察した結果、電解量／電極内活物質濃度の値が G1 では 0.98、G2 では 2.8、G3 では 4.1、G4 では 14 であった。それぞれのユニットにおいて一電子が酸化還元反応に関与していると仮定すると、導入されたほぼ全てのビオローゲンユニットが一電子酸化還元反応に寄与していることが分かった。またこれら化合物の 1M NaCl 水溶液に対する溶解度を調べたところ、G1 では 2M、G2 では 0.5M、G3 では 1M、G4 では 0.5M 程度であり、分子集積化による溶解度の劇的な低下は認められなかった。以上のことから RFB への適用を考えた場合、G1 と比較すると起電力は低下するが、G3 ではビオローゲンユニット分子に対して 5M、G4 では 6.5M に相当することになり、例えば G4 の場合、容量にすると 174 Ah/L に相当し、G1 の数倍の容量を有していることが分かった。また G2,3 および 4 はナフィオン膜を用いた硫酸酸性雰囲気中においてもフロー電池として動作した。フロー電池試験の比較および考察については当日の発表で報告する。

(1) B. Zakeri, and S. Syri, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **42**, 569 (2015).
(2) F. Shi, *Reactor and Process Design in Sutainable Energy Technology*, Elsevier (2016).
(3) B. Dunn, H. Kamath, and J. -M. Tarascon, *Science*, **334**, 928 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.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）

2020年3月17日(火) 10:15 ～ 11:15 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

主催：キャパシタ技術委員会

### [1L01(一般講演)] 電位窓の広い水系電解液を用いたキャパシタ (III)

朴 潤烈[1]、○杉林 祐至[1]、冨安 博[1]、新子 比呂志[1]、斉藤 誠[2] （1. 株式会社クオルテック、2. 大阪産業技術研究所）

10:15 ～ 10:30

### [1L02(一般講演)] Bis(fluorosulfonyl)amide塩濃厚水系電解液中における活性炭電極のキャパシタ特性

○近藤 靖幸[1]、宮崎 晃平[1,2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[2]、福塚 友和[4]、安部 武志[1,2] （1. 京大・地環堂、2. 京大・院工、3. 京大・産官学、4. 名大・院工）

10:30 ～ 10:45

### [1L03(一般講演)] 官能基を制御した酸化グラフェン膜の電気化学キャパシタ特性

○鯉沼 陸央[1]、本田 実佐希[1]、大堀 慶[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

# 1L01

## 電位窓の広い水系電解液を用いたキャパシタ Ⅲ

○杉林祐至[1]，斉藤誠[2]，冨安博[1]，新子比呂志[1]，浅沼 徳子[3]，朴潤烈[1]
（株式会社クオルテック[1]，大阪産業技研[2]，東海大[3]）

Aqueous electrolyte of the widest potential window and its use for capacitor III
Yuji Sugibayashi,[1] Makoto Saito,[2] Hiroshi Tomiyasu,[1] Noriko Asanuma,[3] and Yoon-you Park[1]
(Qualtec. Co., Ltd.,[1] ORIST,[2] and Tokai Univ.[3])

### １．目的

水溶液は導電性が良く不燃性であることから，キャパシタには最良の電解液と言える．一般的に水系電解液は，電位窓が狭いことが障害になっていたが，我々は飽和過塩素酸ナトリウム水溶液(SSPAS)の電位窓が 3.0 V を超えることを明らかにし[1]，水系電解液の可能性を前進させた．本研究の最終的な目的は自動車の回生エネルギーを回収することである．そこで本発表では，黒鉛と活性炭の混合物のキャパシタを作製し，印加電圧および温度による SSPAS の安定性をガスの発生量により評価した．

### ２．実験

SUS あるいはチタン箔(20 μm)に黒鉛と活性炭の混合物を塗工し，親水性の高分子膜をセパレーターとし，SSPAS を電解液に用いることにより，ラミネート型セルを作製した．充放電測定は Bio-Logic VSP および Electrofield ABE1028 を用いて行った．圧力測定は耐圧容器に作製したセルを入れ，Nihon Pisco. SEU11 を用いて充放電試験と同時に行った．

### ３．結果および考察

SSPAS を電解液とするラミネート型セルを作製し，充放電試験を行いガス発生の有無を確認した．また充放電容量および温度依存性を評価した．集電極に SUS およびチタンを用いた結果，25°C，印加電圧 2.7 V までの条件下で，ガスの発生は観測されなかった．集電極に Ti 箔を使用した場合，0 から 60°C の条件下で充放電容量（mAh/cm²）を測定した結果，クーロン効率は 0 から 30°C までは 100%程度を示し，40°C 以上ではクーロン効率は低下し，60°C で 90%程度であった（図 1）．SSPAS の伝導率は 0 から 60°C の条件下で，62.0 から 159 mS/cm に変化することから，充放電容量に対する伝導率の影響は小さいと考えられる．また黒鉛に対する活性炭の比率とエネルギー密度の関係を図 2 に示す．エネルギー密度は活性炭の割合が増加するほど比例して増加し，70%では 23 Wh/kg であった．

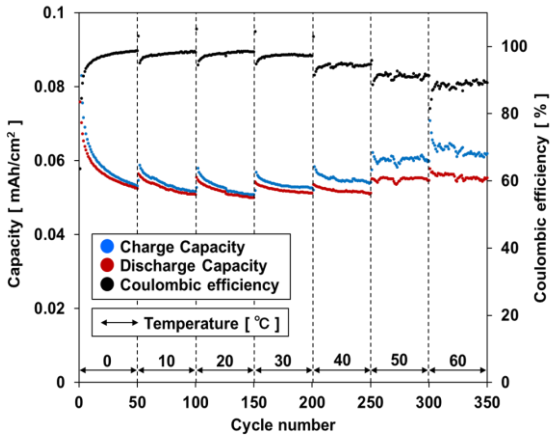



Fig. 1. 充放電容量およびクーロン効率の温度依存性

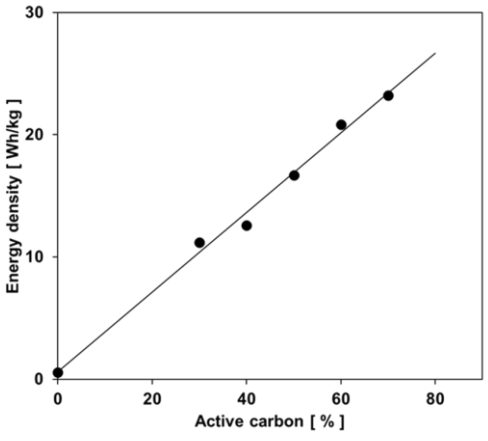



Fig. 2. 黒鉛に対する活性炭の比率とエネルギー密度

(1) H. Tomiyasu, H. Shikata, K. Takao, N. Asanuma, S. Taruta, and Y. Y. Park, *Scientific Reports*. DOI: 10.1038 /srep45048 March 21st (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1L02

## Bis(fluorosulfonyl)amide 塩濃厚水系電解液中での活性炭電極のキャパシタ特性

○近藤靖幸 [1]，宮崎晃平 [1,2]，横山悠子 [3]，宮原雄人 [2]，福塚友和 [4]，安部武志 [1,2]，
（京大・院地環堂 [1]，京大・院工 [2]，京大・産官学 [3]，名大・院工 [4]）

Capacitor properties of activated carbon electrodes in concentrated bis(fluorosulfonyl)amide salts aqueous solutions
Yasuyuki Kondo,[1] Kohei Miyazaki,[1,2] Yuko Yokoyama,[3] Yuto Miyahara,[2] Tomokazu Fukutsuka,[4] and Takeshi Abe[1,2]
(Hall of Global Environmental Research, Kyoto Univ.,[1] Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[2]
Office of Society-Academia Collaboration, Kyoto Univ.,[3] Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.,[4])

### １．目的

電気二重層キャパシタ（EDLC）は長寿命であり高速充放電が可能な蓄電デバイスとして広い用途に利用されている．EDLC 用電解液としては有機系電解液と水系電解液の二種類が主に使用されている．有機系 EDLC は電解液の電位窓が広いために作動電圧が高いという利点を有するが，出力密度が低い等の欠点を有している．しかし水系 EDLC も電解液の電位窓が狭いために作動電圧が低くなってしまうという欠点がある．そのため水系 EDLC において電解液の電位窓を拡大することが期待される．それを可能にする電解液として濃厚水系電解液が挙げられる [1)]．近年では EDLC 用電解液としても検討されている [2, 3)]．しかし，それらの濃厚水溶液にはさらなる高性能化が求められる．本研究では溶解性の高い bis(fluorosulfonyl) amide（FSA）アニオンのアルカリ金属塩を高濃度溶解させた水溶液に着目した．FSA 塩の濃厚水系電解液を用いることで良好な出入力特性を有する EDLC を構築できると考え，水系 EDLC 用電解液としての特性を検討した．

### ２．実験

作用極にアルミ箔あるいはチタン箔上に塗布した活性炭合剤電極、対極に白金メッシュ、参照極に Ag/AgCl 電極を用いて三極式セルを構築した．電解液には飽和濃度である 19 mol $kg^{-1}$ の sodium bis(fluorosulfonyl) amide（NaFSA）を溶解させた水溶液を用いた．電気化学測定として，サイクリックボルタンメトリーおよび定電流充放電測定を行った．サイクリックボルタンメトリーについては，走査速度を 40 - 10 mV $s^{-1}$ の種々の走査速度とし，正極側では−0.1 - 1.1 V，負極側では 0.1 - −1.1 V（vs. Ag/AgCl）の電位範囲でそれぞれ行った．また定電流充放電試験については，種々の電流値を用いて，正極側では−0.1 - 1.0, 1.1, 1.2 V，負極側では 0.1 - −1.0, −1.1, −1.2 V（vs. Ag/AgCl）の電位範囲でそれぞれ行った．

### ３．結果および考察

まず正極側および負極側の活性炭電極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す．正極側のサイクリックボルタモグラムでは走査速度を下げるにつれて，この葉型の曲線から理想的な長方形型の曲線に近づいたものの，10 mV $s^{-1}$ では完全な長方形型ではなく，ファラデー反応を示唆するような CV 曲線となった．これは高電位側では濃厚系であっても集電体のアルミ箔の腐食が抑制されていないと考えられる．対して，負極側のサイクリックボルタモグラムでは走査速度を下げるにつれて，この葉型の曲線から長方形型の曲線に近づいていき，走査速度依存性を示した．また充放電測定においても，正極側ではアルミ箔集電体を用いた場合は一定の電流値以下では電位平坦部が現れ，アルミ箔の腐食が進行していたと考えられる．チタン箔集電体を用いた場合は全ての電流値においてキャパシタ特有の直線に近い充放電曲が得られた．負極側ではアルミ箔集電体を用いた場合も全ての電流値において，直線に近い充放電曲線が得られた．

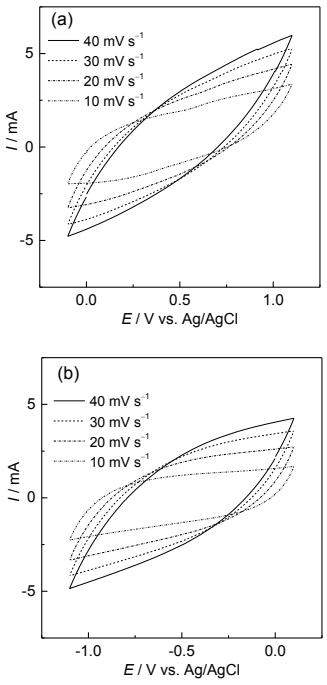



**Fig.1** Cyclic voltammograms of activated carbon electrodes in 19 mol $kg^{-1}$ NaFSA aq. measured in the potential range for (a) positive and (b) negative electrodes at scan rates of 40 – 10 mV $s^{-1}$.

(1) Y. Yamada, et al., *Nature Energy*, **1**, 16129 (2016).
(2) G. Hasegawa, et al., *Chem. Mater*, **28**, 3944 (2016).
(3) H. Tomiyasu, et al., *Scientific Reports*, **7**, 45048 (2017).

**謝辞**
本研究は京都大学 COI FS 研究の助成を得て行われた結果であり，関係各位の皆様に深く感謝致します．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# IL03

## 官能基を制御した酸化グラフェン膜の電気化学キャパシタ特性

○鯉沼　陸央，本田　実佐希，大堀　慶，伊田　進大郎（熊本大）

Electrochemical capacitor properties of graphene oxide films with controlled functional groups

Michio Koinuma, Misaki Honda, Kei Ohori, and Shintaro Ida (Kumamoto Univ.)

### １．目的

酸化グラフェン(GO)は、エポキシ基やカルボキシル基などの様々な表面官能基を持ち、また層間では多くの水分子を含むため、非常に高いプロトン伝導性を有することが知られている。また、GO は、その作製方法や作製後の処理方法によって、サイズ だけでなく、表面官能基を制御することも可能である。一般に炭素化合物の酸素官能基は、FT-IR や $^{13}$C-NMR などの分析方法によって検討されることが多いが、これらの手法で、半定量分析を行うことは難しい。一方、X 線光電子分光法（XPS）を用い ることで、酸化グラフェンを代表とする酸素系材料の官能基の種類や量を検討できることを示してきた 1)。また、GO の最も主要な官能基であるエポキシ基は Grotthuss メカニズムによるプロトン伝導サイトとし 有効に働き、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。そこで、我々は、GO の酸素官能基は、作製方法や、酸化方法および還元方法により制御したり、化学反応により、官能基の導入を行ってきた。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．実験方法

エポキシ基のみの官能基を持つ GO を Brodie 法で、エポキシ基に加えて、ヒドロキシル基をカルボキシル基を併せ持つ GO を Hummers 法で作製した。また、カルボキシル基を多く有する GO は、Hummers 法で作製した GO をメタノールに分散させ、酸素通気しながら光還元を 行うことで作製した。代表的なスルホン化剤である塩化スルホン酸を用いて GO シート上にスルホ基を導入した GO を作製した。それぞれの GO を水などの溶媒に分散させ、吸引濾過することで自立膜を得た。この自立膜両面を光還元後、さらに各回数サイクリックボルタンメトリー(CV)スキャンを繰り返すことで両極を電気化学的に酸化還元し、電気化学キャパシタ電極を作製した。電気化学試験(CV、充放電)、インピーダンス 、FT-IR、XRD、XPS を用いて評価・解析を行った。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に示すように作製方法によって、GO の官能基を制御することができること、また、メタノール溶液中の還元方法によって、カルボキシル基が多くなることが分かった。以前の我々の研究で電気化学的に還元した方法では、CH（欠陥）が非常に多く形成されるため、非常に高い電気化学キャパシタとして作用することも発見した。これらの得られた知見から、全固体型オールカーボンデバイスとして rGO(電極)/GO(固体電解質)/rGO(電極)スーパーキャパシタ(GOSC)を構築した 1)。この GOSC は、 GO 表面を電気化学的に処理することで、GO を固体電解質に、電気化学的に還元した rGO を電極として利用 することで、バインダーを必要としないスーパーキャパシタが実現できる。また、固体電解質として利用する GO 内に $H_2SO_4$ を添加することによって静電容量が著しく増加することを見出してきた 2)。$H_2SO_4$ を添加することにより、層間内の水が多くなることにより、プロトン伝導が増加したためである、また、スルホ基を導入すると、キャパシタの繰り返し特性がが著しく増加することを見出した。以上のことから、XPS は GO の表面官能基の評価に最も適したツールであり、 表面官能基を制御することは、GO の特性向上に必要不可欠なことであることが分かった。

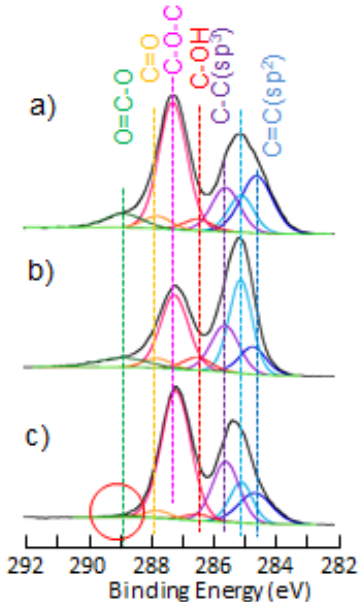



Fig.1 XPS C1s spectra of a) Normal Hummers', b) Mild Hummers' c) Brodie Method.

1) C. Ogata *et al. Chem. Commun*., **52** (2016) 3919,
2) C. Ogata *et al. ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **9** (2017)26151.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

# セッション2（特別講演）

2020年3月17日(火) 11:15 〜 12:00 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

主催：キャパシタ技術委員会

## [1L04(特別講演)] 濃厚電解液の精密構造解析と分子レベル機能設計

○藤井 健太[1]（1. 山口大学大学院）

11:15 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1L04

## 濃厚電解液の精密構造解析と分子レベル機能設計

○藤井健太（山口大院創成）

Molecular Design of Concentrated Electrolytes for Electrochemical Devices

Kenta Fujii (Yamaguchi Univ.)

### １．目的

塩濃度を極限まで高めた超濃厚電解液が従来型の希薄系有機電解液に代わる新規電解液材料として注目を集めている。この超濃厚電解液は、金属塩（例えば、Li 塩）を高濃度化するだけで電位窓を大幅に拡張でき、溶媒選択の制限を取り払うことができる等、希薄系電解液にはない特長が次々と報告されているが [1,2]、その機能設計や組成最適化の方法論は既存の電気化学研究の枠組みに留まっているが現状である。したがって、実際の反応場となる電極/電解液界面の設計に加えて、溶液化学や計算科学に裏打ちされた電解液（バルク）の機能制御に関する分子レベル研究が重要視されてきている。我々の研究グループでは、超濃厚電解液を「Li イオン・対アニオン・溶媒分子の３成分間の相互作用により規定できる分子集合体」として捉え、電解液機能設計に関する諸問題を分子間相互作用の理解と制御によって解決することを目的としている。本講演では、Li 塩と有機溶媒からなる濃厚電解液の溶液構造解析法について紹介し、Li イオンが関わる凝集構造の可視化および電極反応特性との相関について分子レベルで議論した。

### ２．実験

LiX 塩（X: TFSA および FSA)および種々の有機溶媒からなる超濃厚電解液に対して実験（Raman 分光測定、放射光 X 線散乱実験、輸送特性評価）と計算化学（量子化学計算、MD シミュレーション）を組み合わせた精密構造解析を行い、濃厚電解液中の特殊構造を可視化した。さらに、汎用的な電極材料（グラファイト負極など）を用いた電気化学特性評価（CV 測定、充放電試験）により、Li イオンの溶存構造と電極反応特性の相関を議論した。

### ３．結果および考察

金属イオンへの配位能を示す Gutmann ドナー数($D_N$ 値)が比較的大きく、分子サイズが小さい溶媒、例えば、*N*,*N* -ジメチルホルムアミド（DMF, $D_N$ = 26.6）では、(1) LiTFSA 塩 ： 溶媒のモル比が 1:4 の濃度を境に、単核[Li(DMF)$_4$]錯体から[Li$_x$(DMF)$_y$(TFSA)$_z$]$_n$ をベースとする連続多核錯体への構造変化が起こること、(2) Li 塩濃度の増加に伴い多核錯体の連結数 *n* が大きくなり、電気化学安定性および電極反応特性（グラファイト負極への挿入・脱離反応）が向上することがわかった。[3,4] 一方、$D_N$ 値が小さく、嵩高い溶媒である TFEP（tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate, $D_N$ = 14.1）では、すべての塩濃度（希薄～超濃厚）で Li イオンの多核化は起こらず（単核および二核錯体のみ生成）、Li イオンの挿入・脱離反応は観測されなかった。放射光 X 線散乱実験と MD シミュレーションを組み合わせた動径分布関数解析（PDF 解析）を実施したところ、この結果は、溶媒分子の嵩高さにより誘起される「溶媒和の立体効果」に起因しており、嵩高い TFEP 分子により Li イオンの溶媒和圏内に立体反発が生じ、複数個の Li イオンを取り込んだ凝集構造（多核錯体）を形成することができないことが明らかとなった。[5,6] この Li イオン多核錯体形成の抑制は、分子サイズの小さい配位子を微量添加することで解消することができる。実際に、超濃厚 Li 塩/TFEP 電解液にアセトニトリル（AN）を少量添加することで溶媒和の立体効果が緩和され、コンパクトかつ連続的な Li イオン多核錯体を形成することが精密構造解析により確認でき、Li イオン錯体の構造秩序化に伴いグラファイト負極に対する可逆的かつ良好な電極応答（Fig. 1）、理論容量に匹敵する充放電特性を示すことが明らかとなった。

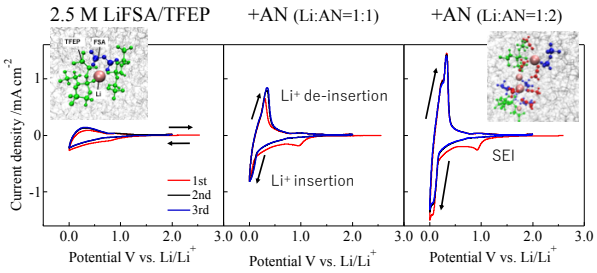



**Fig. 1** CVs for the graphite electrode in (left) 2.5 M LiFSA/TFEP, (center) 2.5 M LiFSA/TFEP+AN (LiTFSA:AN = 1:1), and 2.5 M LiFSA/TFEP+AN (LiTFSA:AN = 1:2) electrolytes, together with the typical snapshot of the Li ion complexes obtained by MD simulations. Scan rate: 0.2 mV s$^{-1}$.

(1) Y. Yamada et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5039 (2014).; (2) L. Suo et al., *Science.* **350**, 938 (2015).; (3) K. Fujii et al., *J. Phys. Chem. C* **120**, 17196 (2016).; (4) K. Fujii et al., *J. Phys. Chem. C* **121**, 22720 (2017).; (5) M. Sogawa et al., *J. Phys. Chem. C* **123**, 8699 (2019).; (6) S. Sawayama et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 11435 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

# セッション3（学生講演）

2020年3月17日(火) 13:30 ～ 14:30 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

主催：キャパシタ技術委員会

## [1L05(学生講演)] バナジウムイオンレドックス型ハイブリッドキャパシタの開発

○半澤 侑弥[1]、吉原 佐知雄[1] （1. 宇都宮大学）

13:30 ～ 13:45

## [1L06(学生講演)] $RuO_2$ナノシートと $MnO_2$微粒子の相乗効果によるキャパシタンス向上

○齋藤 亮太[1]、佐藤 祐輔[2]、滝本 大裕[2,3]、秀島 翔[1,2,3]、杉本 渉[1,2,3] （1. 信州大院総合工、2. 信州大維維、3. 信州大先鋭材料研究所）

13:45 ～ 14:00

## [1L07(学生講演)] 高濃度リチウム塩を含む Liイオンキャパシタ用 TetraPEGゲル電解質の電気化学特性

○韓 智海[1]、藤井 健太[1] （1. 山口大学　大学院）

14:00 ～ 14:15

## [1L08(学生講演)] $TiO_2$(B)ナノシートの小型化に伴う表面レドックス挙動の解析 (Analysis of surface redox properties of $TiO_2$(B) nanosheets associated with their miniaturization )

○長谷 樹[1]、滝本 大裕[2,3]、秀島 翔[1,2,3]、杉本 渉[1,2,3] （1. 信州大院総合工、2. 信州大繊維、3. 信州大先鋭材料研究所）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1L05

## バナジウムイオンレドックス型ハイブリッドキャパシタの開発

○半澤侑弥[1]，吉原佐知雄[1]（宇都宮大院工[1]）

Development of Vanadium Ion Redox Hybrid Capacitor
Yuuya Hanzawa,[1] Sachio Yoshihara[1] (Graduate School of Eng. Utsunomiya Univ.[1])

### １．目的

本研究では，レドックスフロー電池に使用されているバナジウムイオンを擬似容量付加の電解液として採用し,電気二重層キャパシタ（EDLC）のエネルギー密度向上を狙った.今回,異なる表面・内部構造の炭素電極を比較し,活性炭繊維布における擬似容量付加のメカニズムを考察した.セルにバッチ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 $VOSO_4$+4.0 M $H_2SO_4$, Blank として 4.0 M $H_2SO_4$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[ACF]CH900-20(kuraray 製)またはカーボンフェルト[CF]AAF304ZS（toyobo 製）,集電体にグラッシーカーボン,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(北斗電工)を使用した.

CV 測定の条件として,作用極面積を 1.0×1.0 $cm^2$,対極面積を 1.5×1.5 $cm^2$ 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 1 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 $cm^2$ 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

走査速度 1 mV/s 時の CV 測定結果を Fig. 1 に示した. ACF に関して,バナジウムを加えたもので正極側の 0.759 V *vs.* SCE, 0.096 V *vs.* SCE, 負極側の-0.499 V *vs.* SCE を中心とした酸化還元ピークが確認され, それぞれ $V^{5+}/V^{4+}$,$V^{4+}/V^{5+}$と $V^{2+}/V^{3+}$のものであり,擬似容量を付加することができたと考える. ピーク位置以外でも電気二重層特有の箱型の一定のピークが見られ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.しかし CF における CV 測定結果と比較すると $V^{5+}\rightarrow V^{4+}$の還元ピーク, $V^{2+}\rightarrow V^{3+}$酸化ピークが小さいことが分かる.このことから ACF 特有の細孔構造および電気二重層容量が擬似容量における放電反応を阻害していると考えられる.

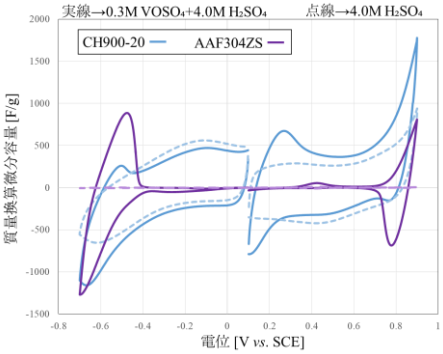



Fig. 1 走査速度 1 mV/s における CV 曲線

定電流充放電測定における結果を Fig. 2 に示した. 図の縦軸には電位をとり, 横軸に充放電時間を取っている. このとき, 充電から放電に切り替わる時を 0 とし, 負の値を充電, 正の値を放電とした. バナジウムを添加することによって,放電容量に関して 32.8 %,エネルギー密度に関して, 32.9 %の改善が見られた.バナジウムを添加することで充放電曲線の傾きが緩やかになっていることから擬似容量による影響だと考えられる.

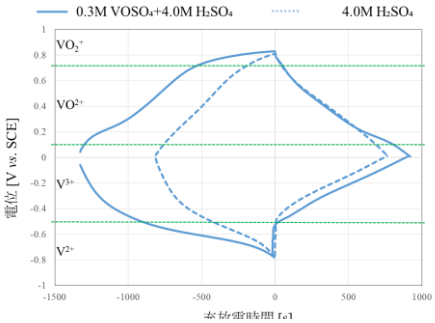



Fig. 2 CH900-20 における充放電曲線

(1) Sachio Yoshihara, Shunsuke Wakuda, Yuuya Hanzawa, *Jounal of Applied Physical Science International*,**10**(3):106-122,[2018].

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1L06

## $RuO_2$ナノシートと $MnO_2$ 微粒子の相乗効果によるキャパシタンス向上

○齋藤亮太[1]，佐藤祐輔[2]，滝本大裕[2,3]，秀島　翔[1,2,3]，杉本　渉[1,2,3]
（信州大院総合工[1]，信州大繊維[2]，信州大先鋭材料研究所[3]）

Improvement of specific capacitance by synergy between $RuO_2$ nanosheets and $MnO_2$ particles

Ryota Saito,[1] Yusuke Sato,[2] Daisuke Takimoto,[2,3] Sho Hideshima,[1,2,3] and Wataru Sugimoto[1,2,3]
(Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University,[1]
Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,[2]
Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University[3])

### １．目的

$MnO_2$は、中性電解液中において表面および表面近傍でのファラデー反応による疑似容量を示すことに加え、高い酸素発生過電圧を有することから、水系ハイブリットキャパシタの正極電極材料として研究されている[1]。一般的な$MnO_2$電極は導電助剤としてカーボン材料を、バインダーとしてPVDFを導入した合材電極が用いられている。しかしながら、カーボン材料や高分子バインダーは電気化学的に活性が低い。これらの使用量を減らすことでエネルギー密度と出力密度の向上が見込める。近年導電性ナノシートが導電助剤かつバインダーとして作用するアクティブバインダーとして利用されている[2]。本研究では、高い電子伝導性、疑似容量性を有する$RuO_2$ナノシート[3]をアクティブバインダーとして利用を検討した。

### ２．実験

既報に従い$RuO_2$ナノシート[3]と$MnO_2$微粒子[4]を合成した。$MnO_2$微粒子を超純水に分散させた後に、$RuO_2$ナノシートコロイドを加えて、$MnO_2$-$RuO_2$複合体分散液を得た。この分散液を鏡面研磨したグラッシーカーボン上にキャストし$MnO_2$-$RuO_2$複合体電極とした。三極式セルを用いて、1 M $Li_2SO_4$（25°C）中で0.6-1.2 V vs. RHEの電位範囲においてサイクリックボルタンメトリーを行った。対極は白金、参照極としてAg/AgCl（sat. KCl）を用いた。

### ３．結果および考察

合成した$MnO_2$-$RuO_2$複合体をFE-SEMを用いて観察したところ、200 nm程度の$MnO_2$微粒子がシートサイズ1 μm程度の$RuO_2$ナノシートに内包された構造を有していることが分かった。続いて、種々のモル比で合成した$MnO_2$-$RuO_2$複合体の2および50 mV $s^{-1}$における比静電容量の変化をFigure 1に示す。$MnO_2$微粒子および$RuO_2$ナノシートの2 mV $s^{-1}$における比静電容量はそれぞれ144, 233 F $g^{-1}$だった。それに対して、20 mol%の$RuO_2$ナノシートを添加した際の2 mV $s^{-1}$における比静電容量は188 F $g^{-1}$であり、$MnO_2$と比較して1.3倍の値を示した。また、$RuO_2$ナノシートの添加量を80 mol%まで増加しても大きな比静電容量の変化はなかった。続いて、50 mV $s^{-1}$における比静電容量の比較を行った。50 mV $s^{-1}$における$MnO_2$の比静電容量が 23 F $g^{-1}$であるのに対して、10, 20 mol%の$RuO_2$ナノシートを添加した際の複合体の比静電容量はそれぞれ134 F $g^{-1}$、155 F $g^{-1}$であり、$MnO_2$単体の約6倍となった。比静電容量が向上した要因を明らかにするため、$MnO_2$と$RuO_2$の重量あたりの比静電容量を算出した。その結果、比静電容量の向上は（1）$RuO_2$ナノシートが$MnO_2$への導電助剤として作用したこと、（2）$MnO_2$粒子がスペーサーとして作用することで$RuO_2$ナノシートのスタックを抑え利用率が向上したことに起因していると考えられる。

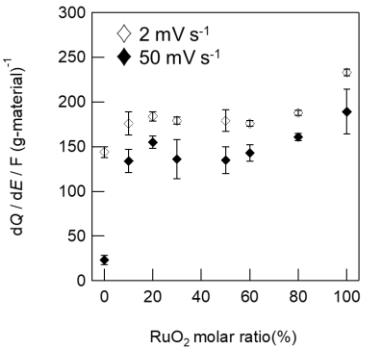



Figure 1. Specific capacitance of $MnO_2$-$RuO_2$ composites as a function of $RuO_2$ nanosheet content.

【謝辞】本研究の一部は、科学技術振興機構（JST）の産学共創プラットファーム共同推進プログラム（OPERA JPMJOP1843）からの委託および石福金属興業（株）との共同研究による成果である。

参考文献

1. H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **144**, 220 (1999).
2. L. Yu, L. Hu, B. Anasori, Y. T. Liu, Q. Zhu, P. Zhang, Y. Gogotsi and B. Xu, *ACS Energy Lett.*, **3**, 1597 (2018).
3. K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu and W. Sugimoto, *Inorg. Chem.*, **49**, 4391 (2010).
4. S. Devaraj and N. Munichandraiah, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4406 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1L07

## 高濃度リチウム塩を含む Li イオンキャパシタ用 TetraPEG ゲル電解質の電気化学特性

○韓　智海[1]，藤井　健太[1]（山口大学[1]）

TetraPEG gel electrolytes with high concentration of Li salts for Li-ion capacitors

Jihae Han,[1] Kenta Fujii[1](Yamaguchi Univ.[1])

### １．目的

高分子ゲル電解質は、電解液を高分子網目で擬固体化したソフトマテリアルであり、液体電解質に近いイオン伝導性および適度な柔軟性を示す。我々の研究グループでは、反応末端の異なる二種の四分岐ポリエチレングリコール(TetraPEG)をイオン液体中で直接ゲル化する方法論を確立しており、(1) 極めて低い高分子濃度(< 5 wt%)でも均一網目構造を有する高強度ゲル電解質を作成できること[1]、(2) 液体電解液に匹敵するイオン伝導度を有し、優れたキャパシタ特性示すことを報告している[2]。本研究では、アセトニトリル(AN)を溶媒とする超濃厚電解液を反応場として TetraPEG のゲル化反応を行い、生成したゲル電解質の基礎物性および電気化学特性を評価した。

### ２．実験

Li 塩には LiTFSA [TFSA: bis(trifluoromethanesulfonyl)amide]を選択し、これを AN 中に高濃度で溶解した超濃厚電解液（$c_{Li}$ = 4.2 M）に、マレイミドおよびチオール末端を有する TetraPEG prepolymer（TetraPEG-MA および TetraPEG-SH）をそれぞれ溶解し、当量混合することでゲル化を行った。このゲル化過程を時間分解紫外可視分光法（UV-vis）により調べ、ゲル化反応の反応速度定数 ($k_{gel}$) および架橋率 ($p$)を算出した。また、得られた TetraPEG ゲル電解質に対して、引張試験、イオン伝導度測定、LSV 測定および CV 測定（3 極式セル; 試験極:graphite および activated carbon (YP-50F), 対極・参照極: Li 箔）を行い、ゲルの材料特性や電気化学的特性に及ぼす高分子濃度依存性(0, 5, 10 wt%)を議論した。

### ３．結果および考察

Li 塩を含まない TetraPEG-MA/AN と TetraPEG-SH/AN 溶液を混合するのみでは、MA と SH の末端交差反応は進行しなかった。しかしながら、高濃度の Li 塩を溶解した超濃厚電解液中ではゲル化反応が進行し、UV スペクトルを速度論的に解析したところ、末端濃度の二次式(-d[−MA]/dt = $k_{gel}$[−MA][−SH])に従うことがわかった。ゲル化完了時間における架橋率 $p$ は高分子濃度に依存せず 90%を超えることが明らかとなり、これは結合欠陥の少ない均一網目構造を形成したことを示唆している。$p$ > 95%の条件で作成した TetraPEG ゲルに対して引張り試験を行なったところ、約 3.5 倍の延伸に耐えうる優れた機械的強度を示しめすこと、その弾性率は高分子濃度に強く依存することが分かった。一方、TetraPEG ゲル電解質のイオン伝導度は高分子濃度(5, 10 wt%)に依存せず、対応する液体電解液(濃厚 LiTFSA/AN)に近い値を示した。5 wt% TetraPEG ゲル電解質に対して得られた CV 測定の結果を Fig. 1 に示す（グラファイトおよび活性炭電極）。グラファイト負極では、Li イオンの挿入・脱離反応に対応する明瞭な電流応答が観測されたものの、その電流密度は液体電解液よりも小さい。一方、活性炭電極におけるイオンの吸・脱着挙動は液体系とほぼ同様であった。当日は、これら電気化学特性に及ぼす高分子濃度依存性の結果も合わせて発表する。

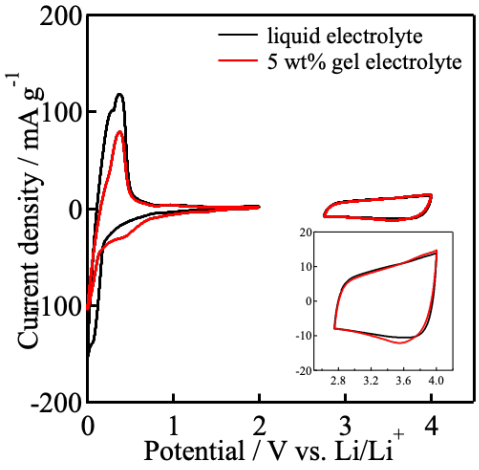



Fig. 1 Cyclic voltammograms observed for the graphite and activated electrodes in 5 wt% TetraPEG gels containing 4.2 M LiTFSA/AN electrolyte, together with the corresponding liquid electrolytes. Scan rate: 0.1mA $s^{-1}$.

[1] Hashimoto et al., *Macromolecules*, **49**, 344-352 (2016); Ishikawa et al., *Polymer*, **166**, 38-43, (2019).
[2] Yoshitake et al., *Chem. Lett.*, **48**, 704-707 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1L08

# $TiO_2$(B)ナノシートの小型化に伴う表面レドックス挙動の解析

○長谷　樹[1]，滝本大裕[2, 3]，秀島　翔[1, 2, 3]，杉本　渉[1,2,3]
（信州大院総合工[1]，信州大繊維[2]，信州大先鋭材料研究所[3]）

Surface redox properties of size controlled $TiO_2$(B) nanosheet
Itsuki Nagatani,[1] Daisuke Takimoto,[2, 3] Sho Hideshima[1, 2, 3], Wataru Sugimoto[1, 2, 3]
(Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University,[1]
Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,[2]
Research initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University,[3])

## １．目的

$TiO_2$(B)は、高速な $Li^+$インターカレーションが可能であり、グラフェンと同程度の理論容量を持つ高電位負極材料として注目されている。$TiO_2$(B)結晶内を $Li^+$は、*b* 軸方向の一次元拡散によって移動するため、*b* 軸方向のサイズを短縮することで出力特性が向上できる。水熱法によって合成される $TiO_2$(B)ナノチューブやナノ粒子といった低次元なナノ材料は *b* 軸方向のサイズが短く、優れた出力特性が期待できるが、サイズ制御が困難である。一方で、$TiO_2$(B)ナノシートは、出発原料として用いた $H_2Ti_4O_9$ ナノシートコロイドへの超音波の照射時間の調整によって *b* 軸方向のサイズの短縮が可能と考えられる。そこで、本研究ではサイズを制御した $TiO_2$(B)ナノシートを合成し、バルクと表面レドックスの反応解析を行い、*b* 軸サイズの短縮による効果を検証した。

## ２．実験

層状チタン酸($H_2Ti_4O_9$)をはく離して得た $TiO_2$ ナノシートを超音波処理し、大型(300 nm)、中型(150 nm)、小型(70 nm)$TiO_2$ ナノシートを合成した。合成した $TiO_2$ ナノシートコロイドを多孔質集電体（垂直配向還元型グラフェン電極[1]）に真空含浸した後、乾燥、熱処理(350°C, 2 h, $N_2$ フロー)を経て、シートサイズの異なる $TiO_2$(B)ナノシート電極を作製した。作用極に $TiO_2$(B)電極、参照極と対極に Li 箔、電解液に 1 M $LiPF_6$/EC-DEC を用いて、1~3 V vs. $Li/Li^+$でサイクリックボルタンメトリーを行った。

## ３．結果および考察

サイクリックボルタンメトリーより求めた、0.5 mV $s^{-1}$ での比容量は $TiO_2$(B)(300 nm)、(100 nm)、(70 nm)電極でそれぞれ 186、334、332 mAh $g^{-1}$ であった。これらの値はそれぞれ $TiO_2$(B)の理論容量の 56、99、99%である。したがって、*b* 軸サイズの短縮によって理論容量の約 99%を達成した。また、容量保持率（0.5 mV $s^{-1}$ での比容量に対する 10 mV $s^{-1}$ での比容量）は、$TiO_2$(B)(300 nm)、(150 nm)、(70 nm)電極で、41、47、63%であり、*b* 軸サイズが短くなるにつれて向上していた。

*b* 軸短縮による $TiO_2$(B)の $Li^+$挿入反応への影響を検証するため、容量分離（式(1) $i=k_1v+k_2v^{0.5}$）を用いて、「電気二重層と表面近傍のレドックスによるキャパシティブな領域(*b*=1.0)」と「バルクのレドックスによる拡散律速な領域(*b*=0.5)」に二分した[2]。まず、この結果の整合性を確認するために、それぞれの領域のピーク電流に対し *b* 値解析（式(2) $i=av^b$）を行った。その結果、キャパシティブな領域は *b* = 1.0、拡散律速な領域は *b* = 0.5 であり、*b* 値解析における各領域の挙動と一致していることが分かった。続いて、キャパシティブな領域の静電容量を算出し、各走査速度での静電容量に対する寄与率を算出した。その結果、*b* 軸サイズの短縮に伴って表面近傍のファラデー反応の寄与が増加していることが分かった（Figure 1）。以上より、出力特性の向上は *b* 軸サイズの短縮によるキャパシティブな表面近傍のファラデー反応の寄与が増加したことに起因していることが分かった。

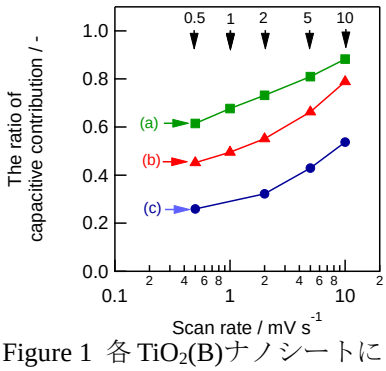



Figure 1 各 $TiO_2$(B)ナノシートにおけるキャパシティブな容量寄与の走査速度依存性。$TiO_2$(B)のナノシートサイズ (a) 70 nm、(b) 150 nm、(c) 300 nm

**謝辞**：本研究の一部は、科学技術振興機構の先端的低炭素化技術開発(JST-ALCA, JPMJAL1008)の委託による研究成果である。

**参考文献**

1. D. Mochizuki, R. Tanaka, S. Makino, Y. Ayato and W. Sugimoto, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 1033 (2019).
2. J. Wang, J. Polleux, J. Lim and B. Dunn, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14925 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

# セッション4（学生講演）

2020年3月17日(火) 14:30 ～ 15:30 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

主催：キャパシタ技術委員会

[1L09(学生講演)] 人造と天然黒鉛を出発材料としたデブリフリー還元型酸化グラフェンの電気化学特性

○伊藤 佳那[1]、齋藤 亮太[1]、滝本 大裕[2,3]、秀島 翔[1,2,3]、杉本 渉[1,2,3] （1. 信州大学総合工、2. 信州大繊維、3. 信州大先鋭材料研究所）

14:30 ～ 14:45

[1L10(学生講演)] ハイフ゛リット゛キャハ゜シタ用テ゛ュアルカチオン電解液による $H_2$ガス発生抑制メカニズムの解析

○近岡 優[1]、奥野 雄太[1]、櫻井 雅人[1]、上田 司[1]、岩間 悦郎[1]、直井 和子[2]、直井 勝彦[1,3] （1. 東京農工大学、2. 有限会社ケー・アント゛・タ゛フ゛ル、3. 次世代キャハ゜シタ研究センタ ー）

14:45 ～ 15:00

[1L11(学生講演)] Effect of Nitrogen-Doping in Graphene on the Performance as a Supercapacitor Electrode

○ヤダヴ ロヒト[1]、ジョシ プレルナ[1]、原 正則[1]、吉村 雅満[1] （1. 豊田工業大学）

15:00 ～ 15:15

[1L12(学生講演)] Mn-Ni酸化物固溶体電極のキャパシタ特性と充放電機構

○丹羽 優希[1]、犬飼 潤治[2]、野原 愼士[2] （1. 山梨大学　大学院医工農学総合教育部、2. 山梨大学　クリーンエネルギー研究センター）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1L09

## 人造と天然黒鉛を出発材料としたデブリフリー還元型酸化グラフェンの電気化学特性

○伊藤佳那[1]，齋藤亮太[1]，滝本大裕[2,3]，秀島 翔[1,2,3]，杉本 渉[1,2,3]
（信州大院総合工[1]，信州大繊維[2]，信州大先鋭材料研究所[3]）

Electrochemical properties of debris-free reduced graphene oxide using artificial and natural graphite as starting materials

Kana Ito,[1] Ryota Saito,[1] Daisuke Takimoto[2,3], Sho Hideshima[1,2,3], and Wataru Sugimoto[1,2,3]
(Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University[1], Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University[2], Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University[3])

### １．目的

還元型酸化グラフェン(rGO)は高い電子伝導性を有し、スーパーキャパシタやリチウムイオン電池の電極材料として利用が検討されている。rGO の純度は中間体である酸化グラフェン(GO)の純度に左右される。通常、GO には合成時の強酸性条件下やはく離時の超音波処理により生じるデブリと呼ばれるナノサイズの不純物が存在する[1]。デブリは rGO の電子伝導性を阻害すると報告されている[2]。

本研究では、デブリが電気化学特性に与える影響を検討した。GO の合成には、出発材料に通常天然黒鉛が用いられるが、あらかじめ精製された純度の高い人造黒鉛を用いることでデブリの生成が抑制できると考え、2 種類の材料で比較を行った。

### ２．実験

改良 Hummers 法に基づき、天然黒鉛(Z-5F)および人造黒鉛(TIMAREX® KS 4 GRAPHITE)から天然 GO と人造 GO を合成した。その後、NaOH 水溶液中で GO 分散液を還流しデブリを除去し、得られた材料をデブリフリー GO とした。GO は超純水、デブリフリー GO はアセトニトリル：超純水＝１：１の溶媒に分散させた。分散液をグラッシーカーボン(GC)電極にキャストし、水素還元することで天然または人造 rGO/GC 電極を作製した。電気化学測定には、三極式セルを用い、0.5 M $H_2SO_4$ 電解液中で、対極に Pt メッシュ、参照極に Ag/AgCl を用いて測定を行った。

### ３．結果および考察

天然 GO および人造 GO からデブリを除去し合成したデブリフリーGO の酸化挙動を熱重量分析(TGA)、形態観察を走査型電子顕微鏡(SEM)により行ったところ、デブリの除去に成功したことを確認した。また、ラマン分光法および XPS の分析結果から、デブリ除去処理により構造欠陥は生じないものの、還流操作により GO が還元されることが分かった。

Figure 1 に天然 rGO、人造 rGO、デブリフリー天然 rGO、デブリフリー人造 rGO の走査速度に対するキャパシタンスをプロットした図を示す。天然と人造ともにデブリ除去によりキャパシタンスが向上した。この結果は絶縁体物質であるデブリを除去したことに起因していると考えられる。また、デブリ除去前後の XPS の結果から、デブリ除去により C=C 結合が増加したことを確認しているため、電子伝導性が向上したことも示唆される。

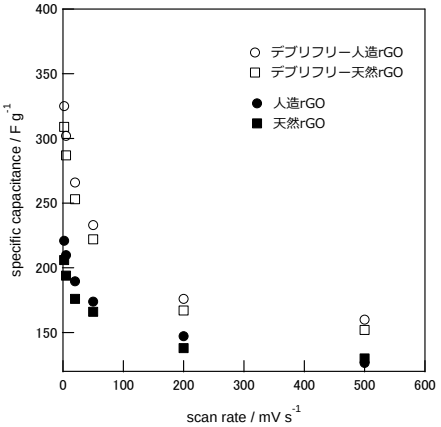



Figure 1. Specific capacitance of natural rGO and artificial rGO, debris-free natural rGO, debris-free artificial rGO at different scan rates.

［謝辞］本研究の一部は、科学技術振興機構の先端的低炭素化技術開発(JST-ALCA, JPMJAL1008)の委託による研究成果である。

### 参考文献

(1) J. P. Rourke, P. A. Pandey, J. J. Moore, M. Bates, I. A. Kinloch, R. J. Young and N. R. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3173-3177 (2011).
(2) Z. Guo, S. Wang, G. Wang, Z. Niu, J. Yang and W. Wu, *Carbon N. Y.*, **76**, 203–211 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1L10

## ハイブリッドキャパシタ用デュアルカチオン電解液による $H_2$ ガス発生抑制メカニズムの解析

○近岡優(D1, s197121x@st.go.tuat.ac.jp)[1]，奥野雄太[1]，櫻井雅人[1]上田司[1]，
岩間悦郎[1]，直井和子[2]，直井勝彦[1,3*]
（東京農工大院工[1]，（有）ケー・アンド・ダブル[2]，東京農工大次世代キャパシタ研究センター[3]）

Dual-Cation Electrolytes for Low $H_2$ Gas Generation of $Li_4Ti_5O_{12}$//AC Hybrid Capacitor system

Yu Chikaoka,[1] Yuta Okuno,[1] Masato Sakurai,[1] Tsukasa Ueda,[1] Etsuro Iwama,[1] Wako Naoi,[2] and Katsuhiko Naoi[1,3*]
(Tokyo University of Agri. and Tech.,[1] K & W Inc.,[2] Advanced Capacitor Research Center [3])

### 1．目的

正極活物質に活性炭(AC)，負極活物質にスピネル型チタン酸リチウム($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO)を用いたハイブリッドキャパシタは，正負両極に AC を用いた電気二重層キャパシタ(EDLC)と比較し，高エネルギー密度型蓄電デバイスとして注目されてきた。我々は溶媒にプロピレンカーボネート(PC)，電解質にテトラフルオロホウ酸リチウム($LiBF_4$)を用いた通常の”単塩系電解液”に，イオン伝導を向上させる目的で支持塩:スピロビピロリジニウムテトラフルオロボレート($SBPBF_4$)を混合した”デュアルカチオン電解液”を用いた結果，EDLC に匹敵する出力特性を達成した[1)]。しかし，LTO//AC ハイブリッドキャパシタでは高温・高電圧動作時に LTO 負極側で $H_2$ ガスが発生するという課題が依然として残っていた。これに対し我々は，$SBPBF_4$ を混合したデュアルカチオン電解液を適用することで $H_2$ ガス発生を低減できることを見出した。本研究では，デュアルカチオン電解液における $H_2$ ガス発生抑制メカニズムを発生ガス量/種類および SEI 抵抗/成分から解明を目指した。

### 2．実験

正極に AC（YP-50F, 厚膜:400 μm），負極に LTO（厚膜:200 μm），電解液に 1 M $LiBF_4$ + x M $SBPBF_4$/PC（x = 0 ~ 3）を用いてラミネートセルを作製した。フロート試験として CC-CV(3.5 V) 充電を 60 ℃で 200 時間行なった。フロート試験後，GC/SEM/XPS/EIS 測定を行なった。EIS 測定では AC//AC または LTO//LTO 対称セルを用いてフロート試験前後の抵抗成分を評価した。

### 3．結果および考察

Fig. 1 にフロート試験後のガス発生量と成分を示す。Fig. より，デュアルカチオン系では $SBPBF_4$ 濃度増加に伴って $H_2$ ガス発生量が減少した。また、劣化試験前後の電極における EIS 測定結果から AC 正極側では単塩系・デュアルカチオン系ともに大きな差異がなかった(Fig.なし)。一方, LTO 負極側において，単塩系と比較してデュアルカチオン系では $R_{SEI}$(皮膜抵抗)の抑制を確認した(Fig. 2)。これは LTO 負極側での SEI 形成が抑制されたためだと考えられる。実際に SEM 観察から，単塩系では劣化後に堆積物が多量に存在するのに対し，デュアルカチオン系では堆積物が抑制されていた。

LTO//AC 系での $H_2$ ガス発生は AC 正極から放出される吸着水が LTO 負極に到達し, PC 溶媒の分解を加速することが主要因と考えられる[2)]。デュアルカチオン系では 1) $SBPBF_4$ の存在によって LTO 界面近傍の PC 溶媒数が減少したこと，2) $SBP^+$の分解物として生じるルイス塩基性物質が LTO の固体酸点を中和したこと，によって LTO 負極側での PC 溶媒分解とそれに伴う $H_2$ ガス発生が抑制されたと考察した。

1) Y. Chikaoka *et al.*, ISEECap 2019, P22, Nates, France (2019).
2) E. Iwama *et al.*, *J. Electrochem. Acta*, **301**, 312 (2019).

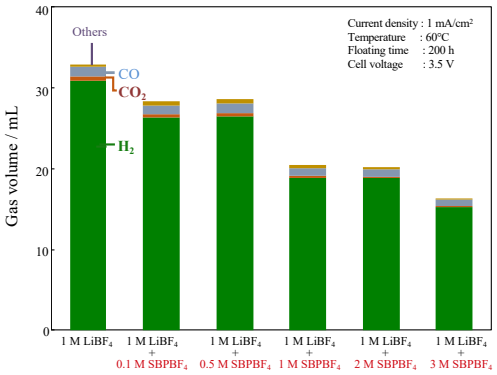



Fig.1 Amount of generation gases after float tests in the single electrolyte system and Dual-Cation electrolyte system.

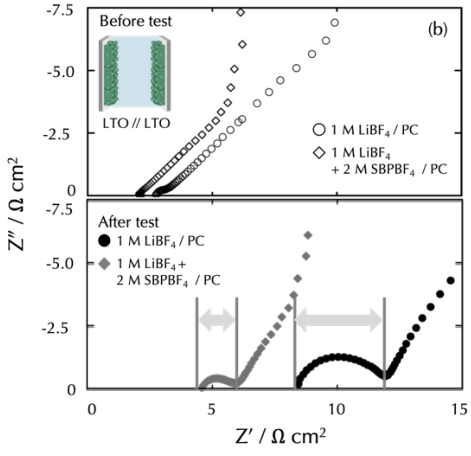



**Fig. 2.** EIS spectra for LTO//LTO symmetric cells before/after high-voltage test.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1L11

## Effect of Nitrogen-Doping in Graphene on the Performance as a Supercapacitor Electrode

○Rohit Yadav, Prerna Joshi, Masanori Hara, Masamichi Yoshimura (Toyota Technological Institute)

### 1. Introduction:

Supercapacitor is an energy storage device with high charge storage capacity and excellent cyclic stability due to its high surface area and easy ion accessibility. It is classified into electric double-layer capacitors (EDLCs), pseudocapacitors and hybrid capacitors, on the basis of their charge storage mechanism. EDLC behaviour is commonly shown by carbon materials because the charge storage in carbon materials takes place via electrolyte ion intercalation inside the porous carbon electrode forming an electrostatic double layer, resulting in the charging of the electrode. On the other hand, the charge is stored via oxidation and reduction (redox reaction) of the electrode with electrolyte ions in pseudocapacitors. Among available carbon materials for EDLC, graphene emerged as a potential candidate due to its high mechanical strength, high surface area, and high electrical conductivity.[1] However, in the case of pristine graphene, the stacking of sheets via van der Waals interaction decreases the surface area, resulting in low intrinsic capacitance.[2] In this study, we aim to overcome this limitation, by incorporation of nitrogen (N) into the reduced graphene oxide (rGO) lattice via pyrolysis in the presence of urea at various temperatures.

### 2. Experimental:

For the synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide (N-rGO), graphite oxide (GO) was synthesized using the modified Hummers' method,[3] then the obtained GO was dispersed in DI water and mixed with an aqueous solution of urea (GO: urea = 1:7 wt./wt.). The high weight ratio of GO: urea was used to develop a clear understanding of the effect of pyrolysis temperature on the N-doping configuration. Both the materials were mixed and ultrasonicated for 1 h to get a uniform dispersion. The mixture was freeze-dried and pyrolyzed at various temperatures (600, 700, 800 and 900 °C) for 1 h in an inert atmosphere. The obtained black color product was washed thoroughly with 1 M HCl and dried in vacuum at 60 °C for 3 h. The synthesized electrode materials were characterized using both physical and electrochemical techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (GDC).

### 3. Results and Discussion:

XPS confirmed the formation of GO and N-rGO with varying nitrogen doping from 15 to 5.8 at. % with increasing pyrolysis temperature from 600 to 900 °C. Deconvolution analysis of C 1s and N 1s revealed the effect of pyrolysis temperature on carbon and nitrogen functionalities. Temperature change causes a change in the amount of N doping and configuration of nitrogen defects (i.e. pyridinic, pyrrolic and graphitic), depending on their stability at higher temperatures. Raman spectrum was also deconvoluted into 4 peaks as I peak, D peak, D" peak and G peak, respectively in order to study the complex nature of nitrogen induced defects. N-rGO synthesized at 800 °C showed the highest specific surface area (152.3 $m^2/g$) and the highest areal capacitance of 138.4 $mF/cm^2$ from the GDC profile obtained in 0.5 M $H_2SO_4$ electrolyte. The cyclic stability showed a 21.7% increase in capacitance after 10000 cycles of charge-discharge. This could be due to the electrochemical activation of nitrogen functionality or oxygen functional group on the surface of the electrode. The above characterizations reveal the potential use of N-rGO as an active material for supercapacitor electrodes.

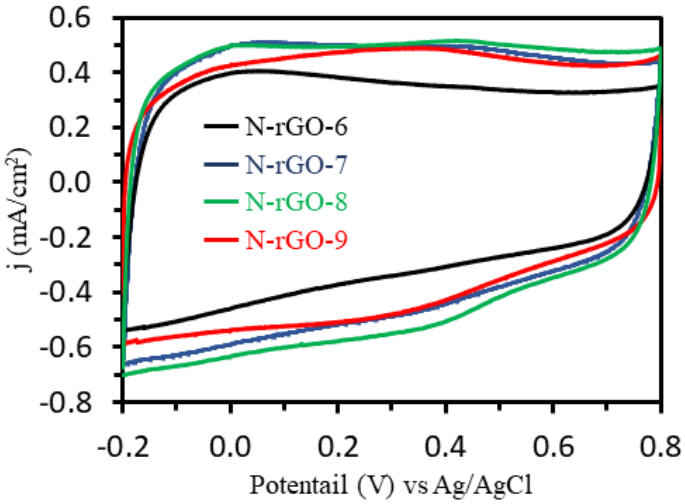



**Fig. 1.** Cyclic Voltammetry of N-rGO samples at 5 mV/s.

[1] H. H. Huang *et al*. Sci. Rep. **8**, 6849 (2018).
[2] L. Sun *et al*. RSC Adv. **2**, 4498 (2012).
[3] W. S. Hummers *et al*. J. Am. Chem. Soc. **80**, 1339 (1958).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1L12

## Mn-Ni 酸化物固溶体電極のキャパシタ特性と充放電機構

○丹羽優希 [1]，犬飼潤治 [2]，野原慎士 [2]（山梨大院医工農 [1]，山梨大学クリーンエネルギー研究センター[2]）

Supercapacitive Characteristics and Charge/Discharge Mechanism of Mn-Ni Oxide Solid Solution Electrodes
Yuki Niwa,[1] Junji Inukai,[2] and Shinji Nohara[2] (Integrated Graduate School of Medicine, Engineering, and Agricultural Sciences, [1] Clean Energy Research Center, [2] Univ. of Yamanashi)

### 1．目的

近年、急速充放電が可能で長寿命である電気化学キャパシタが注目され、その中でも理論容量の高いマンガン酸化物は、レドックスキャパシタの代表的な電極材料として盛んに研究が行われている。Zuo らは 2 価の Mn-Ni 酸化物固溶体（Mn-Ni-O）電極と活性炭電極を組み合わせた水系非対称キャパシタが最大 2.4 V の作動電圧を示すことを報告した [1]。しかし、質量当りの比容量、エネルギー密度等は示されておらず、作製条件、微細構造等も最適であるかどうか不明瞭である。これまで演者らはこの Mn-Ni-O 電極の作製条件を検討した結果、LiCl 水溶液中で上限 1.5 V vs. Ag/AgCl まで電位窓が拡大し、水系非対称キャパシタにおいて上限電圧 2.5V を達成した [2]。しかし、その電極の比容量は一般的な 4 価のマンガン酸化物電極に比べると大きく劣っており、さらにファラデー反応を伴う充電機構も明らかでない。そこで本研究では、2 価の Mn-Ni-O 電極の高エネルギー密度化と水系非対称キャパシタへの応用を目的として、この電極の作製条件を最適化しキャパシタ特性を評価するとともに、充放電における酸化数変化を XPS により初めて見積もった。

### 2．実験

導電性向上のため炭素を付与した Mn-Ni-O/C を、水熱合成とその後の熱処理により Ti メッシュ基体上に析出させて電極を作製した。水熱合成時の前駆体溶液の構成物質の濃度を変化させ、作製条件を最適化した。電極の物性評価は SEM、EDX、XRD、ICP により行った。電気化学特性は、対極に活性炭電極、参照極に Ag/AgCl/飽和 KCl 電極を使用し、室温、1 M LiCl 水溶液中でサイクリックボルタンメトリー（CV）により評価した。Mn-Ni-O/C 電極をカソード、活性炭電極をアノードとして用いて水系非対称キャパシタを構築し、そのセル特性を定電流充放電試験により評価した。電極の充放電機構の知見を得るために、電極を 0、0.5、1.0、1.5 V vs. Ag/AgCl の各電位に保持し、その後、XPS 測定を行うことにより Mn の平均酸化数を見積もった。

### 3．結果および考察

最適化した電極試料では、組成が $Mn_{0.75}Ni_{0.25}O$ である酸化物固溶体が Ti 基体上に比較的均質に析出していることがわかった。Fig. 1 より、最適化した Mn-Ni-O/C 電極は上限 1.5 V vs. Ag/AgCl の電位窓を有するとともに、比容量 363 F $g^{-1}$（Mn-Ni-O 基準）を達成し、最適化前の電極と比べて比容量が大幅に向上することが明らかとなった。これは電極構造および前駆体溶液組成の改善により、電極活物質の利用率が向上したためであると考えられる。この Mn-Ni-O/C 電極を用いた水系非対称キャパシタセルは上限電圧 2.5 V を達成し、エネルギー密度 23.3 Wh $kg^{-1}$ および平均出力密度 12.7 kW $kg^{-1}$ を示した。今後はアノードも改良することによって、さらなる高エネルギー密度化が期待できる。

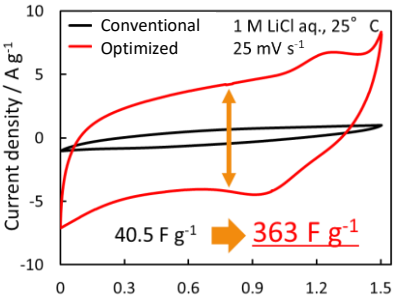



Fig. 1　Cyclic voltammograms of MnNiO/C electrodes.

異なった電極電位における Mn の酸化数を、XPS 測定より見積もった（Fig. 2）。充放電時に電極中の Mn の酸化数が 2 価付近から 4 価付近まで変化することが初めて明らかとなった。このことは Mn 酸化物電極のさらある高容量化に向けて非常に重要な指針になりうる。

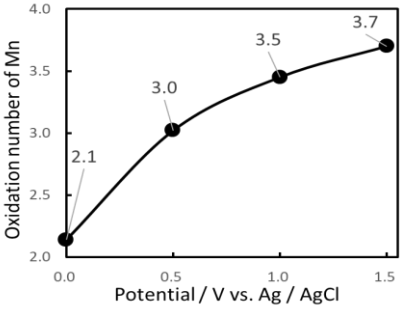



Fig. 2　Average oxidation number of Mn in MnNiO/C electrodes.

本研究は JSPS 科研費 19K05596 の助成を受けたものである。

(1) W. Zuo et al., *Adv. Mater.*, **29**, 1703463 (2017).
(2) 丹羽ら，*日本化学会第 99 春季年会講演予稿集*, 3D5-13 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

# セッション5（一般講演）

2020年3月17日(火) 15:30 ～ 16:30 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

主催：キャパシタ技術委員会

## [1L13(一般講演)] EDLCキャパシタの4V駆動に向けた結晶/非晶カーボン電極の開発

○澤田 裕樹[1]、和田 拓也[1]、福井 弘司[1]、中壽賀 章[1] （1. 積水化学工業（株））

15:30 ～ 15:45

## [1L14(一般講演)] $RuO_2$ナノシートと $TiO_2$ナノシートのシナジー効果による $RuO_2$のキャパシタンス向上

○佐藤 祐輔[1]、齋藤 亮太[2]、滝本 大裕[1,3]、秀島 翔[1,2,3]、杉本 渉[1,2,3] （1. 信州大繊維、2. 信州大院総合工、3. 信州大RISM研）

15:45 ～ 16:00

## [1L15(一般講演)] キャパシタへの応用を指向した2成分系有機イオン性柔粘性結晶の作製とイオン伝導性評価

○藤田 正博[1]、山口 将平[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、久保田 智志[2]、石本 修一[2] （1. 上智大学、2. 日本ケミコン）

16:00 ～ 16:15

## [1L16(一般講演)] 2成分系有機イオン性柔粘性結晶を用いた電気二重層キャパシタ

○石本 修一[1]、久保田 智志[1]、白石 晏義[1]、藤田 正博[2] （1. 日本ケミコン(株)、2. 上智大学）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1L13

## EDLC キャパシタの 4V 駆動に向けた結晶/非晶カーボン電極の開発

○澤田裕樹，和田拓也，福井弘司，中壽賀　章（積水化学）

Development of carbon electrode for 0-4V operation by electlic double-layer capacitor.
Yuuki Sawada, Takuya Wada, Hiroji Fukui, Akira Nakasuga (Sekisui Chem.,)

### １．目的

電気二重層キャパシタ（EDLC）の電荷貯蔵メカニズムは電極／電解液界面に形成される電気二重層に電荷を貯蔵するデバイスであり、長寿命、高出力特性に優れている．しかしながら電極表面におけるイオンの物理的な吸着・脱着を利用しているため、リチウムイオン電池に比較してエネルギー密度が一桁ほど低いという問題がある[1]．そこで電極の表面積を増やすための賦活法の検討や、単位面積当たりのイオンの吸着量を増やすための高電圧作動の検討がなされてきた．なかでも高電圧作動はリチウムイオンキャパシタ（Lithium Ion Capacitor, LIC）としての検討は多くなされているが、EDLC で 4V クラスの充放電を達成した事例の報告はほとんどない．EDLC の高電圧化を阻害している因子は電解液とバインダーの電気化学的な分解による副反応が進むためと考えられる．そこで本研究ではバインダーレス電極の作成が可能な結晶/非晶カーボン複合体を用いて電極を作製し、電位窓の広いイオン液体を電解液に用いた EDLC の 0 - 4.0V 充放電を検討したので報告する．

### ２．実験

結晶性カーボンとして膨張黒鉛（PF8、東洋炭素社製）、非晶性カーボンの原料としてポリエチレングリコール（三洋化成工業社製）および賦活剤として炭酸カリウムを重量比 1：234：470 でアルミナ製容器に入れ $N_2$ 雰囲気下で 420℃、1 時間加熱することで結晶性カーボンと非晶カーボンの複合体および炭酸カリウムの混合物を得た．次いで $N_2$ 雰囲気下で 850℃にて 1 時間加熱することでアルカリ賦活処理を行った．生成物は熱水洗浄により生成物中のカリウム化合物を除去し、最終生成物であるミクロ凹凸構造をもつ結晶／非晶カーボン複合体（EEXG™-C）を得た．最終生成物である EEXG™-C の評価は XRD（結晶性）、TG-DTA（構成比）、SEM（外観形状）、BET（比表面積）、細孔分布（メソ孔）、充放電特性等により行った．

### ３．結果および考察

最終生成物である EEXG™-C はマイクロメートルサイズの凹凸構造を持つことが SEM により確認された（Fig.1）．また、TG-DTA 及び XRD の結果から、結晶性カーボンと非晶性カーボンの含有量は重量比で約 10：90 であった．この EEXG™-C はバインダーを用いずに、16 kN のプレス処理をすることで自立膜を形成することが可能であった．非晶成分が多いため柔らかく、プレス処理により凹凸構造が互いに噛み合ったことで自立膜を形成したと考えられた．また、結晶性カーボンも含有していることから導電性が高く、導電助剤の追加使用も必要とせず、EDLC 用の電極膜を形成することが可能であった．

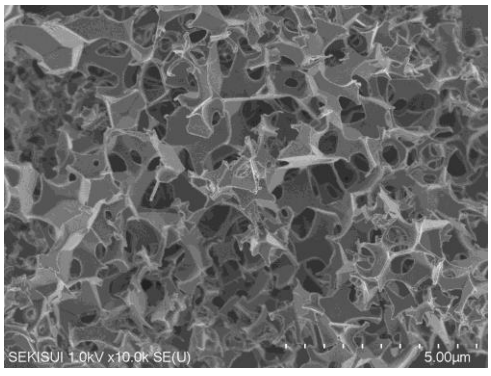



**Fig.1** Scanning Electron Microscopic image of EEXG™-C.

この EEXG™-C のみをプレス処理して作製した電極膜を正負極に用い、ガラス製セパレータ、電解液にイオン液体を用いて 3 極式 UFO セルを組み立て、5.0mA にて充放電測定を行ったところ、0 - 4.0V 作動にて正負極とも電解液の分解などは起こらず、安定した充放電挙動を示した．

(1) Hitoshi Kuwagaki, *Tanso*, **2013**, No. 256, 48-51 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1L14

## $RuO_2$ ナノシートと $TiO_2$ ナノシートのシナジー効果による $RuO_2$ のキャパシタンス向上

○佐藤 祐輔[1]，齋藤 亮太[2]，滝本 大裕[1,3]，秀島 翔[1,2,3]，杉本 渉[1,2,3]
（信州大繊維[1]，信州大院総合工[2]，信州大 RISM 研[3]）

Capacitance improvement of $RuO_2$ due to synergetic effects between $RuO_2$ nanosheets and $TiO_2$ nanosheets

Yusuke Sato[1], Ryota Saito[2], Daisuke Takimoto[1,3], Sho Hideshima[1,2,3], and Wataru Sugimoto[1,2,3]
(Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu Univ.[1], Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu Univ.[2], Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu Univ.[3])

### １．目的

酸化ルテニウムナノシート（$RuO_2$ns）は水系中性溶液中で高い比容量を示すこと、高レートにおいても容量減少率が小さいことから、電気化学キャパシタの正極活物質として有用である。しかしながら、天然存在量等を鑑みると実用化に向けた課題もあるため、$RuO_2$ の使用量低減、さらなる比容量の向上が課題となっている。そこで課題解決のために、$RuO_2$ns に $RuO_2$ の酸化還元応答に影響を与えない酸化チタンナノシート（$TiO_2$ns）を添加した $RuO_2$ns-$TiO_2$ns 複合体の電気化学特性・表面構造等を評価し、$TiO_2$ns 添加量と $RuO_2$ 比容量増幅効果の関係について検討した。

### ２．実験

$RuO_2$ns および $TiO_2$ns は既報を参考に調製した[1,2]。それぞれのナノシート分散液を混合して $RuO_2$ns のモル百分率が 25, 33, 50, 67, 75, 100%の $RuO_2$ns-$TiO_2$ns 混合分散液を調製し、グラッシーカーボン（GC）上に $RuO_2$ns 重量が等しくなるよう分散液を滴下して Nafion®で固定することで、$RuO_2$ns-$TiO_2$ns/GC 電極を作製した。サイクリックボルタンメトリーは対極に Pt、参照極に Ag/AgCl (sat'd KCl)、電解液に 0.5 M $H_2SO_4$ を用い、0.2～1.2 V vs. RHE となる電位範囲で 2～200 mV $s^{-1}$ の掃引速度で行った。

### ３．結果および考察

Fig.1 (a)は $RuO_2$ns のモル百分率が 25, 33, 50, 67, 75, 100%になるよう調整した $RuO_2$ns-$TiO_2$ns/GC 電極の $RuO_2$ あたりの比容量を表している。$RuO_2$ns の存在比に関わらず $RuO_2$ns-$TiO_2$ns/GC 電極の方が $RuO_2$ns/GC 電極よりも高い比容量を示しており、低掃引速度（2 mV $s^{-1}$）では 50%の時に、高掃引速度（200 mV $s^{-1}$）では 67%の時に比容量増加率が最大となった。また、$RuO_2$ の酸化還元に影響を与えない 0.9 V vs. RHE における充電電流が $RuO_2$ns/GC 電極よりも $RuO_2$ns-$TiO_2$ns/GC 電極の方が大きくなった。XRD より 11°付近にみられる $RuO_2$ns 同士の層間距離に依存するピークが $TiO_2$ 存在比の増加に伴って低角度側にシフトしており、層間距離が大きくなることを確認した（Fig.1 (b)）。これらの結果から $RuO_2$ の比容量が増加した要因として、$TiO_2$ns が $RuO_2$ns 同士の積層を防ぐスペーサーとしての役割を示し、$RuO_2$ns の有効比表面積が増加したためと考えられる。また、$RuO_2$ns のモル百分率が 50%未満の電極は 50%以上の電極と比べて比容量増加率が小さい。これは $RuO_2$ns 同士の接触箇所が減少したことにより、酸化還元応答時の電子伝導が制限されたことによる影響と考えている。

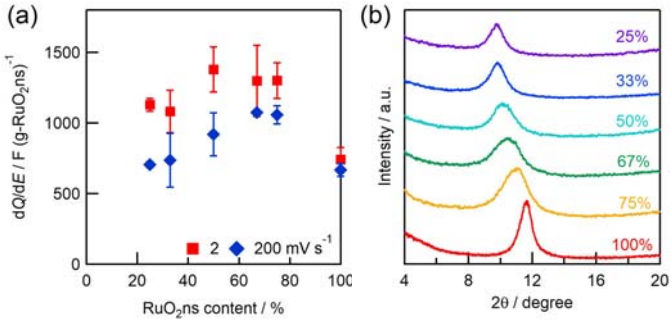



**Fig.1** (a) Relationship between specific capacitance based on mol ratio of $RuO_2$ and the $RuO_2$ns content, (b) XRD patterns of various $RuO_2$ns-$TiO_2$ns composites.

**論文**
(1) K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu, and W. Sugimoto, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4391-4393.
(2) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, and H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8329-8335.

謝辞：本研究の一部は、科学技術振興機構 産学共創プラットフォーム共同研究推進プログラム（JST-OPERA JPMJOP1843）からの委託、および石福金属興業(株)との共同研究による成果である。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1L15

## キャパシタへの応用を指向した 2 成分系有機イオン性柔粘性結晶の作製とイオン伝導性評価

○藤田正博[1]，山口将平[1]，竹岡裕子[1]，陸川政弘[1]，白石晏義[2]，久保田智志[2]，石本修一[2]
（上智大[1]，日本ケミコン株式会社[2]）

Fabrication of Binary Organic Ionic Plastic Crystals for Supercapacitors and Their Ionic Conductivity
Masahiro Yoshizawa-Fujita,[1] Shohei Yamaguchi,[1] Yuko Takeoka,[1] Masahiro Rikukawa,[1]
Yasuyoshi Shiraishi,[2] Satoshi Kubota,[2] and Syuichi Ishimoto[2] (Sophia Univ.,[1] Nippon Chemi-con.[2])

### 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[1]。これまで、ピロリジニウムカチオンと種々のアニオンを組み合わせた OIPC を合成し、構造と物性の相関を報告してきた[2,3]。電気二重層キャパシタ（EDLC）の電解質として応用するためには、OIPC のイオン伝導性を更に向上させる必要がある。本研究では、従来とは異なるアプローチとして、2 種の OIPC を複合化し、それら複合体の諸特性（相転移温度、熱分解温度、結晶構造、イオン伝導性）に及ぼす複合化の影響を調べた。

### 2．実験

*N*-Methylpyrrolidine と iodoethane の四級化反応により、前駆体である有機塩を合成した。その後、アニオン交換反応を行うことで、4 種のピロリジニウム塩を合成した（図 1）。[P12][TFSA]と[P12][CFSA]、[P12][FSA]、または[P12][TCM]を所定の物質量比で混合し、dichloromethane 中で撹拌後、真空乾燥することで 3 種の複合体を作製した。各複合体を TFSA/CFSA、TFSA/FSA、TFSA/TCM と表し、複合体中の[P12][TFSA]の物質量比を *x* で表す。各 OIPC 及び複合体の熱分析を行い、相転移温度及び熱分解温度を調べた。XRD 測定により、各複合体の結晶構造を調べた。複素インピーダンス測定を行い、イオン伝導度を求めた。

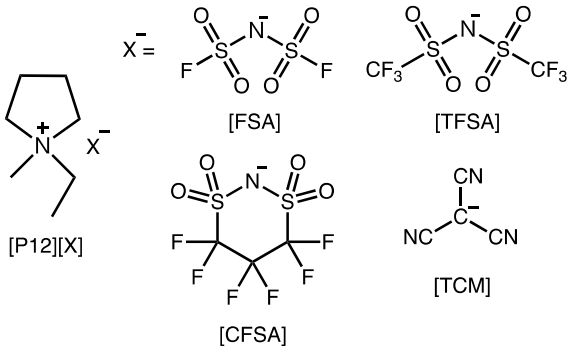



Fig. 1 Chemical structures of OIPCs used in this study.

### 3．結果および考察

各複合体の 25 ºC におけるイオン伝導度と *x* の関係を図 2 に示す。[P12][TFSA]、[P12][CFSA]、[P12][FSA]、[P12][TCM]のイオン伝導度は、それぞれ $1.0\times10^{-8}$、$1.1\times10^{-8}$、$3.4\times10^{-7}$、$6.2\times10^{-6}$ S cm$^{-1}$ であった。いずれの複合体においても、*x* が 0.5 程度までイオン伝導度が向上し、各 OIPC のイオン伝導度よりも高い値を示した。*x* が 0.5 以上の範囲では、イオン伝導度が低下した。TFSA/FSA および TFSA/TCM は、*x* が 0.5 のとき、$10^{-5}$ S cm$^{-1}$ 以上のイオン伝導度を示し、[P12][TFSA]のイオン伝導度よりも 3 桁以上高い値を示した。TFSA/CFSA のイオン伝導度は、*x* が 0.5 および 0.6 のとき、$10^{-7}$ S cm$^{-1}$ 以上であり、他の物質量比よりも高い値であった。OIPC に所定量のアルカリ金属塩（Li や Na 塩等）を添加すると、イオン伝導度が向上することが知られている[1,2]。2 種の OIPC を複合化しても、アルカリ金属塩と同様の効果が得られることがわかった。

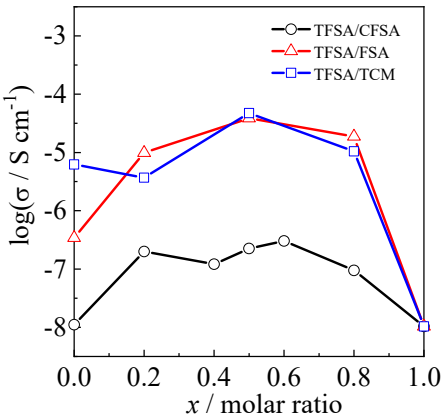



Fig. 2 Relationship between *x* and ionic conductivity at 25 ºC for binary OIPCs.

(1) H. Zhu, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, M. Forsyth, *Trends Chem.*, **1**, 126 (2019).
(2) H. Yamada, Y. Miyachi, Y. Takeoka, M. Rikukawa, M. Yoshizawa-Fujita, *Electrochim. Acta,* **303**, 293 (2019).
(3) S. Yamaguchi, H. Yamada, Y. Takeoka, M. Rikukawa, M. Yoshizawa-Fujita, *New J. Chem.*, **43**, 4008 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1L16

## 2 成分系有機イオン性柔粘性結晶を用いた電気二重層キャパシタ

○白石 晏義[1]，久保田 智志[1]，石本 修一[1]，藤田 正博[2]（日本ケミコン株式会社[1]，上智大学[2]）
All-solid-state Supercapacitor Using Binary Organic Ionic Plastic Crystals as Solid Electrolytes
Yasuyoshi Shiraishi,[1] Satoshi Kubota,[1] Syuichi Ishimoto,[1] and Masahiro Fujita[2](Nippon Chemi-Con.,[1] Sophia Univ.[2])

### 1．目的

ワイヤレスセンサーネットワーク(WSN)の高度化に向けて、電力供給するための小型蓄電デバイスの需要が大幅に高まることが予想される。電気二重層キャパシタ(EDLC)は高い安定性、パワー密度を有するために、WSN システムにおける補助電源やエナジーハーベスティングの蓄電デバイスとしての利用が期待されている。しかし、EDLC は漏れ電流(LC)が高く、主電源の容量消費量の低減やエナジーハーベスティングでの蓄電効率の向上のために、LC を低減させる必要がある。そこで、我々は、有機イオン性柔粘性結晶(OIPC)に着目し、EDLC の全固体化を検討した。単成分系 OIPC を用いた全固体 EDLC は、低 LC 化できたものの抵抗が高くなり、低抵抗化が課題であることがわかった。そこで今回は、単成分系 OIPC に比べて高いイオン導電率を示す 2 成分系 OIPC を用いることで、全固体 EDLC の低抵抗化と低 LC 化を実現したので報告する。

### 2．実験

活性炭の水系スラリーを Al 箔に塗工することで活性炭電極を作製した。固体電解質をアセトニトリルに 10 wt%溶解させた溶液を、活性炭電極及びセパレーターに滴下、乾燥を行うことで固体電解質を充填させた。充填させた素子を対向させた後に、ラミネート封止することで全固体 EDLC(約 0.4 F)を作製した。固体電解質には、2 成分系 OIPC の P12CFSA/TFSA(5/5)(物質量比)に四級アンモニウム塩とポリマーを添加したものを用いた。セルの充放電試験は電圧範囲 2.3-0 V, 25℃の条件で行った。LC 測定は、25℃において 2.3 V の電圧で 100 h 保持することで行った。

### 3．結果および考察

2 成分系 OIPC の P12CFSA/P12TFSA(5/5)に四級アンモニウム塩とポリマーを添加した固体電解質のイオン導電率は、25℃において $2.4\times10^{-3}$ S/cm であり、単成分系 OIPC の P12CFSA(塩、ポリマーを添加)の $2.6\times10^{-4}$ S/cm の約 10 倍の値となった。この固体電解質を用いて全固体 EDLC を作製し、電解液または単成分系 OIPC を用いたセルとの比較を行った。図 1 に電解液または固体電解質のセル抵抗を示す。OIPC を単成分系から 2 成分系にすることで、セル抵抗は約 10 分の 1 に低減することができ、セル設計によって電解液系と同等の値にすることができる範囲まで抵抗を低減させることができた。

図 2 に電解液系セル(約 0.4 F)との LC 値の比較を示す。全固体 EDLC の 100 h における LC は 0.70 μA の値を示し、電解液系の 3.34 μA と比較すると約 5 分の 1 まで低減することができた。これは、固体電解質が溶媒を含まないことと OIPC の骨格を形成している分子は移動しないことにより、活性炭と接触する物質が少ないためと推察される。当日は、全固体 EDLC のサイクル特性等の詳細なセル特性についても併せて報告する。

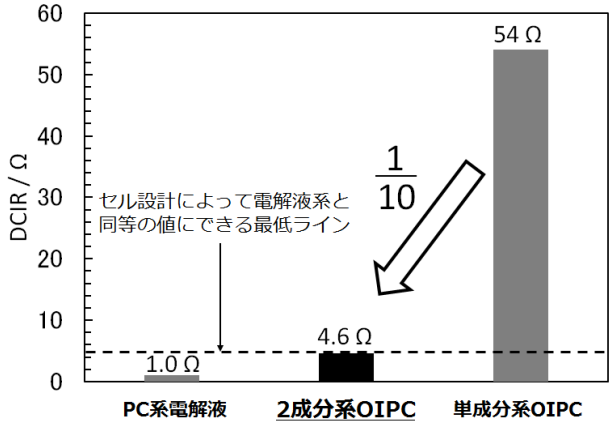



Fig. 1 Comparison of DCIR

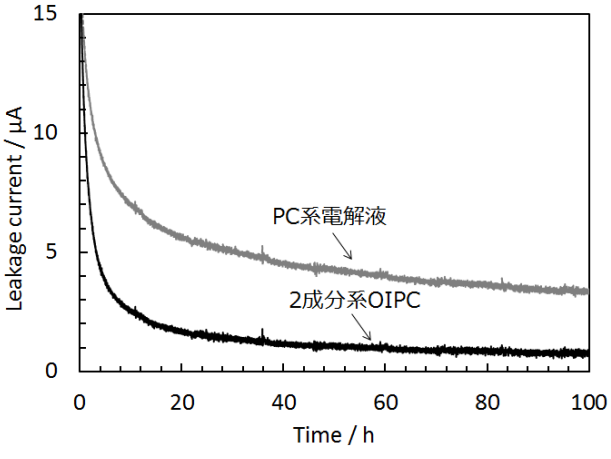



Fig. 2 Leakage current during CV charge

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

## セッション6（特別講演）

2020年3月17日(火) 16:30 ～ 17:15 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

主催：キャパシタ技術委員会

### [1L17(特別講演)] 電極カーボン材料における高耐食性と高比表面積の両立

○西原 洋知[1] （1. 東北大学）

16:30 ～ 17:15

©公益社団法人 電気化学会

# 1L17

## 電極カーボン材料における高耐食性と高比表面積の両立

○西原洋知（東北大多元研）

Achievement of Both Durability and High-Surface Area in Electrode Carbon Materials

Hirotomo Nishihara, (IMRAM, Tohoku Univ.)

電気二重層キャパシタ（EDLC）は 1 対の活性炭電極がセパレータを介して有機電解液に浸された構成をしており、そのエネルギー密度（$E$）は $E = (1/2)CV^2$（$C$: 容量, $V$: セル電圧）で与えられるため、セル電圧の増加は重要である。一般的な活性炭と有機電解液（$Et_4NBF_4$/PC や $Et_4NBF_4$/AN）の組み合わせでは、単セルの電圧は 2.8 V 程度が限界であり、それ以上の電圧を印加すると様々な劣化反応が生じ容量が低下する。このため、より高電圧が求められる用途に対しては、EDLC を積層した高出力モジュールが必要となる。例えば自動車等の用途を考えた場合、200～400 V 程度の電源が求められるが、このように高い出力電圧を得るには EDLC を数十～百以上積層する必要があり、モジュールが非常に大型化する。もし単セルの電圧を増加できれば、EDLC 単セルの積層数を減らすことができ高出力モジュールをよりコンパクトにすることができる。EDLC の劣化は活性炭電極と電解液との界面における不可逆的な化学反応が原因であるが、この劣化反応は電極炭素の構造に大きく左右される。安定な炭素電極の開発は、EDLC の高電圧化に重要であるだけでなく、高温でも安定な EDLC の開発にも繋がる。本講演では、従来は曖昧であった炭素電極側の劣化の原因サイトの究明に関する検討結果と、それを踏まえた高温・高電圧で安定な EDLC 電極材料の開発について解説する。

図 1 に示すように、活性炭は非常に複雑な構造をしている。このため、従来は具体的に活性炭のどの構造が直接的に劣化反応に寄与しているのかが不明瞭であった。そこで我々は 1800 °C まで加熱可能な昇温脱離（TPD）装置を用い、水素もしくは酸素で終端された炭素エッジサイトの全定量を行い、サイクリックボルタンメトリーから得られる不可逆容量との関係を調べた。その結果、正極での劣化は炭素の水素終端エッジサイトと、加熱した時に CO を放出するエッジサイト（水酸基、エーテル、カルボニル）に起因することが判明した[1]。そこで我々はエッジサイトが殆ど無い高比表面積の新規カーボン材料「グラフェンメソスポンジ（GMS）」を開発し[2]、さらにバインダーフリーの自立シートに成型したところ、1M $Et_3MeNBF_4$/PC 電解液中、60 °C で 3.5 V のフロート試験では 700 h 以上の安定性、室温では 4.4 V の安定動作を達成した[3]。

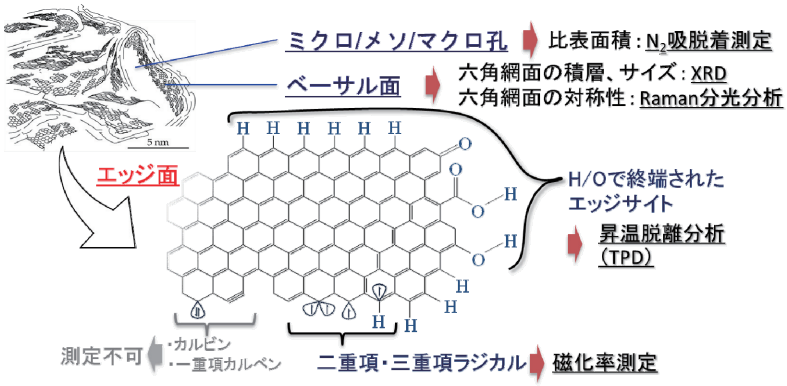



図 1. 活性炭の構造とエッジサイトの拡大図。それぞれの構造の分析方法を記した。

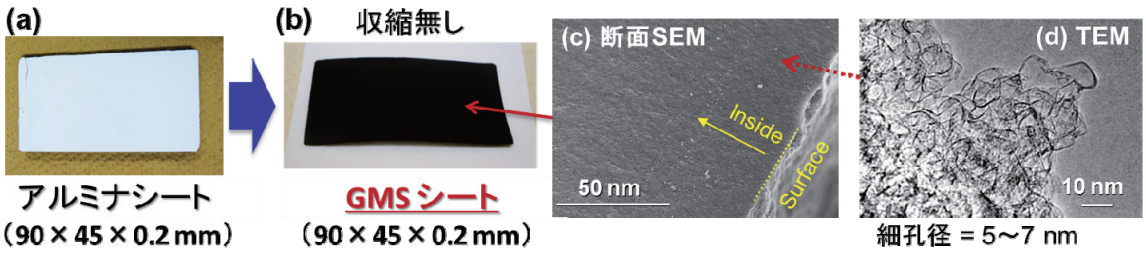



図 2. (a)アルミナシートを鋳型にした(b)自立 GMS シートの写真、(c)断面の SEM 写真、(d)TEM 写真。

1. Rui Tang, Hirotomo Nishihara, *et al. J. Mater. Chem. A*, **7**, 7480-7488 (2019).
2. Hirotomo Nishihara, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 6418-6427 (2016).
3. Keita Nomura, Hirotomo Nishihara, *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 1542-1549 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.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/学生講演）

2020年3月17日(火) 09:00 ～ 10:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

### [1M01(一般講演)] 減衰全反射遠紫外分光法を用いたイオン液体電解液中での金属イオン溶媒和による電子構造解析

○今井 雅也[1]、田邉 一郎[1]、池羽田 晶文[2]、尾崎 幸洋[3]、福井 賢一[1,4] （1. 大阪大学、2. 農研機構、3. 関西学院大学、4. 分子科学研究所）

09:00 ～ 09:15

### [1M02(学生講演)] イオン液体/電極界面におけるイオン吸着脱離ヒステリシスのアルキル鎖構造依存性

○岸田 響[1]、斉 成紫[1]、周 尉[2]、岩橋 崇[1]、大内 幸雄[1] （1. 東京工業大学、2. 上海大学）

09:15 ～ 09:30

### [1M03(一般講演)] 金属ナノ構造界面におけるプロトン伝導性柔粘性結晶の相転移挙動評価

○福島 知宏[1]、鈴木 慎哉[2]、村越 敬[1] （1. 北海道大学大学院理学研究院、2. 北海道大学大学院総合化学院）

09:30 ～ 09:45

### [1M04(一般講演)] 表面増強電子ラマン散乱による電気化学界面のその場計測

磯貝 太一[1]、本林 健太[1]、○池田 勝佳[1] （1. 名古屋工業大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1M01

## 減衰全反射遠紫外分光法を用いた
## イオン液体電解液中での金属イオン溶媒和による電子構造解析

○今井 雅也[1]、田邉 一郎[1]、池羽田 晶文[2]、尾崎 幸洋[3]、福井 賢一[1,4]
(1.大阪大、2.農研機構、3.関西学院大、4.分子研)

Spectroscopic Analyses of Electronic Structure of Metal Ions Solvated by Ionic Liquid using ATR-FUV Spectroscopy
Masaya Imai[1], Ichiro Tanabe[1], Akifumi Ikehata[2], Yukihiro Ozaki[3] and Ken-ich Fukui[1,4]
(Osaka Univ.,[1]NARO[2], Kwansei Gakuin Univ.[3], IMS[4])

---

### 1．目的

イオン液体は、従来の液体にはない優れた性質 (難燃性、高い電気伝導度、広い電位窓) を併せもつため、安全かつ高性能な Li-ion 電池の電解液としての応用が期待されている。電池の高性能化に向けては、駆動メカニズムを分子・電子構造レベルで解明することが必要不可欠である。特にエネルギーキャリアである金属イオンがイオン液体中で形成する溶媒和構造は、電極近傍での金属イオンの溶媒和／脱溶媒和過程を支配すると予想されるが、その詳細は十分に理解されていない。近年、減衰全反射遠紫外 (ATR-FUV) 分光法[1]を用いた遠紫外領域 (140 nm～) の吸収スペクトル測定手法が確立され、イオン液体が HOMO-LUMO 準位付近で起こす分子内・分子間電子遷移についての知見が得られた[2]。本研究では同手法を用いて金属イオンを含むイオン液体の吸収スペクトルを測定し、その溶媒和構造の研究に取り組んだ。

### 2．実験

本研究では、ATR-FUV 分光装置を使用した金属イオン添加イオン液体の吸収スペクトル測定、および励起状態計算(Gaussian16, TD-DFT 法) を使用した吸収スペクトルの帰属を行った。イオン液体として *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium-dicyanamide ([BMP][DCA])、金属イオンとして $Li^+$, $Ag^+$の bis(trifluoromethanesulfonyl)imide 塩 (Li[TFSI], Ag[TFSI]) を使用した。

### 3．結果および考察

Fig.1(左)に純粋な[BMP][DCA] (黒線) と金属イオンを含む[BMP][DCA]溶液 (色線) それぞれの吸収スペクトルを示す。[BMP][DCA]に固有な 200 nm 近傍の吸収帯に着目すると、$Li^+$添加によって短波長 (高エネルギー) シフト、$Ag^+$添加によって長波長 (低エネルギー) シフトした。つまり、スペクトルシフトの挙動が添加金属イオン種に依存することが判明した。Fig.1(右)に、$Li^+$, $Ag^+$と$[DCA]^-$が形成する最安定イオンペア構造の TD-DFT 計算で得られたスペクトルを示す。$[DCA]^-$の吸収ピーク波長 (点線) に対して Li[DCA]は短波長側、Ag[DCA]は長波長側に吸収ピークをもち、吸収スペクトルの挙動と一致した。このメカニズムを解明するため、各イオンペアで遷移中心となる分子軌道を解析した(Fig.2)。両者の遷移後電子状態がもつエネルギーを比較すると Li[DCA]の方が 0.405 eV だけ高く、スペクトルがより短波長 (高エネルギー) 側にシフトすることが説明できた。

また、各金属イオンの濃度に依存した吸収スペクトルを測定して多変量スペクトル分解 (MCR) を施すことで、平均的な溶媒和構造の解析にも取り組んだ。発表ではこの結果についても議論する予定である。

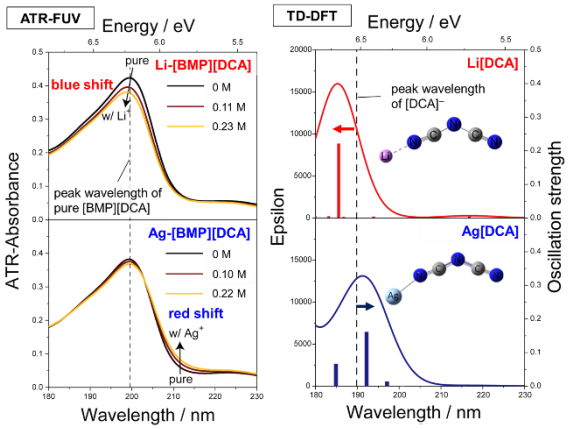



Fig.1　$Li^+$, $Ag^+$を含むイオン液体の ATR-FUV 吸収スペクトル(左)と TD-DFT 計算で得られたスペクトル(右).

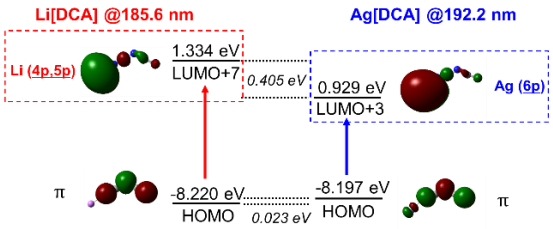



Fig.2　Li[DCA], Ag[DCA]の電子遷移中心となる分子軌道とそのエネルギー準位図.

(1) N. Higashi *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 103107 (2007).
(2) I. Tanabe *et al.*, *Analyst*, **143**, 2539 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M02

## イオン液体/電極界面におけるイオン吸着脱離ヒステリシスのアルキル鎖構造依存性

○岸田響[1]，斉成紫[1]，周尉[2]，岩橋崇[1]，大内幸雄[1]（東京工業大学[1]，上海大学[2]）

Alkyl Chain Structural Dependence of Ion Adsorption and Desorption Hysteresis at Ionic Liquid/Electrode Interface
Kishida Hibiki,[1] Qi Chengzi,[1] Zhou Wei,[2] Takashi Iwahashi,[1] Yukio Ouchi[1] (Tokyo Inst of Tech.,[1] Shanghai Univ.[2])

### １．目的

イオン液体は100℃以下で液体状態を示す塩の総称であり、難燃性、難揮発性、イオン伝導性、広い電気化学窓など、通常の分子液体とは異なる特徴的な物性を示し、電気化学デバイスへの応用が期待されている。電気化学反応場として重要な役割を担うイオン液体/電極界面において、通常の希釈電解液では見られない広い電位領域に渡るカチオン･アニオン吸着脱離のヒステリシス挙動が観測された。[1] これは、電極表面一層目・拡散層間でのイオン交換にポテンシャル障壁が存在することに由来するとされているが、[2] その要因は不明な点が多い。そこで本研究では、表面敏感な振動分光である赤外可視和周波発生振動分光法(IV-SFG)を用いて、イオン液体/Pt 電極界面におけるイオン吸着脱離ヒステリシスをカチオンのアルキル鎖構造依存性の観点から検討した。

### ２．実験

イオン液体(Fig.1)のカチオンには 1-alkyl-3-methylimidazolium ($[C_n mim]^+$ ; $n$ = 2 , 4 , 8)、1-(2-methylpropyl)-3-methylimidazolium ($[C_3(2\text{-Met})mim]^+$)、1-(2-ethylhexyl)-3-methylimidazolium ($[C_6(2\text{-Et})mim]^+$)、アニオンには bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($[TFSA]^-$)を用いた。イオン液体/電極界面における SFG 測定には三電極式電気化学セルを用いた。作用電極には鏡面研磨した多結晶 Pt 円板、対極には Pt 線、参照電極には Ag/Ag[OTf]電極を用いた。SFG 測定では $SO_2$ 対称伸縮振動($SO_2$-ss)由来のシグナルを計測し、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。

### ３．結果および考察

Fig.2(a)に$[C_4mim][TFSA]$のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。この系において-1500mV～+1000mV の電位窓が観測された。Fig.2(b)～(d)に$[C_4mim][TFSA]$/Pt 界面における$[TFSA]^-$アニオンの伸縮振動モード領域の SFG スペクトルを示す。なお Fig.2(c)では正から負への電位掃引で得られたスペクトルを○(ii)、負から正への電位掃引で得られたスペクトルを●(iv)で示している。まず Fig.2(b)において、1130$cm^{-1}$ 付近に $SO_2$-ss ピークが顕著に観測されるが、これは電極表面における$[TFSA]^-$アニオン吸着種由来と帰属される。一方 Fig.2(d)の-1500mV のスペクトルにおいて、$SO_2$-ss ピークがほぼ消失しているが、これは負電位掃引に伴う$[TFSA]^-$アニオン脱離を反映している。また Fig.2(c)に示す通り、0mV において電位の掃引方向に応じて異なるスペクトルが観測された。これは、$[C_4mim][TFSA]$/Pt 界面において、$[TFSA]^-$アニオンの吸着脱離挙動に電位応答ヒステリシスが生じることを示唆する。当日は他の系の結果と比較し、ヒステリシス挙動のアルキル鎖構造依存性について詳しく議論する。

(1) W. Zhou *et al*. *Electrochem. Commun.* **12**, 672 (2010).
(2) K. Motobayashi *et al. J. Phys. Chem. Lett.* 2013, **4**, 3110-3114

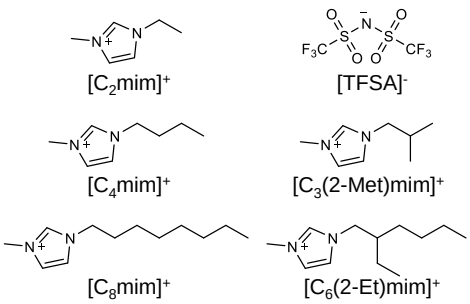



**Fig.1** Structures of ILs.

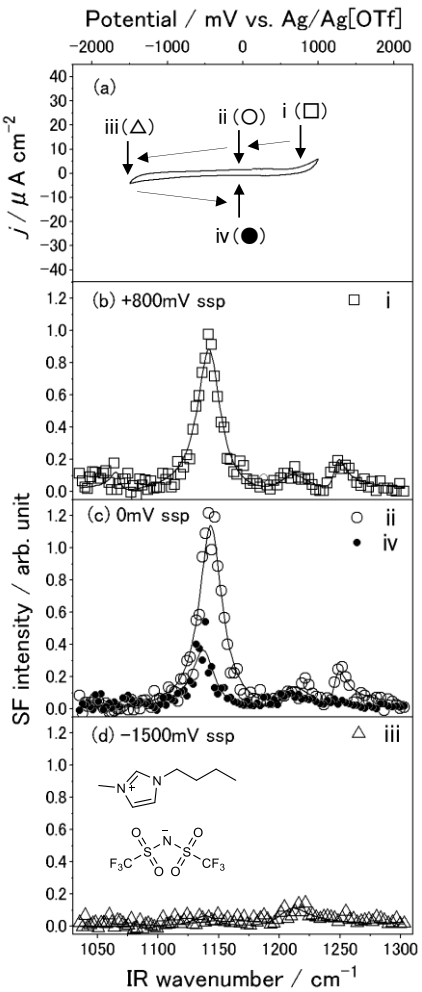



**Fig.2** (a) CV and (b)～(d) IV-SFG spectra measured at +800mV, 0mV, -1500mV of $[C_4mim][TFSA]$/Pt.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M03

## 金属ナノ構造界面におけるプロトン伝導性柔粘性結晶の相転移挙動評価

○福島知宏[1]，鈴木慎哉[2]，村越　敬[1]（北大院理[1]，北大院総化[2]）

Observation of Phase Transition Behavior of Proton-Conducting Plastic Crystal at Metal Nanostructure Interface
Tomohiro Fukushima,[1] Shinya Suzuki,[2] and Kei Murakoshi[1] (Department of Chemistry, Faculty of Science,[1] Graduate School of Chemical Sciences and Engineering,[2] Hokkaido University)

### １．目的

電極近傍の表面構造の制御により分子の挙動が規定され、電気化学反応の活性向上が可能となる。[1] 固体中においてもイオンが動的に動く固体電解質は基礎的、応用的観点からも着目されているが、イオン伝導制御の新たな設計指針が求められている。$CsH_2PO_4$ に代表されるプロトン伝導性柔粘性結晶は、高温相における $H_2PO_4^-$ の高温状態での回転配向の無秩序化に由来した高速なイオン伝導から着目されている物質系である。一方で $CsH_2PO_4$ は電極やセルの構造に依存して、その相転移温度やプロトン伝導度が異なることが知られており、一つの理由として、界面における反応がバルクでの物質相へと伝搬することが提案されつつある。[2] 本研究では金属ナノ構造上での $CsH_2PO_4$ の温度依存 Raman 分光計測を行い、バルクと界面における相転移挙動に関しての知見を得たので報告する。

### ２．実験

スライドガラスあるいは ITO 基板上にポリスチレンビーズ($\phi$ = 350 nm)をテンプレートとして電子線蒸着を行い、テンプレートを剥離することにより、Au ナノ構造を作製した。さらに $CsH_2PO_4$ 水溶液を静置乾燥させることにより、ナノ構造と $CsH_2PO_4$ の複合体の作成を行った。ナノ構造複合体の構造は X 線回折測定、原子間力顕微鏡(AFM)、走査型電子線顕微鏡(SEM)により同定を行った。785 nm を励起光とした偏光 Raman 計測を行い、強度依存性および温度依存性に関して検討を行った。

### ３．結果および考察

Figure 1 に複合体の SEM 像を示す。Au ナノ構造が観測されるだけではなく、$CsH_2PO_4$ が薄く表面を覆っている様子が観測された。また作成条件を変化させることにより、100 nm から 1 mm の厚さまで $CsH_2PO_4$ の厚みを制御することが可能であることが明らかとなった。いずれのサンプルにおいても X 線回折測定から Au ナノ構造に加えて $CsH_2PO_4$ に由来する回折が観測され、固体電解質が Au ナノ構造上へと担持されたことが確認された。Raman 散乱を計測したところ、同一測定条件下において $CsH_2PO_4$ 単体の結晶は Raman 信号を示さなかったのに対して、複合体においては Raman 信号が観測され、局在プラズモン増強の発現が示唆された。また Au ナノ構造において作成条件を変えることにより、偏光異方性を有する構造を用いた際には Raman 散乱光の偏光異方性が確認され、局在電場の寄与が確認された。この Raman 振動分光計測により結晶相転移の温度依存性に関して検討を行ったところ、まず $H_2PO_4^-$ の縮合化合物である $H_2P_2O_7^-$ に由来する Raman 振動は観測されず、化学反応を伴わない領域であることが保証された。興味深いことに Raman バンドのシフトが 60 ˚C 付近において観測され、柔粘性結晶相で有ることが明らかとなった。[3] さらに、昇温過程および降温過程において熱的ヒステリシスが観測された。一般に多くの分子の相互作用を伴う表面プロセスの観測は困難であるが、本件の計測によって界面特有のナノスケールでの相転移現象が観測され、新たなイオン伝導制御手法の可能性が示された。

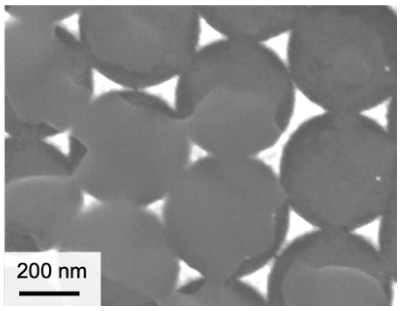



Figure 1. SEM image of $CsH_2PO_4$/Au nanostructure on ITO.

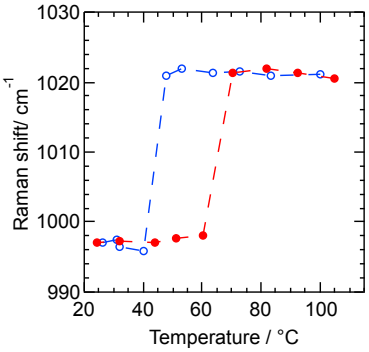



Figure 2. Temperature dependence of Raman shift of POH stretching peak. Closed symbol and open symbol represents heating and cooling process.

(1) T. Fukushima, K. Murakoshi Current Opinion in Electrochemistry, 17,158 (2019).
(2) (a) S. M. Halie *et al.*, *Chem. Mater.* **15**, 727 (2003). (b) J.-H. Park *Phys. Rev. B* **69**, 054104 (2004).
(3) F. Romanin, A. Novak *J. Mol. Str.* **263**, 69 (1991).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M04

## 表面増強電子ラマン散乱による電気化学界面のその場計測

磯貝太一[1]，本林健太[1]，○池田勝佳[1]（名工大[1]）

In-situ observation of electrochemical interfaces using surface enhanced electronic Raman scattering
Taichi Isogai,[1] Kenta Motobayashi,[1] and Katsuyoshi Ikeda[1] (Nagoya Inst. Tech.[1])

### １．目的

表面増強ラマン散乱は，可視光をプローブ光として金属表面近傍の化学種を選択的かつ高感度に計測できることから，電極／電解質界面のその場測定に有効な振動分光法である．しかし，表面増強ラマン散乱のスペクトルには常にブロードな背景光が重畳することが知られており，振動ピーク解析における S/N 向上の妨げとなっていた．この背景光の強度は表面増強効果の大きさと強い相関があることが知られている．したがって，信号増強度の向上と背景光の低減を両立しようとする様々な試みは不成功に終わってきた．また，その発現機構についてもよく分かっていない状況が続いていた．しかし，最近になって背景光の起源が基板金属表面における電子ラマン散乱である可能性が議論されるようになってきた．特に，我々が進めている超低波数領域の表面増強ラマン散乱測定の結果は，背景光の起源が表面増強効果を受けた電子ラマン散乱である有力な証拠を与えた[1]．このことは，表面増強ラマン散乱のスペクトルには，表面化学種に由来する振動情報と基板金属に由来する電子情報が重畳していることを意味する．すなわち，表面増強ラマン散乱スペクトルから，固液界面の両方の界面情報を一挙に取得できる可能性を示唆している．実際，金属表面と強い化学結合を形成するチオール分子が吸脱着する過程を測定すると，背景光強度が大きく変化することを確認している[2]．そこで本研究では，表面増強電子ラマン散乱を使って電極／電解質界面からどのような情報が得られるかを検証した．

### ２．実験

金基板への表面増強効果の導入は，0.1 M KCl 水溶液中での酸化還元サイクル印加による粗表面化で行った．電解質溶液として，硫酸，過塩素酸，水酸化カリウム等の希薄水溶液を用い，Ar 脱気した 3 電極セル中にて表面増強ラマンスペクトルの電位依存性を測定した．ラマン散乱の励起には，632.8 nm の He-Ne レーザーを用い，励起光の高純度化と信号光からのレイリー散乱除去には，超狭帯域のノッチフィルダーである体積ブラッググレーティングを用いた．

### ３．結果および考察

図 1 は，硫酸水溶液中で測定した金のサイクリックボルタモグラムと表面増強ラマンスペクトルの背景光強度を重ねてプロットしたグラフである．電位を負から正方向に掃引した場合，1.2 V vs. Ag/AgCl 付近より金の表面酸化が進行する．このときの背景光強度は，表面酸化電位よりも明らかに負の電位領域から低下し始め，その開始電位は電極のゼロ電荷電位とほぼ一致した．このことは，背景光の強度変化の要因が，金属表面の酸化による増強効果の低下とは無関係であり，界面電気二重層の状態変化を反映したものであることを示唆している．このとき，表面吸着イオンや水素結合に由来する振動ピークが電位応答する様子も同時に観察されており，電気化学界面の化学情報と電子情報を同時に計測できる新たな手法として期待されることが分かった．

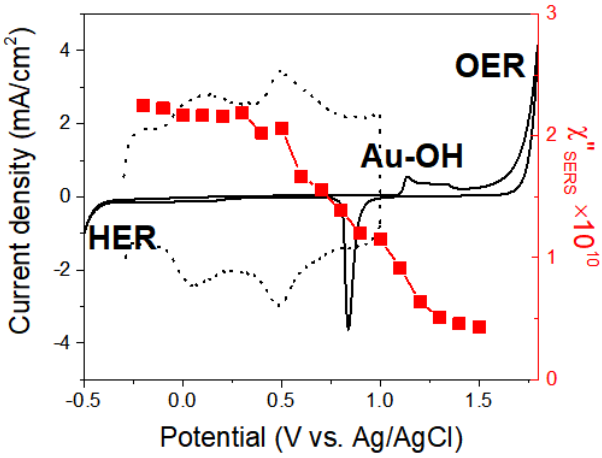



Fig. 1. Cyclic voltammogram and SERS background intensity of Au in 0.1 M $H_2SO_4$ aqueous solution

(1) M. Inagaki, K. Motobayashi, and K. Ikeda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 4236 (2017).
(2) M. Inagaki, K. Motobayashi, and K. Ikeda, *Curr. Opn. In Electrochem.*, **17**, 143, (2019).
(3) M. Inagaki, T. Isogai, K. Motobayashi, and K. Ikeda, submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.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）

2020年3月17日(火) 10:00 〜 11:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

## [1M05(一般講演)] サブナノを拓くシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法

○葛目 陽義[1]、山元 公寿[1]（1. 東京工業大学）

10:00 〜 10:15

## [1M06(一般講演)] Tip-enhanced Raman spectroscopy of displacement process in mixed self-assembled monolayers of aromatic thiolates on Au(111)

○ＨＯＮＧ ＭＩＳＵＮ[1]、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）

10:15 〜 10:30

## [1M07(一般講演)] SEIRASによる有機電解液/電極界面の研究

○田澤 航平[1]、梅田 実[1]、曽根 理嗣[2]、細野 英司[3]、朝倉 大輔[3]、松田 弘文[3]、大澤 雅俊[1,4]（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、4. 北海道大学）

10:30 〜 10:45

## [1M08(一般講演)] Anion-Modulated Electrolyte/Monolayer/Electrolyte Interface in Redox-Active Self-Assembled Monolayers Probed with Photoelectron Spectroscopy

○ウォン レイモンド[1]、横田 泰之[1]、脇坂 暢[2]、犬飼 潤治[3]、金 有洙[1]（1. 理化学研究所、2. 富山県立大学、3. 山梨大学）

10:45 〜 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1M05

## サブナノを拓くシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法

○葛目陽義，山元公寿（東工大）

Ultrahigh sensitive shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy: Direct observation of subnano materials

Akiyoshi Kuzume, Kimihisa Yamamoto (Tokyo Institute of Technology)

---

### １．目的

シェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法（Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy: SHINER）[1]は，表面をシリカなどの薄膜で被覆した貨幣金属のナノ粒子を増強素子として使用する表面増強ラマン分光法（SERS 法）の一つである。このようなシェル被膜ナノ粒子（SHIN）を基板表面に散布することで，ナノ粒子間ギャップでの表面増強ラマン分光計測を行う（Fig. 1）。増強素子表面を薄膜で被覆することで，測定試料と直接接触することによる吸着や合金化などを抑制するだけでなく，増強素子同士の凝集を抑制し，安定性を向上させる。また基板表面の素材や形状を選ばないこと，さらに増強素子を大量に表面に導入することでラマン分光測定の感度が向上することから，従来の SERS 法の汎用性を大幅に拡げ，様々な計測環境においてける分子を識別できる波数分解能でのラマン計測を可能にした。特に SHINERS 法は単結晶表面や微小粒子表面における分子分解能・その場直接計測を可能とし，局所的な電子移動反応や反応活性に対する表面構造の影響・相関について解明することを可能にした。

物質のサイズがナノメートル領域にまで小さくなったナノ物質は，バルクとは異なる特異的な物性を発現するため，これまでに様々な分野での科学技術の発展に大きく貢献してきた素材物質である。特に粒子径が 1 nm 程度にまで微小化したサブナノ粒子は，構成するほぼすべての原子が表面に露出し，結晶構造が歪み，特異的な電子状態を示す事から，全く新しいナノ物質素材として近年注目されている。中でもガスセンサーなどに利用される酸化スズのサブナノ粒子は，構成原子数が 60 個，28 個，12 個と減少することにより，一酸化炭素の酸化反応活性が増加することが見出された[2]。しかし，その構成原子数と反応活性の相関は解明されていなかった。

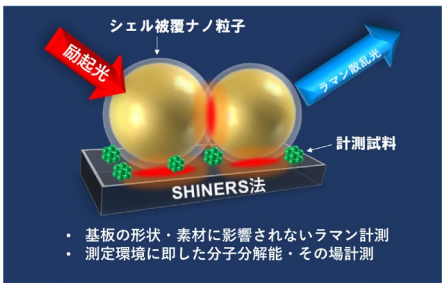



Fig. 1: A schematic diagram of the SHINERS method and its advantages.

一般的にナノ粒子の結晶構造や表面における吸着・結合を解明するには振動分光法が有効だが，サブナノ粒子の観測はその小ささから振動信号が微弱であるため，従来の振動分光法では検出が困難である。そこでサブナノ粒子の振動分光スペクトルを得るために，増強素子界面での空間デザインを最適化することでサブナノ分析を目指した。

### ２．実験

シリカ被膜された SHIN の合成では薄く，均一に，かつピンホール（下地の金が露出した穴）がないことが重要である。核となる金ナノ粒子はクエン酸を還元剤および表面保護剤として使用して合成した。その後，金表面にシリカ層を導入するために，(3-aminopropyl)trimethoxysilane: APTMS をナノ粒子表面に導入し，反応溶液の pH と反応温度を制御しながらケイ酸ナトリウム水溶液を添加してシリカ薄膜を形成する[1]。

### ３．結果および考察

金の増強素子の表面にラマン信号の増強能が最も高い元素である銀を被覆し，さらにシリカ薄膜で被覆した金銀コアシェルナノ粒子増強素子を開発し、酸化スズのサブナノ粒子を SHINERS 観測したところ，ラマンスペクトルの計測に成功し，さらにサブナノ粒子の構成原子数に依存した微弱なスペクトル挙動変化を捉えることに世界で初めて成功した[3]。理論計算的手法を用いて振動解析することで，SHINER スペクトルを再現する酸化スズサブナノ粒子の構造をシミュレーションした。得られたモデル構造におけるスズ－酸素結合距離から，構成原子数に依存する触媒活性の変化の要因を直接的・原理的に説明することに成功した。

(1) J.F. Li et al. Nature **464**, 392 (2010)
(2) Y. Inomata, K. Albrecht, K. Yamamoto, ACS Catal. **8**, 451 (2018)
(3) A. Kuzume, M. Ozawa, Y. Tang, Y. Yamada, N. Haruta, K. Yamamoto Sci. Adv. **5**, eaax6455 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M06

## Tip-enhanced Raman spectroscopy of the displacement process in mixed self-assembled monolayers of aromatic thiolates on Au(111)

○ Misun Hong[1]，横田泰之[1]，早澤紀彦[1]，數間恵弥子[1]，金有洙[1]（理研[1]）

Tip-enhanced Raman spectroscopy of the displacement process in mixed self-assembled monolayers of aromatic thiolates on Au(111)

Misun Hong,[1] Yasuyuki Yokota,[1] Norihiko Hayazawa,[1] Emiko Kazuma,[1] and Yousoo Kim[1] (RIKEN[1])

### １．目的

Self-assembled monolayers (SAMs) of aromatic thiols on transition metal surfaces are of interest as a probing system for evaluating surface enhancement in Raman spectroscopy[1] or as a functional layer covering metals.[2,3] Compared to the counterparts of alkanethiols, multi-component SAMs of aromatic thiols have not fully addressed yet regarding formation processes, the surface distribution of components, and so on. In this work, we attempt to investigate surface structures and chemical states of mixed SAMs on Au(111) made from simple aromatic thiols, benzenethiol (BT) and benzenemethanethiol (BMT). For the purpose, we introduce tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) based on scanning tunneling microscopy (STM) under ambient condition, which is a combined analytical tool of surface-sensitive and locally confined spectroscopy and high-resolution microscopy of surfaces/interfaces.[4,5]

### ２．実験

Au(111) surfaces were cleaned by soaking in a piranha solution and flame annealing, which was immediately immersed in 1 mM thiol solutions in ethanol at least 12 h to produce full-coverage SAMs. For mixed SAMs of BT and BMT, BT SAM/Au(111) was prepared first, following by immersion in the BMT solution for displacing pre-adsorbed BT by BMT molecules. Immersion time was progressively elongated from 10 min to 40 min. STM imaging of the mixed SAMs with different degrees of displacement was conducted using either Pt/Ir tips (80:20 wt%) or Au tips[6] at a bias voltage of 0.4 V and tunneling current of 0.4 nA. Vibrational features from the thiolates were analyzed by TERS,[5] in which spectra were acquired using excitation at 785 nm and 0.1 mW power at an incident angle of 80° (Fig. 1a) and exposure for 10 s.

### ３．結果および考察

The adsorbed BT molecules are assembled with poor ordering and the underlying Au surface exhibits Au adatom islands on the terraces as well as jagged step edges. BMT has an alkyl linker between a sulfur atom and a phenyl ring. Consequently, chemisorption of BMT on Au exhibits strong Au–S bonds and vertical alignment of phenyl rings. These characteristics affect structures of the SAM as forming Au vacancy islands on the terraces and enhancing ordering and packing density.[7,8] Upon displacement of BT by BMT, the Au surface appears both adatom and vacancy islands in the STM images, while BT and BMT are rather homogeneously distributed in nanometer scale as showing the similar TERS spectra from multiple positions. Such dispersion suggests facile kinetics of BT-to-BMT exchange reaction and insignificant variation of the rate on the BT SAM surface. On the other hand, even after overwhelming exchange producing BMT-dominant mixed SAM, Au surface still contains adatom islands, which can infer rather a slow diffusion of surface Au atoms during displacement.

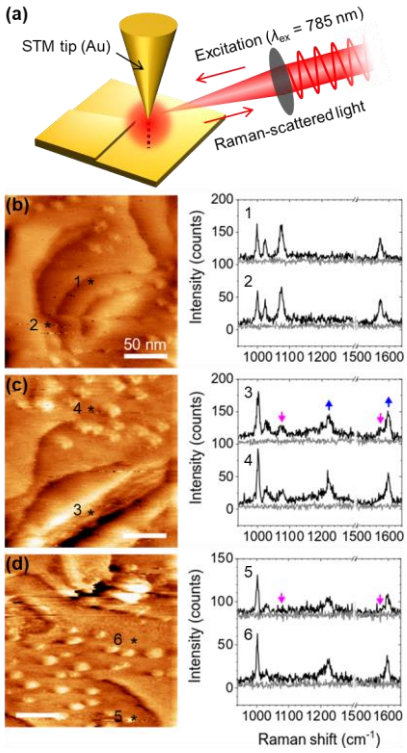



**Figure 1.** (a) Scheme of TERS on SAMs/Au(111). (b–d) STM images and TERS spectra on (b) the BT SAM/Au(111) and the mixed SAMs after displacement by BMT for (c) 10 min and (d) 40 min.

(1) R. Holze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 21364 (2015).
(2) F. Caprioli, A. Martinelli, D. Gazzoli, V. Di Castro, and F. Decker, *J. Phys. Chem. C* **116**, 4628 (2012).
(3) M. Rambukwella, N. A. Sakthivel, J. H. Delcamp, L. Sementa, A. Fortunelli, A. Dass, *Front. Chem.* **6**, 330 (2018).
(4) X. Wang, S.-C. Huang, T.-X. Huang, H.-S. Su, J.-H. Zhong, M.-H. Li, and B. Ren, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4020 (2017).
(5) Y. Yokota, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma, F. C. I. Catalan, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **123**, 2953 (2019).
(6) B. Yang, E. Kazuma, Y. Yokota, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **122**, 16950 (2018)
(7) Y.-T. Tao, C.-C. Wu, J.-Y. Eu, W.-L. Lin, K.-C. Wu, and C.-H. Chen, *Langmuir* **13**, 4018 (1997).
(8) G. Yang, and G.-Y. Liu, *J. Phys. Chem. B* **107**, 8746 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M07

## SEIRAS による有機電解液／電極界面の研究

○田澤航平 [1]，梅田実 [1]，曽根理嗣 [2],細野英司 [3],朝倉大輔 [3],松田弘文 [3],大澤雅俊 [1,4]
（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],北海道大学 [4]）

Study of organic electrolyte / electrode interface by using SEIRAS
Kouhei Tazawa,[1] Minoru Umeda,[1] Yoshitsugu Sone,[2] Eiji Hosono,[3] Daisuke asakura,[3] Hirofumi Matsuda,[3] Masatoshi Osawa,[1,4](Nagaoka University of Technology,[1] Japan Aerospace Exploration Agency,[2] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,[3] Hokkaido University[4])

### １．目的

リチウムイオン二次電池の炭素系負極表面では、初期充放電中に Solid Electrolyte Interface (SEI) と呼ばれる薄膜が形成される。SEI 被膜の形成を制御できれば電池性能の向上が期待されるが、反応メカニズムは未だ解明されていない。これを解明するためには電極活物質と電解液の界面を観察する必要がある。そこで我々は、ATR 配置の表面増強赤外吸収分光法 (SEIRAS) を用いて SEI 形成の反応機構を明らかにすることを目的とした。

### ２．実験

測定にはステンレス製 3 極式密閉型セルを用いた。作用極は Si の ATR プリズムに無電解めっきした Pt 電極上に酸化グラフェン(GO)を塗布したもの、対極にコイン型 Li( $\phi$ 15.5 mm)、参照極にリング型 Li( $\phi$ 24 mm-$\phi$ 16.2 mm)を用いた。セパレーターにはセルガード ( $\phi$ 24 mm) 、電解液は $LiPF_6$/EC:DMC (1:1)を用いた。SEIRAS 測定は MCT 検出器を装着した FT-IR 分光計 BIO-RAD (FTS-60A/896) を用いた。

### ３．結果および考察

掃引範囲 0.05 V~3.58 V vs. Li / $Li^+$、掃引速度 10 $mVs^{-1}$ で 3 サイクル電位掃引し、得られたボルタモグラムを Fig.1 に示す。また、電位掃引を行うと同時に測定した 1 サイクル目の SEIRA スペクトルを Fig.2 に示す。図の上部に卑側掃引に伴うスペクトル変化、下部に貴側掃引に伴うスペクトル変化を示す。図中の矢印はバンド強度の変化を示している。ここで、3.58 V でのスペクトルを参照スペクトルとした。ベースラインの変化および 1100 $cm^{-1}$ のブロードバンド、1240 $cm^{-1}$ の下向きに観測されたバンドの強度変化は電位の変化について不可逆である。ベースラインは E<1.5 V(卑側掃引)で増加し始め、E<~1.0 V(貴側掃引)でわずかに減少している。これは、$Li^+$が Li へと還元されている可能性がある。1100 $cm^{-1}$、1240 $cm^{-1}$ に観測されたバンド強度は最初の卑側掃引時にほぼ飽和に達し、貴側掃引時に大きな強度変化は観測されなかった。また、1240 $cm^{-1}$ のバンドは他のバンドとの相関関係が確認できない。このバンドは暫定的に低電位でグラフェンに還元可能な GO の$\nu$(C-O-C)由来のバンドに割り当てた [1]。しかし、基盤表面の自然酸化膜(Si プリズム)由来のバンドである可能性も考えられる。対照的に他のバンドは電位変化に対してほぼ可逆的に強度が変化している。ただし、正方向と負方向の電位掃引でスペクトル変化が生じる電位が異なるので、何らかの準可逆的反応が起こっていることがわかる。

以上より、本実験では有機電解液と電極界面での反応を追跡した。それにより、電位変化に伴う可逆反応および不可逆反応を観測した。

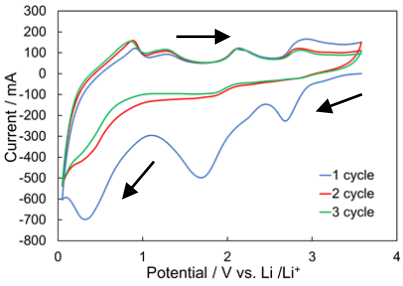



Fig.1 Cyclic voltammograms for a graphene-oxide-coated Pt electrode in $LiPF_6$/EC:DMC at 10 mV $s^{-1}$.

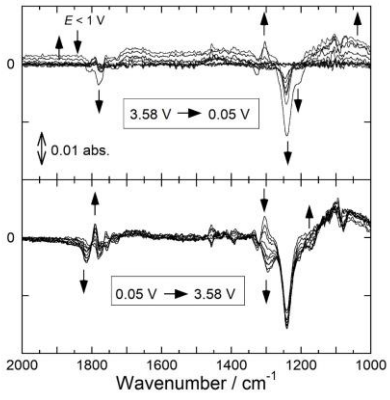



Fig.2 Selected IR spectra of the interface collected during the 1st potential cycle from 3.58 to 0.05 V (upper panel) and back to 3.58 V (lower panel).

【謝辞】
本研究は、経済産業省「革新的エネルギー技術国際共同研究開発事業」の支援を受けて実施しました。関係各位に深く感謝します。

(1) M.Acik, G.Lee, M.Chhwalla, K.Cho, and Y.J.Chabal, Nature Materials, **9**, 840 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M08

## Anion-Modulated Electrolyte/Monolayer/Electrolyte Interface in Redox-Active Self-Assembled Monolayers Probed with Photoelectron Spectroscopy

○ウォン レイモン (PD, raymond.wong@riken.jp)[1]，横田 泰之[1]，脇坂 暢[2]，犬飼 潤治[3]，金 有洙[1]（理化学研究所[1]，富山県立大学[2]，山梨大学[3]）

Raymond Wong,[1] Yasuyuki Yokota,[1] Mitsuru Wakisaka[2], Junji Inukai[3] and Yousoo Kim[1] (RIKEN[1], Toyama Prefectural University[2], University of Yamanashi[3])

### １．目的

Model electrochemical (EC) interfaces of ferrocene-terminated alkanethiol self-assembled monolayers (Fc SAMs) on Au are well suited for investigations into the structure-property relationships of the electric double layer.[1] Under EC control, the Fc termini can switch between neutral Fc and cationic $Fc^+$ redox states *via* single-electron transfer and ion pairing reactions with anions: $(Fc)_{SAM} + X^-_{aq} \leftrightarrows (Fc^+\text{-}X^-)_{SAM} + e^-$.[1] Therefore, the anion influences $Fc/Fc^+$ redox and has been shown to dictate the apparent redox potential and EC reversibility owing to differences in the behavior of ion pairing. However, there remains a gap in knowledge in regards to the microscopic anion-dependent ion pair structures, which should also influence the structural changes that are known to accompany $Fc/Fc^+$ redox including monolayer thickness and molecular orientation. Nonetheless, efforts aimed at spectroscopically discriminating the anion-dependent electronic and structural aspects of the electrode/monolayer/electrolyte interface remains restricted largely due to the lack of viable methods. Here, we probe the interplay between the anion-dependent EC responses and the electronic and structural aspects of the electrode/monolayer/electrolyte interface by using an EC cell combined with X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy (EC-XPS/UPS).[2, 3]

### ２．実験

EC-XPS/UPS involves EC measurements performed in a separate EC chamber under Ar followed by evacuation and transfer to XPS/UPS for analysis (Figure 1).[2, 3] The EC chamber has a retractable cell where EC is performed under Ar atmosphere (99.999%, Tomoe Shokai) using a hanging meniscus configuration. This setup is essential to ensure that the EC-induced characteristics to be conserved upon transfer to vacuum and prevent $Fc^+$ from decomposing in the ambient. We contrast 2 different anions, namely ($[CF_3SO_2]_2N^-$, denoted as $TFSI^-$) and an inorganic anion ($PF_6^-$) which will have different ion-ion and ion-solvent interactions.

### ３．結果および考察

XPS/UPS allows the electronic and chemical environment of the sample surface to be probed. We can spectroscopic discriminate differences in the behavior of ion pairing (reaction yield), changes to the Fe oxidation state, valence structure and the influence of the electrostatic field at the charged electrolyte/monolayer/electrolyte interface. The reversibility of our observations is confirmed by conversion back to the neutral Fc. This work contributes to improving our understanding of the electrode/electrolyte interface, which is ubiquitous to all EC-related processes. Additional details will be provided at the presentation.

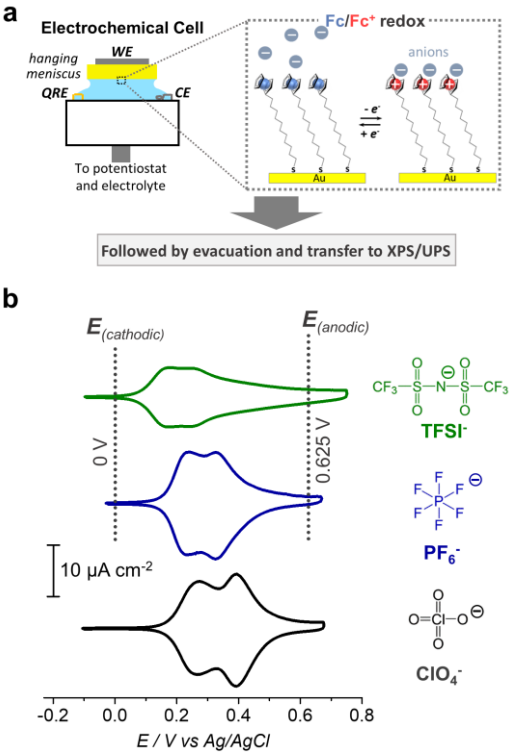



Figure 1. (a) EC cell configuration using electrode immersion which is followed by evacuation and transfer to vacuum for XPS/UPS. (b) CVs of Fc SAMs on Au in 0.1 M NaTFSI, $NaPF_6$ and $NaClO_4$ at 50 mV $s^{-1}$. The vertical lines indicate the potentials at which XPS/UPS is performed.

(1) K. Uosaki, *Electrochemistry* **12**, 1105 (1999)
(2) R. A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc*. **140**, 13672 (2018).
(3) M. Wakisaka, S. Mitsui, Y. Hirose, K. Kawashima, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **46**, 23489 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.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/学生講演）

2020年3月17日(火) 11:00 ～ 12:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

### [1M09(学生講演)] 電気化学電位制御下における界面分子挙動の光制御

○小山田 伸明[1]、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北大院総化、2. 北大院理）

11:00 ～ 11:15

### [1M10(一般講演)] コア／シェル量子ドットの電子構造が光励起電子移動に及ぼす影響

○上松 太郎[1]、笹倉 卓也[1]、鳥本 司[2]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学、2. 名古屋大学）

11:15 ～ 11:30

### [1M11(一般講演)] Synthesis of color-tunable $Ag(In_xGa_{1-x})S_2/GaS_y$ core/shell quantum dots

○Hoisang Watcharaporn[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）

11:30 ～ 11:45

### [1M12(一般講演)] ゾル・ゲル法による量子ドット蛍光体を分散させた固体マトリクスの調製

○西村 大輝[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）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1M09

## 電気化学電位制御下における界面分子挙動の光制御

○小山田伸明[1]，南本大穂[2]，村越　敬[2]（北大院総化[1]，北大院理[2]）

Optical Molecular Manipulation at the Electrode Interface under Electrochemical Control
Nobuaki Oyamada,[1] Hiro Minamimoto,[2] and Kei Murakoshi[2]
(Grad. Sch. Of Chem. Sci. and. Eng. Hokkaido Univ.,[1] Grad. Sch. Of Chem. HokkaidoUniv.[2])

### １．目的

電極界面における分子の挙動は、表面電位といった電気化学的な因子により決定される。しかし近年、金属ナノ構造表面での可視光と電子の集団振動の共鳴である局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が新たな分子の制御因子となり得ることが期待されている。これまでに LSPR の励起に伴い形成する急峻な電場分布が存在するナノ空間場において、室温熱揺動下にある分子のブラウン運動を変調する可能性が理論計算により予測されていたが、我々は実験的な実証を進めてきた[1-2]。本研究では、電気化学電位と構造を制御することでその光学特性を厳密に規定したナノ構造体を用いて、分子のブラウン運動に由来するランダムな運動が変調される様子を電気化学表面増強ラマン散乱(SERS)分光測定により観測した。

### ２．実験

電気化学測定を行うにあたって、ナノ構造体を担持した導電性ガラス基板を作用極とし、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl を用いた三極式電気化学セルを構築した(Fig.1)。励起光源とラマン散乱のプローブ光は 785 nm の入射光を用い、基板に対し入射角 0 °で直線偏光を照射した。また全ての分光実験は室温にて行い、水溶液中にて 100 倍の浸水対物レンズを用いて行なっている。本実験では、吸着挙動がよく知られている 4,4’-bipyridine (44bpy) と 2,2’-bipyridine (22bpy) を対象分子として用い、支持電解質を含む 2 分子混合溶液中にて定電位条件にて SERS スペクトルを取得した。

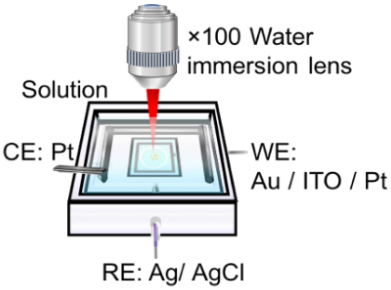



Fig. 1. Schematic picture of three electrode cell for Raman measurement.

### ３．結果および考察

負電位条件において取得した 2 分子混合系の SERS スペクトルを Fig. 2-(a)に示している。正電位領域で取得した SERS スペクトルと比較して、負電位領域においては 22bpy に由来するラマン散乱強度が強く観測されたことから、電気化学電位の掃引に伴い電極表面の吸着種を任意に制御可能であることが明らかとなった。これに加え、入射光の強度を変化させて時間経過に伴う散乱強度の増加を調査したところ、負電位条件下において入射光強度を倍にした際には 22bpy に由来するラマン散乱強度が入射時間の増加に伴い増加する様子が観測された (Fig. 2-(b))。通常、室温の水溶液中に拡散した分子は金属の電気化学電位と濃度によって決まる吸着等温線に従う吸着挙動を示すが、本実験では希薄な混合溶液中の脱離が進行しやすい負電位条件にも関わらず、22bpy に帰属される分子の散乱強度が時間に応答している様子が確認された。これらの結果は局所電場空間内にて光の作用により分子の濃縮が起こった結果、分子数の増加を示していると考えられる。以上、これまで極めて困難であった光による分子の室温下での個別操作を実現した。

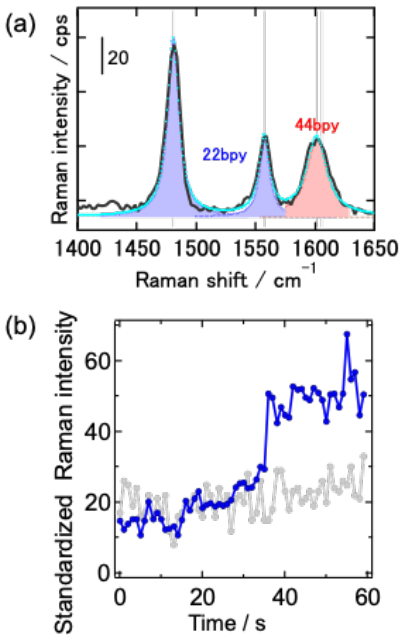



Fig. 2. (a) SERS spectra of 1μM44bpy + 1μM 22bpy solution collected at −0.8 V vs Ag/AgCl. (b) The peak intensities at 1480 $cm^{-1}$ corresponding to 22bpy were plotted against the illumination time with the incident light intensity of 140 (blue) and 35 μW /$μm^2$ (gray).

(1) Oyamada N.; Minamimoto, H.; Wakisaka, Y., Murakoshi, K.; *Chem. Lett.* **2019**, *48* (8), 820–823.
(2) Oyamada N.; Minamimoto, H.; Murakoshi, K.; *J. Phys. Chem.*. **2019**, *123* (40), 24740–24745.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M10

## コア／シェル量子ドットの電子構造が光励起電子移動に及ぼす影響

○上松太郎[1]，笹倉卓也[1]，鳥本 司[2]，桑畑 進[1]（阪大院工[1]，名大院工[2]）

Role of electronic structure of core/shell quantum dots in determining photoinduced electron transfer

Taro Uematsu,[1] Takuya Sasakura,[1] Tsukasa Torimoto,[2] and Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

### １．目的

半導体ナノ粒子（量子ドット）はバンド構造に由来する広い吸収帯域と、スペクトル半値幅の狭い発光を特徴とする蛍光材料である。そのため高演色性を必要とする液晶ディスプレイ向け波長変換材料に利用されているが、裏を返せばディスプレイのような、低輝度かつ常温付近という限られた条件以外での利用は実現していない。例えば高輝度 LED チップ上のような、温度や光量が桁違いに大きい場所に量子ドットを配置すると、温度上昇とともに発光量子収率が低下したり、短時間で劣化が進んだりと問題が山積しているが、無機蛍光体以外の選択肢が存在しない用途にまで量子ドットの適用を拡大することは、一つの挑戦である。単一粒子測定や時間分解光測定の進歩により、ブリンキングをはじめとする量子ドット特有の光挙動が、粒子内外で発生する意図しない電荷のやり取りと深く関わっていることが明らかにされつつあるが、ナノ秒以下の時間スケールで発生する光電子移動と、数か月、数年のスケールで進行する量子ドットの劣化を結びつける定量的な説明は存在しない。

上記課題の中心に位置づけられるコア／シェル量子ドットの電子移動反応について、我々は電子アクセプターの導入という独自のアプローチで取り組んだ。光電子移動が発生すると蛍光はクエンチされる。量子ドット蛍光体には必須ともいえる Type I コア／シェル構造は、コアをバンドギャップの大きい材料で被覆することにより、コアの価電子帯・伝導帯に対してエネルギー障壁を設けてコア中に生成した励起子が外部にリークするのを防止することでその機能を発揮する。シェルの膜厚が電子のトンネリングを防ぐ程度に厚ければ、コア／シェル量子ドットはシェル表面やさらにその外側の化学環境にほとんど影響されないはずであり、我々の実験でもそのようなケースを多く確認した。ところが、電子アクセプターの存在下、コアのバンドギャップをある程度上回るエネルギー（波長）をもつ光を照射すると、それが環境光程度の照度であっても著しい蛍光強度の低下が見られ、場合によっては粒子に不可逆的なダメージを与えることが明らかになった。

### ２．実験

既報に従い、セレン化カドミウム(CdSe)量子ドットコアの合成を行った。さらに、逐次イオン層吸着反応(SILAR)を応用した手法により、コア上に硫化カドミウム(CdS)または硫化亜鉛(ZnS)シェルを原子層 1 層（およそ 0.3 nm）ずつ形成し、シェルの組成と膜厚の異なる複数のコア／シェル量子ドットを得た。

### ３．結果および考察

Figure 1 は合成した CdSe/CdS コア／シェル量子ドットのクロロホルム溶液に、電子アクセプターとしてアントラキノンを添加した上で、それぞれ青色光である 450 nm、近紫外光である 365 nm の光を照射した際の蛍光強度変化である。450 nm を照射した場合はほとんど変化しないか、若干強度が増加していたのに対し、365 nm 照射を行った場合は著しい蛍光強度の低下が確認された。なお、測定に用いた励起光は 450 nm であり、上記照射光に比べて十分に弱い強度に調整している。さらに照射光波長を変化させると、蛍光強度の減少が発生する波長に明確なしきい値があることが確認された。これらの結果は type I コア／シェル量子ドットのシェルを飛び越えた光電子移動が、照射光エネルギー次第では発生しうることを示している。フォノン・ボトルネックとも呼ばれ、コアのバンド内緩和が遅い量子ドット特有の現象に起因すると見られ、定常光測定によってそれを観測した珍しい例であると考えている。

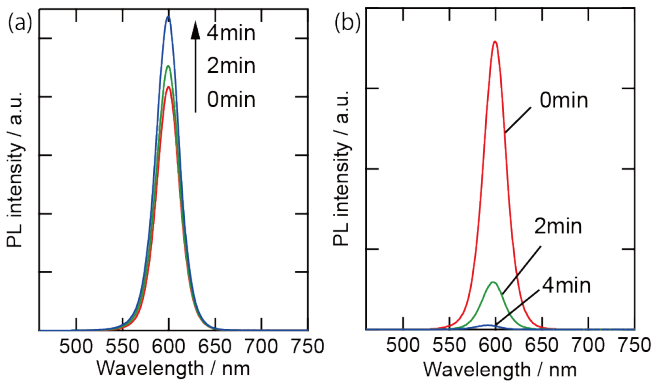



Figure 1. Photoluminescence intensity variations for CdSe/CdS core/shell quantum dots when (a) 450 nm and (b) 365 nm LED lights were irradiated in the presence of anthraquinone.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M11

## Synthesis of color-tunable $Ag(In_xGa_{1-x})S_2/GaS_y$ core/shell quantum dots

Watcharaporn Hoisang,[1] Taro Uematsu,[1] Tsukasa Torimoto,[2] and Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

### 1. Introduction

Chalcopyrite I–III–VI semiconductor quantum dots (QDs) such as silver indium sulfide ($AgInS_2$) and copper indium sulfide ($CuInS_2$) have been developed as candidates for cadmium-free QD fluorophore that can be used in color conversion materials, electroluminescence devices, and bio-imaging tools.[1] Although some types of the I–III–VI QDs showed intense photoluminescence (PL) with sufficiently high quantum yield (QY) (>50%), their photoluminescence (PL) spectra were several times broader than conventional cadmium selenide QDs. The origin of broadness was usually assignable to defect-related emission. In 2018, we reported that the coating of $AgInS_2$ core QDs with gallium sulfide ($GaS_x$) emitted a band-edge luminescence with FWHM ~ 35 nm at 585 nm (yellow) and higher quantum yield than 50%.[2] However, wavelength change by particle size, which is typical for QDs, was not such obvious as the conventional QDs although narrow-band green color emission (around 540 nm) is needed for display applications. Here in, we studied the synthesis of quaternary $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ (AIGS) QDs with various In/Ga ratio to increase the band gap of the core particle, since silver gallium sulfide ($AgGaS_2$) has a band gap wider than $AgInS_2$. By coating with gallium sulfide ($GaS_y$) as a shell, the AIGS/$GaS_y$ core/shell QDs can exhibit emission spectra with a peak variable around green region.

### 2. Experiment

Silver acetate, indium acetate, and gallium diethyldithiocarbamate, which were utilized as silver, indium, and gallium, respectively, and a sulfur source, were dissolved in oleylamine and heated at 150 °C for 30 min under an inert atmosphere. With keeping other synthetic parameters constant, a mole fraction of indium source against gallium/sulfur source was changed to synthesize AIGS QDs possessing different In/Ga ratios (based on raw materials) of 0.3, 0.2, and 0.15. QDs with In/Ga = 0.15 were also prepared at another heating temperature of 200 °C. As-synthesized AIGS QDs were purified and dispersed in chloroform. The $GaS_y$ shell coating was done following previous procedures by heating the core particles with gallium acetylacetonate and 1,3-dimethylthiourea in oleylamine.

### 3. Results and discussion

Figure 1a shows the schematic illustration of AIGS QDs on which both oleylamine and DDTC are bound as ligands. The reactive precursor that contains both gallium and sulfur in a molecule was essential to synthesize the gallium-containing cores in the temperature range around 150 °C. Then, the $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ QDs with different compositions were further coated with $GaS_y$ shell for both surface passivation and quantum confinement to generate band-edge emission as done before for $AgInS_2$ QDs. Figure 1b shows the TEM image of $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ core nanoparticles synthesized with In/Ga = 0.3. Although the particles were slightly polydisperse, the particle size obviously increased (by approximately 2 nm) after the coating with the shell (Figure 1c). Figure 1d shows absorption and PL spectra of the resulting $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ core/shell QDs. The absorption edge was blue shifted with decreasing In content, and the wavelength of narrow band-edge PL emission (FWHM ~ 40 nm) was observed around the absorption edges. The shortest PL peak observed for this system was 489 nm, which was synthesized with In/Ga = 0.15 and the heating temperature at 200 °C. The highest PL QY value as 59% while keeping moderate values for all composition range.

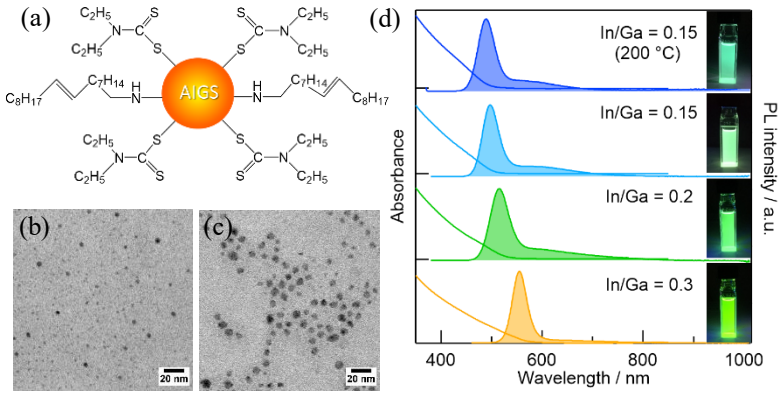



Figure 1 (a) Proposed structure of $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ QDs, TEM images of the (b) $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ core synthesized with In/Ga = 0.3 and (c) its $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ core/shell QDs, and (d) UV-vis absorption and PL spectra of the $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ core/shell QDs (the ratio of In/Ga is of the molar ratio of raw materials, In/Ga = 0.15, 0.2, and 0.3) with inset photographic images of the corresponding QDs solutions under UV light.

(1) P.-H. Chuang, C. C. Lin, R.-S. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **6**, 15379 (2014).
(2) 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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M12

## ゾル・ゲル法による量子ドット蛍光体を分散させた固体マトリクスの調製

○西村大輝[1]，上松太郎[1]，鳥本　司[2]，桑畑　進[1]（阪大院工[1]，名大院工[2]）

Quantum dots dispersed in inorganic matrix prepared by sol-gel method

Daiki Nishimura[1], Taro Uematsu[1], Tsukasa Torimoto[2], Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.[1], Nagoya Univ.[2])

### １．目的

量子ドット蛍光体はサイズが 10 nm 以下の半導体ナノ粒子であり、バンド間遷移に由来する高い発光単色性と幅広い光吸収領域を有する次世代の蛍光材料として注目を集めている。良好な光特性は量子ドットコア単独で実現するものではなく、最初期に開発されたセレン化カドミウム(CdSe)コア量子ドットの蛍光量子収率は 10%に満たない。これは量子ドット表面に存在する欠陥により、光生成した励起子の大部分が失われてしまうからである。一般的には硫化カドミウム (CdS) や硫化亜鉛 (ZnS) をシェルコーティングし、CdSe ナノ粒子表面を安定化することで、蛍光量子収率 80%以上を実現することが出来る。コア/シェル量子ドットは有機蛍光材料と比較すれば高輝度、高寿命であるため、ディスプレイ用の波長変換材料として、ポリマーマトリックスに分散させ、光源から離れた温和な条件に限って実用化されている。量子ドットの適用範囲を拡大するためには、あらゆる環境下で発光することが求められる。本研究では、その方法の 1 つとして、巨大な無機材料中にシームレスで埋め込み、合成の都合上厚さが限られているシェルに代わってコアを電子的に隔離する方法を考案した。具体的には、ゾル・ゲル法を用いて、コア/シェル量子ドットを ZnS 等の無機マトリクス内に分散包埋することで、固形状でも高い量子収率で発光を示す量子ドットの作製を試みた。量子ドット材料として従来型の CdSe 量子ドットに加え､最近我々がバンド端発光に成功したカドミウムフリー量子ドットの一つである、硫化銀インジウム/硫化ガリウム($AgInS_2/GaS_x$)コア/シェル量子ドット[1]を用いた。

### ２．実験

既報に従って CdSe/CdS/ZnS コア/マルチシェル量子ドットを合成した[2]。アルコール系溶媒に分散可能とすべく、容易に脱離可能な配位子である 4-アミノ-1-ブタノールまたは 4-tert-ブチルピリジンに交換し、1-プロパノール中に分散した。続いて量子ドットを含む 1-プロパノール溶液に、ZnS マトリクスの前駆体である酢酸亜鉛、チオアセトアミド、4-アミノ-1-ブタノールを加え攪拌した[3]。室温下で数時間かけて ZnS が生成することにより、徐々に懸濁液となった。最終的には橙色の沈殿物が生成し、溶液中に量子ドットは残存してなかった。$AgInS_2/GaS_x$ コア/シェル量子ドットに関しても既報に従って合成し[4]、一部のサンプルについてはマトリクスとして ZnS に代わって $GaS_x$ を用いることで、マトリクスの種類による差異を調査した。

### ３．結果および考察

CdSe/CdS/ZnS コア/マルチシェル量子ドットを包埋した ZnS マトリクス（図 1(a)および(b)）は 60%を超える蛍光量子収率を示しており、溶液状態で示した 47%よりも高い値が得られた。この事から、ZnS マトリクスが量子ドットを包埋し、新たな欠陥を生成することなく、溶液状態と比べて強い励起子閉じ込め効果を示したと予想される。図 1(c)および(d)に示す TEM 像から、100 nm を超える ZnS マトリクス内に 7～8 nm 程度の量子ドットが包埋されている様子が確認された。$AgInS_2/GaS_x$ 量子ドットを硫化ガリウムマトリクスに分散する実験については、バンド端発光を残した状態で 50%程度の蛍光量子収率を実現した。

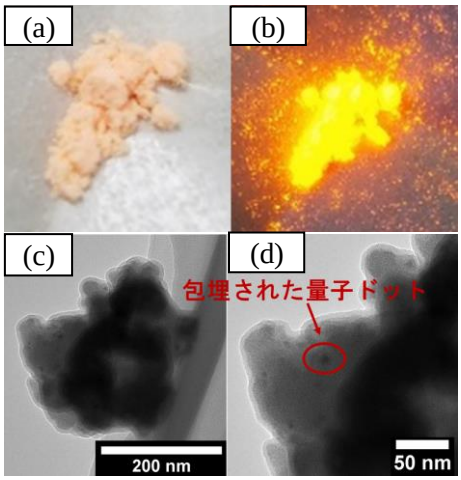



Fig.1 The pictures of QDs embedded in ZnS matrix (a) under room light and (b) UV light. (c,d)The TEM images of them

(1) T. Uematsu, K, Wajima, et al, *NPG Asia Mater.* **10**, 713-726 (2018)
(2) H. Qin, Y. Niu, R. Meng, X. Lin, R. Lai, W. Fang and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **136,** 179-187 (2014)
(3) B. Mashford, J. Baldauf, T. Nguyen, A.M.Funston and P. Mulvaney, *J. Appl. Phys.*, **109,** 094305 (2011)
(4) W. Hoisang, T. Uematsu, T. Yamamoto, T. Torimoto and S. Kuwabata, *Nano Mater.*, **9**, 1763 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.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（受賞講演/一般講演）

2020年3月17日(火) 13:00 ～ 14:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

### [1M13(受賞講演)] 配位構造が精密制御された単一原子電子移動触媒の開発

○神谷 和秀[1] （1. 大阪大学）

13:00 ～ 13:30

### [1M14(一般講演)] ナノ構造電極界面における同位体水素発生反応の速度論的検証

○南本 大穂[1]、逢坂 凌[1]、向山 義治[2]、村越 敬[1] （1. 北海道大学、2. 東京電機大学）

13:30 ～ 13:45

### [1M15(一般講演)] 水素発生反応を用いた合金サブナノ粒子の特性評価

○清水 佳那[1]、葛目 陽義[2]、今岡 享稔[1,2]、山元 公寿[1,2] （1. 東京工業大学　化学生命科学研究所、2. JST-ERATO）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1M13

## 配位構造が精密制御された単一原子電子移動触媒の開発

〇神谷和秀（大阪大学）

Development of heterogeneous electron-transfer catalysts composed of single-metal atoms

Kazuhide Kamiya (Osaka Univ)

---

### １．はじめに

環境・エネルギー問題に対する懸念を背景に、化学電池や人工光合成反応の要素技術である電子移動触媒の高効率化が強く望まれている．近年、単核金属が不均一担体上に担持された触媒（単一原子触媒）がバルク材料とは異なる反応性を示すことから大きな注目を集めている．しかし、従来の単一原子電子移動触媒は、ナノ炭素材料などの無機担体と金属イオンを混合し、高温での熱処理を加えることで、担体の骨格内に金属イオンをドーピングするという手法で合成されてきた．しかし、熱処理中に容易に凝集が進んでしまうため単一状態でドープできる金属の濃度や種類が大きく制限されることに加え、触媒活性を左右する金属中心の第一配位圏の構造制御が困難であるといった課題を抱えていた．一方、有機金属錯体をリンカーなどによって導電性基材に担持する手法も広く行われているが、有機金属錯体の脆弱性が課題であった．

こうした背景の下、我々は単一の金属原子をナノ炭素材料や共有結合性有機構造体(COF；Covalent Organic Framewoks)に配位結合を介して分散担持することで活性、耐久性そして選択性を併せ持った単一原子電子移動触媒として機能することを見出してきた．本講演ではその一端を紹介する．

### ２．高い活性と耐久性を併せ持つ金属-窒素ドープ炭素から成る電極触媒材料の創製[1,2]

金属源と窒素含有有機前駆体を混合し、熱分解することで合成される金属-窒素含有炭素系電極触媒が比較的高い酸素還元活性を示すことから注目されている．しかし、従来の合成法は、出発有機材料の炭素化のために 30 分を越える長時間の熱処理を必要とし、これによってほとんどの金属－窒素結合が切断されてしまう問題を潜在的に抱えていた．そこで我々は金属-窒素錯体とナノ炭素材料を混合し 1 分を切るような極短時間の熱処理を加えることで、前駆体の配位結合を維持したまま炭素骨格内に導入することに成功した．本材料は頑強な炭素材料と分子触媒のそれぞれの長所を併せ持つ特性を発現する．例えばニッケル-窒素構造を導入したナノ炭素材料は、二酸化炭素の一酸化炭素への還元反応に対して高い活性および耐久性を示した．

### ３．多様な電極触媒能を示す金属担持共有結合性有機構造体の創製[3-8]

続いて、ナノ炭素材料と比較して、より金属活性中心の設計性が高い単一原子触媒担体として COF に着目した．COF は規則だった架橋構造を有する多孔性高分子材料であり、モノマーの選択によって自由に構造を制御できるため、機能性の付与が容易である．さらに COF の大きな特徴が、その細孔内に窒素や酸素、硫黄といったヘテロ原子を豊富に有しているため、3d のみでなく、4d および 5d のあらゆる金属種を単一原子状態で配位結合によって保持可能な点である．我々は Figure 1 に示すように、COF 内に担持する金属種の選択によって多様な電子移動触媒能、特にバルク金属とは異なる反応選択性を示すことを出してきた．例えば、白金を単原子状態で保持した Pt-COF は水素還元/酸化に高い活性を示すだけでなく、バルク白金では高効率に進行する酸素還元反応にはほとんど活性を示さなかった．これは Pt-COF を燃料電池や人工光合成系に用いることで、反応系に酸素のコンタミネーションに対する耐性を付与できることを意味している．

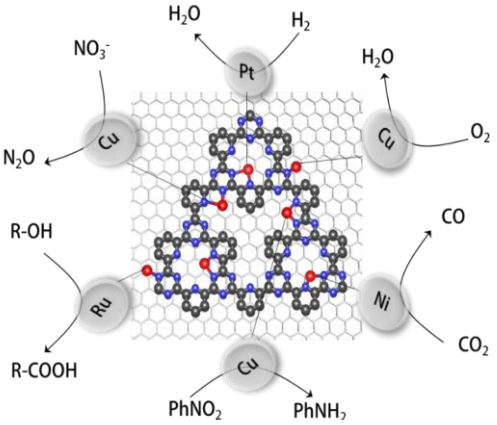



Figure 1 M-COF が示す多様な触媒能

[1] K. Kamiya *et al. Chem. Commun.*, **48**, 10213 (2012). [2] P. Su and K. Kamiya *et al., Small*, **12**, 6083 (2016). [3] K. Kamiya *et al., Nature Commun.* **5**, 5040 (2014). [4] K. Iwase and K. Kamiya *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 11068 (2015). [5] R. Kamai and K. Kamiya *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 13184 (2016). [6] K. Kamiya *et al., ACS Catal.* **8**, 2693 (2018). [7] K. Iwase and K. Kamiya *et al. Chem. Sci.* **3**, 3941 (2018). [8] K. Iwase and K. Kamiya *et al. ACS Appl. Energy Mater. in press.*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M14

## ナノ構造電極界面における同位体水素発生反応の速度論的検証

○南本大穂[1]，逢坂　凌[1]，向山義治[2]，村越　敬[1]（[1]北大院理、[2]東京電機大学）
Kinetic study of Isotopic Hydrogen Evolution Reaction at Nano-structured Electrode Interface
Hiro Minamimoto[1], Ryo Osaka[1], Yoshiharu Mukoyama[2], and Kei Murakoshi[1] ([1]Hokkaido Univ., [2]Tokyo Denki Univ.)

### １．目的

電気化学的な水素発生反応は、吸着水素原子の吸着・脱離過程を含む非常に複雑なプロセスであり、その電極界面での分子挙動の詳細を理解することで系のさらなる高効率化が期待できる。水素発生反応の中でも特に同位体が存在する系に関しては、反応素過程の協奏的な同時進行により、その同位体選択性の精密な制御は極めて困難であることが知られている。これまでに水素発生の同位体選択性に関しては、電極材料設計といったアプローチが行われてきたが、未だその同位体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、金属電極にナノ構造を導入することにより、通常の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、ナノ構造電極に発現する水素発生の同位体選択性に関してさらなる調査を行うとともに、速度論的な検証を通じて同位体選択性が発現する起因を明らかにすることを目指した。

### ２．実験

グラッシーカーボン電極(GC)の表面に、ポリチスチレンビーズを用いたテンプレート法により金属ナノ構造体を規則配列したナノ構造担持電極を作製した。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用いて、重水の混合割合を 90 mol%とした 0.5 M $Na_2SO_4$ 水溶液中にて定電位印可により同位体水素発生反応を誘起した。発生した $H_2$、HD、$D_2$ を四重極質量分析計によりリアルタイム分析することで、その同位体選択性を評価した。

### ３．結果および考察

本研究では、ナノ構造電極として 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電気化学質量分析法により評価した。水素発生反応の同位体生成物である $H_2$、HD、$D_2$ に由来するイオンカレントから、同位体選択性の評価指標である電解分離率($S_D$ = {[H]/[D]}$_{gas}$ / {[H]/[D]}$_{liquid}$)を算出した。それぞれの電極を用いて、高過電圧領域($\eta$ <−1.0 V)において定電位印加の条件で取得した *in-situ* 質量スペクトルを図に示している。Ag ナノ構造の場合(Fig. a)、通常の Ag 電極を用いた場合と比較して、$H_2$ 発生の選択性が著しく増加していることが確認された。一方で、Ni 構造電極を用いた場合は(Fig. b)、前述の結果や通常の Ni 電極と比較して $D_2$ 発生に異常な選択性が見られた。通常、中性条件、高過電圧条件下では電気化学的脱離反応である 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は、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ため、HD が主要な生成物になる。しかしながら、本系においては、それぞれのナノ構造電極において HD 生成に対して特有の同位体選択性が発現することを明らかにした。これは使用する金属に依存して分子の電子系が変調されるという興味深い事実を示唆していると考えられる。この結果の詳細な理解に向けて、各素過程の速度定数を考慮した速度論的検証を行ったところ、特定の反応素過程の特異的な変調が、異常同位体選択性に寄与しているという知見を得た。

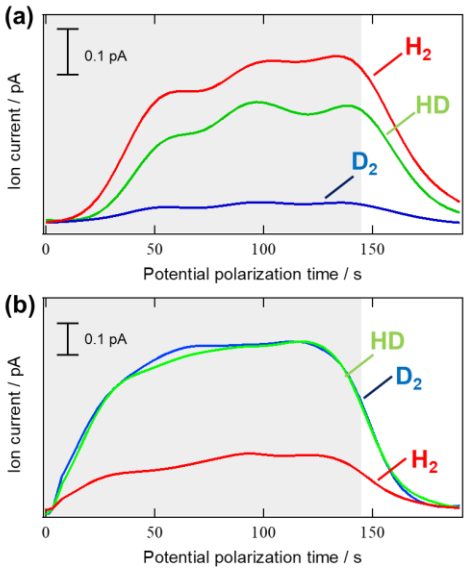



Fig. In-situ electrochemical mass spectra of isotopic hydrogen evolution reactions on (a) Ag-NSL and (b) Ni-NSL electrode, respectively. Each spectrum was obtained at $\eta$ = −1.4 V. The electrolyte solution was 0.5 M $Na_2SO_4$ aq. solution containing 90 mol% $D_2O$.

(1) H. Minamimoto, R. Osaka and K. Murakoshi, *Electrochimica Acta*, **304(1)**, 87 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M15

## 水素発生反応を用いた合金サブナノ粒子の特性評価

○清水佳那[1]，葛目陽義[2]，今岡享稔[1,2]，山元公寿[1,2]（東工大化生研[1]，JST-ERATO[2]）

Characterization of sub-nano particle using Hydrogen Evolution Reaction
Kana Shimizu,[1] Akiyoshi Kuzume,[2] Takane Imaoka,[1,2] and Kimihisa Yamamoto[1,2] (Lab. Chem. Life Sci., Tokyo tech.,[1] JST-ERATO[2])

### １．目的

粒径 1 nm 程度の合金サブナノ粒子では相分離が起こらないため、ナノ粒子やバルクの合金とは異なる、本来の元素からは予想できない新しい機能や物性の発現が期待される。しかし、現在までその性質は全く体系化されておらず、粒子のサブナノ化や合金化によって引き起こされる特性変化の系統的な指標が必要である。

そこで本研究では、デンドリマーを鋳型として粒子の金属組成を精密に制御した 28 原子または 29 原子からなる合金サブナノ粒子を合成し[1]、各々の組成に対して水素発生反応（HER）における触媒活性を調査した。HER は、多くの金属で触媒活性が観測される反応であり、シンプルな反応メカニズム故に、その活性が元素の特性（仕事関数）を反映する[2]ため、物性の系統的な違いを調査するのに適している。本手法によりサブナノ粒子の構成元素の組み合わせや組成比など、合金化による特性変化を定量的に明らかにすることを目的とした。

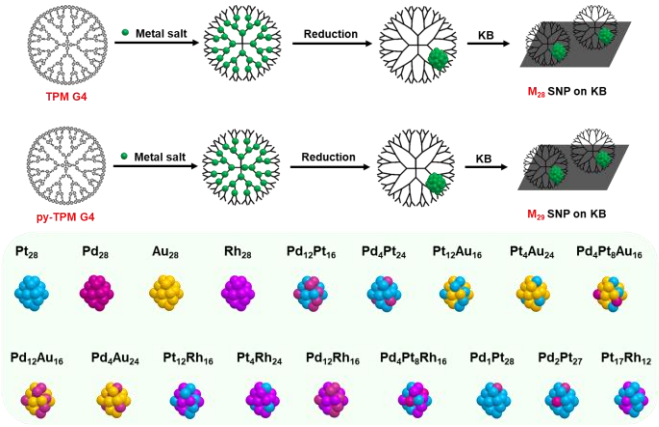



Fig.1 Synthesis of sub-nano particles

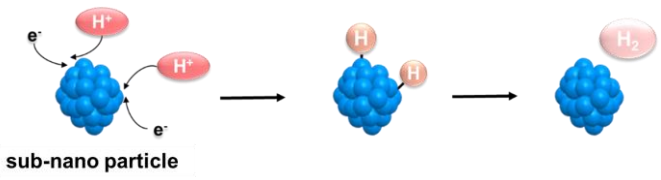



Fig.2 HER using the sub-nano particle

### ２．実験

①サブナノ粒子の合成

$N_2$ 雰囲気下でフェニルアゾメチンデンドリマー（TPMG4）溶液に各金属塩溶液（$PtBr_4$, $[(CH_3CN)_4Pd](BF_4)_2$, $AuCl_3$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$）を計 28 または 29 当量加えて錯形成させた。錯体を水素化ホウ素ナトリウムで還元し、触媒担体であるケッチェンブラック（KB）上に粒子を担持した。

②電気化学測定

サブナノ粒子が担持された KB、超純水、イソプロピルアルコール、ナフィオンを混合して触媒インクを作製した。作用電極に触媒インクを塗布し、参照電極には可逆水素電極（RHE）、対極には白金線を用いた。電解質溶液には硫酸（0.05 M）を用い、アルゴンフロー下で実験を行った。Cyclic Voltammetry で電気化学アニーリングを行ったのち、HER を測定した。

### ３．結果および考察

合成したサブナノ粒子は、STEM で観察し粒径 1 nm 程度の粒子が単分散に担持されていることを確認した。

得られた Linear Sweep Voltammetry から Tafel plot を作成し、活性値である交換電流値と Tafel slope 値を得た。サブナノ粒子の合金化によって交換電流値が大きく変化することが明らかになった。Pd-Pt 合金サブナノ粒子、Pt-Rh 合金サブナノ粒子は合金化によって活性が向上した。Pd-Pt 合金サブナノ粒子については、Pd と Pt のわずかな組成比の違いによって活性が大きく変化した。一方で、Pt-Au 合金サブナノ粒子、Pd-Au 合金サブナノ粒子は合金化によって活性が低下した。また、Tafel slope 値は、高活性である合金サブナノ粒子ほど小さく、低活性である合金サブナノ粒子は大きくなる傾向がみられた。

(1) K. Yamamoto and T. Imaoka, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 1127 (2014).
(2) S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **39**, 163 (1972).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.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/学生講演）

2020年3月17日(火) 14:00 〜 15:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

## [1M16(一般講演)] アルカリ溶液中における有機物修飾した Pt単結晶表面上の水素酸化反応/水素発生反応

○鷹屋 祥平[1]、久米田 友明[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1]、宮武 健治[2] （1. 千葉大学、2. 山梨大学）

14:00 〜 14:15

## [1M17(一般講演)] 金属窒素共ドープ炭素材料の熱処理条件が二酸化炭素還元能へ与える影響

○岩瀬 和至[1]、神谷 和秀[2]、Herranz Juan[3]、Ebner Kathrin[3]、Diercks Justus[3]、本間 格[1]、中西 周次[2] （1. 東北大学多元物質科学研究所、2. 大阪大学太陽エネルギー化学研究センター、3. ポールシェラー研究所）

14:15 〜 14:30

## [1M18(学生講演)] ニッケル電極上に構築した白金薄膜の酸素還元特性

○松野 里早子[1]、デリシャティ デリニカ[1]、近藤 敏啓[1] （1. お茶の水女子大学）

14:30 〜 14:45

## [1M19(一般講演)] Effect of Salt Concentration in the Electrolyte on Solvation Structure at Electrode/Electrolyte Interface

○王 磊[1]、野口 秀典[1,2]、魚崎 浩平[2] （1. 北海道大学、2. 物材機構）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1M16

## アルカリ溶液中における有機物修飾した Pt 単結晶表面上の水素酸化反応/水素発生反応

○鷹屋 祥平[1]，久米田 友明[1]，中村 将志[1]，星 永宏[1]，宮武 健治[2]（千葉大学[1]，山梨大学[2]）

Hydrogen oxidation/evolution reactions on Pt single crystals modified with organic ions in alkaline solutions
Shohei Takaya,[1] Tomoaki Kumeda,[1] Masashi Nakamura,[1] Nagahiro Hoshi[1], and Kenji Miyatake[2] (Chiba Univ.,[1] Univ. of Yamanashi.[2])

### 1．目的

アルカリ溶液中における水素酸化反応(HOR)/水素発生反応(HER)の活性向上は，水電解による水素製造技術の発展のために重要なテーマである．HOR/HER では Pt が高い触媒性能を示すが，アルカリ条件下では，酸性条件下と比べて活性が下がるため，アルカリ溶液中における HOR/HER 活性の向上が求められる．HOR/HER 活性は Pt の表面構造に依存し，Pt(111)<Pt(100)<Pt(110)となる[1]．また，Pt に有機物カチオンを修飾することで電極反応活性に影響を及ぼすことが知られている[2]．酸性溶液中では，Pt(110)面にテトラヘキシルアンモニウム(THA)を修飾することにより，HOR/HER 活性が 1.3 倍程に向上した[3]．このように，最適な表面構造と修飾物の組み合わせにより，アルカリ溶液中においても HOR/HER の活性向上が期待できる．本研究では，アルカリ溶液中において，Pt 基本指数面に Fig. 1 に示す有機物を修飾し，HOR/HER 活性の表面構造依存性及びアルカリ金属カチオン依存性を調査した．

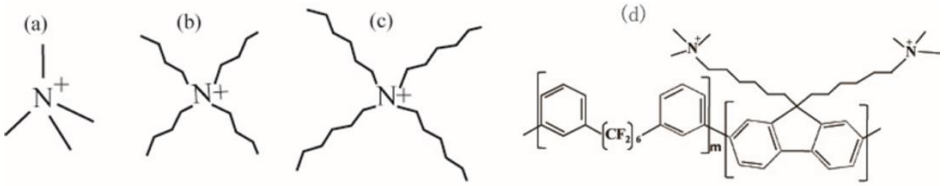



Fig. 1　(a) tetramethylammonium(TMA)　(b) tetrabutylammonium(TBA)
(c) tetrahexylammonium(THA)　(d) anion conductive polymer (QPAF-4)

### 2．実験

0.1 M の KOH, NaOH, LiOH を支持電解液とし，THA, TBA, TMA, QPAF-4 をそれぞれ Pt 単結晶電極に修飾し，Ar 雰囲気下と $H_2$ 雰囲気下でボルタモグラムを測定した．THA, TBA, TMA は，それぞれの水溶液に Pt 単結晶電極を浸漬させ修飾した．QPAF-4 は，イオン交換基の構造が第四級アンモニウムである QPAF-4 とピペリジニウムである QPAF-4(pip)を用い[4]，イオン交換容量(IEC)が異なる 5 つの試料を使用した．IEC の値が小さいポリマー膜ほど，疎水部の割合が高くなっている．修飾方法は 0.005 wt%の QPAF-4 溶液を Pt 単結晶上に滴下し，Ar+$H_2$ ガスで乾燥させた．HOR/HER 活性は，リニアスイープボルタモグラム(LSV)の 0.0 V (vs. RHE)付近の傾きから交換電流密度($j_0$)を求め評価した[1]．

### 3．結果および考察

はじめに HOR/HER 活性のアルカリ金属イオン依存性を調査したところ，LiOH 中の Pt(110)が最大活性を示した．支持電解質を LiOH とし，Pt(110)に QPAF-4 とアルキルアンモニウムイオンを修飾した電極の活性を Fig. 2 に示す．最も活性が向上したのは QPAF-4(IEC=1．5)を修飾した場合であり，修飾前の Pt(110)と比較して，1.4 倍の活性向上となった．IEC が小さい疎水的な膜ほど活性が高くなる．アルキルアンモニウムを修飾した場合にも，TMA<TBA<THA となり，炭素鎖数が長く疎水的な修飾物が HOR/HER に高活性を示した．$Li^+$のような親水的なカチオンが電極の近傍に存在することにより活性が向上するが，さらに，その上の電気二重層領域には疎水性有機物の存在が活性向上に影響を及ぼすことが分かった．

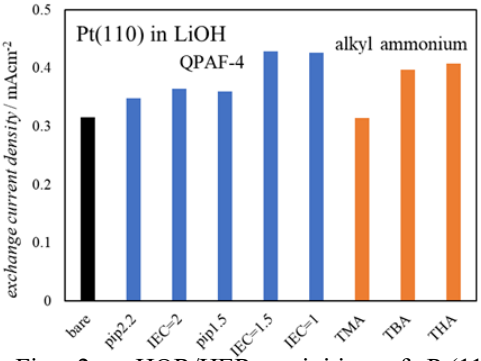



Fig. 2　HOR/HER activities of Pt(110) modified with organic ions in LiOH

(1) N. Marković, T. Sarraf, H. Gasteiger P. Ross, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 3719 (1996).
(2) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, *Nat. Commun.*, **9**, 4378 (2018).
(3) 森山直道，中村将志，星永宏，電気化学会第 86 回大会，1L10.
(4) H. Ono, T. Kimura, A. Takano, K. Asazawa, J Miyake, J. Inukai, K. Miyatake, *J. Mater. Chem. A.*, **5**, 24804 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M17

## 金属窒素共ドープ炭素材料の熱処理条件が二酸化炭素還元能へ与える影響

○岩瀬和至[1]，神谷和秀[2]，Herranz Juan[3]，Ebner Kathrin[3]，Diercks Justus[3]，本間格[1]，中西周次[2]
（東北大[1]，阪大[2]，ポールシェラー研究所[3]）

Heat-treatment effect on $CO_2$ reduction activity of metal nitrogen co-doped carbon-based catalysts

○Kazuyuki Iwase,[1] Kazuhide Kamiya,[2] Juan Herranz,[3] Kathrin Ebner,[3] Justus Diercks,[3] Itaru Honma,[1] Shuji Nakanishi [2]
(Tohoku Univ.,[1] Osaka Univ.,[2] Paul Scherrer Institut[3])

### １．目的

電気化学による二酸化炭素還元反応(Carbon dioxide reduction reaction: CRR)は、次世代の炭素固定手法として期待される。近年、高活性を示しうる CRR 触媒として、炭素及び窒素をカーボン担体上に共ドープさせた非貴金属触媒(Non-noble-metal catalysts: NNMCs)が注目されている。コバルト(Co)環状錯体が高い CRR 活性を有することから[1]、NNMC の中でも特に Co を活性中心に有するもの(Co-NNMC)は高活性 CRR 触媒として機能すると期待されている[2]。Co-NNMC の開発の研究においてはいくつか高活性なものも報告されているが、高活性を示す触媒の活性中心の構造の設計指針は未だ不明確である。そこで本研究では、既報[3]を参考に活性中心の構造を単原子状 Co から粒子状 Co へと系統的に変化させることで、Co-NNMC において高活性を示す活性中心の構造の設計指針を得ることを目的とした。具体的には、Co を含む前駆体を異なる条件で熱処理することで Co 中心の構造を系統的に変化させ、合成した触媒の形態観察や構造解析により得られた活性中心の構造と CRR 活性を比較した。

### ２．実験

酢酸コバルト、1,10-フェナントロリン、ポリアクリロニトリル、及び炭酸ナトリウムをジメチルホルムアミド中で混合し乾燥させた後にボールミル処理を行うことで前駆体を得た。それらを所定の反応温度(650ºC, 700ºC, 750ºC)で 30 分間 5% $H_2$/Ar 気流中で熱処理した後、0.1M 過塩素酸で洗浄した。乾燥後、全てのサンプルを再度 950ºC で 60 分間熱処理する二段階の熱処理を行うことでサンプルを得た。CRR 活性の評価は、触媒をグラッシーカーボン板電極に担持し作用極とし、ナフィオン膜を隔膜として用いた 2 室セルを用いて、0.1M 重炭酸カリウム溶液において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

Co 中心周りの配位構造解析を広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)により行った。一段階目の熱処理温度が 650ºC のサンプル(Co-N-650)は、Co 凝集体由来のピークが見られず、Co-N 構造に由来するピークのみが見られた。熱処理温度を 700ºC (Co-N-700)及び 750ºC (Co-N-750)としたサンプルでは、Co の凝集体に由来する Co-Co 結合のピークが見られ、温度上昇に従いピーク強度が増大した(Fig. 1(a))。この結果は熱処理温度の上昇により Co の凝集が進んだことを示す。得られたサンプルの CRR 活性、特に CO 生成の電位依存性を調べたところ、全てのサンプルについて電流効率 10%から 30%程度で CO 生成が確認された。Co-N-650 は -0.7V vs. RHE 付近で最も高い CO 生成の電流効率を示した一方で、Co-N-750 はより高電位領域でより高い電流効率を示した(Fig. 1(b))[4]。また、Co の凝集体を含むもの(Co-N-750)も Co の凝集体を含まないもの(Co-N-650)と同等の CO 生成の電流効率を示した。当日は、透過型電子顕微鏡像や X 線吸収微細構造(XAFS)等による構造解析の結果や電気化学測定の結果の詳細、及び第一原理計算から考察した活性中心の構造に関しても議論する。

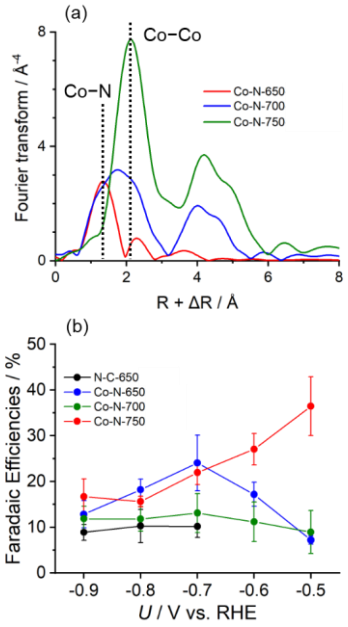



Fig. 1 (a) EXAFS and (b) faradaic efficiencies of CO generation for synthesized samples.

(1) 例えば、N. Sonoyama *et al.*, *Electrochem. Commun.*, 1, 213, (1999) (2) 例えば、J. Wen, *et al.*, *Nat. Commun.*, 8: 944, (2017). (3) K. Ebner *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2, 1469, (2019). (4) K. Iwase *et al.*, *in preparation.*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M18

## ニッケル電極上に構築した白金薄膜の酸素還元特性

○松野里早子，Dilinigeer Dilixiati，近藤敏啓（お茶の水女子大学）

Oxygen Reduction Activity of Pt Thin Layer Formed on Ni Electrode

Risako Matsuno, Dilinigeer Dilixiati, and Toshihiro Kondo (Ochanomizu Univ.)

### １．目的

クリーンな発電デバイスとして期待され，実用化が始まっている固体高分子形燃料電池において，より広範に普及させるためには，酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction; ORR）が起こるカソードで使われる白金系触媒の高触媒活性化，低価格化，およびその高耐久化が課題となっている．これらの問題を解決するため，低価格の卑金属を白金薄膜で被覆した二元系触媒が注目されている．しかしながら，イオン化傾向の高い卑金属上にイオン化傾向の低い白金の薄膜を電気化学的に形成させることは難しい．Moffat らは，電析する白金のイオン源として $PtCl_4^{2-}$を用いると，白金自身を含むあらゆる金属表面に特異吸着する $PtCl_4^{2-}$が，白金表面に水素がアンダーポテンシャル析出（Underpotential Deposition; UPD）した H-UPD 表面には吸着しないという特性を見出し，H-UPD 電位よりも負電位側の電位で白金を電析すると，最初に吸着していた $PtCl_4^{2-}$分以上の白金電析は起こらない，という自己終端化現象を利用して，異種金属電極上への直接電析による白金薄膜の形成に成功している [1]．そこで，白金よりも卑で低価格であり，かつ白金と合金化することで酸素還元触媒活性が高くなることが知られているニッケル [2-4]を基板として選択し，自己終端化現象を利用してニッケル基板上に白金薄膜を形成させることを試みた．

### ２．実験

種々の濃度の $PtCl_4^{2-}$を含む電解質溶液（以降白金電析溶液とする）中に，機械研磨・洗浄したニッケル基板を [5]，白金電極で水素発生が起こる電位に保持したまま，種々の時間浸し，その後すぐに洗浄して白金薄膜被覆ニッケル電極を作製した．脱気した 0.05 M $H_2SO_4$ 電解質溶液中，作製した白金薄膜被覆ニッケル電極の H-UPD 電位領域の電流-電位曲線（Cyclic Voltammogram; CV）を測定し，白金の電析を確認するとともに，電析した白金の表面積を見積もった．別途，角度分解 X 線光電子分光（Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy; ARXPS）により電析した白金薄膜の膜厚を見積もった．ORR 触媒活性は，酸素飽和した 0.05 M $H_2SO_4$ 電解質溶液中での CV を，白金多結晶電極のものとの比較から見積もった．

### ３．結果および考察

電位をかけずにニッケル基板を白金電析溶液に浸しておくだけで，白金とニッケルのイオン化傾向の違いから，ガルバニック置換によって，白金がニッケル基板上に析出してしまうため，まず白金電析後の洗浄時間について検討した．次に，$PtCl_4^{2-}$濃度および白金電析時間の検討から，１回の電析で安定な白金薄膜を得る最適条件を模索した．現在までに最も安定に白金が存在し，かつ ORR 触媒活性の高かった結果を，白金多結晶電極のそれとともに Fig. 1 に示す．どちらの CV にも ORR を示す還元電流が観測されたが，白金薄膜被覆ニッケル電極の方が還元電流が大きく，かつ正電位側から還元電流が観測されたことから，本研究で作製した白金薄膜修飾ニッケル電極は高活性，低価格な ORR 触媒となり得ると結論できる．白金薄膜の膜厚の影響や耐久性について現在検討中である．

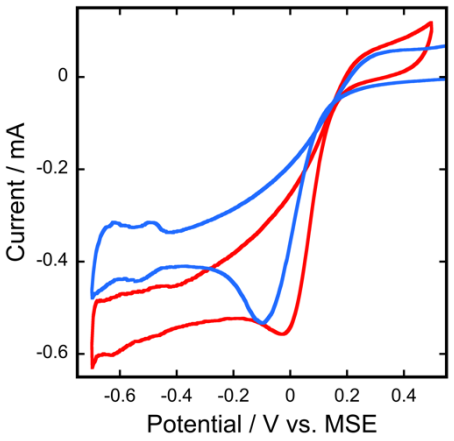



Fig. 1. CV of the Ni electrode modified with Pt thin film (red) and polycrystalline Pt electrode (blue) measured in $O_2$-saturated 0.05 M $H_2SO_4$ with a scan rate of 50 mV $s^{-1}$.

### 参考文献

(1) Y. Liu, D. Gokeen, U. Bertocci, and T. P. Moffat, *Science* **338**, 1327 (2012).
(2) S. J. Hwang, S.-K. Kim, J.-G. Lee, S.-C. Lee, J. H. Jang, P. Kim, T.-H. Lim, Y.-E. Sung, and S. J. Yoo, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19508 (2012).
(3) H. Nagai, H. Aso, M. Kawabuchi, and T. Kondo, *ECS Trans.* **58**, 27 (2014).
(4) M. Ueda and T. Kondo, *ECS Trans.* **75**, 43 (2017).
(5) T. Suzuki, T. Yamada, and K. Itaya, *J. Phys. Chem.* **100**, 8954 (1996).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M19

## 電極/電解質界面での溶媒和構造に及ぼす電解質中の塩濃度の影響

○Lei Wang[1]，野口秀典[1,2]，魚崎浩平[2]（北大[1]，物材機構[2]）

Effect of Salt Concentration in the Electrolyte on Solvation Structure at Electrode/Electrolyte Interface

Lei Wang,[1] Hidenori Noguchi,[1,2] and Kohei Uosaki[2] (Hokkaido Univ.[1], NIMS.[2])

---

**1. Objective**

The growth of dendrites on Li anode greatly hinders the application of lithium metal battery. Constructing stable solid electrolyte interphase are the most effective strategies to inhibit the dendrite growth. High-concentrated LITFSI as lithium salt was reported to effectively suppress the lithium dendrite formation. Further understanding of solvation structure on electrode surface is required to revealing its mechanism due to the redox potential of electrolyte is strongly dependent to surface solvation structure. Herein, Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is used to detect the solvation structure at electrode/electrolyte interphase in LITFSI/DMSO solutions with various of lithium salt concentration.

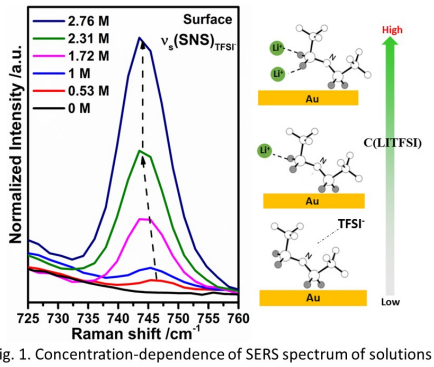



Fig. 1. Concentration-dependence of SERS spectrum of solutions in region corresponds to SNS symmetric stretching of $TFSI^-$ anion

**2. Experimental**

Raman spectra were recorded using a confocal microscope spectrometer (RamanTouch-VIS-NIR). The excitation light of a cooled diode laser at a wavelength of 785 nm was focused on the gold surface through a 10× long working distance lens (Olympus America Inc.). The power of the laser beam incident on the gold surface was 3 mW to avoid the degradation of surface products and the exposure time was 20 s; the grating was 600 grooves $mm^{-1}$ with a spatial resolution of 3.5 $cm^{-1}$. Raman measurements were performed in a Superdry room with a dew point lower than -50℃. Gold SERS substrate is prepared by electrochemical roughening.

**3. Results and Discussion**

Traditional Raman and SERS are used to study molecular information of electrolyte in bulk solution and electrolyte/electrode interface, respectively. It is revealed that DMSO molecules interact with the gold substrate to form Au-S or Au-O bonds, which was also confirmed by other researchers through TDS, XPS and TEM measurements.[1,2] $TFSI^-$ was also found to interact with gold substrate via Au-O bond in present study with the addition of LITFSI into DMSO. Detailed information will be shown during presentation.

The $TFSI^-$ solvation structure on gold substrate also change with the LITFSI concentration increasing. For the bulk solution with a concentration less than 2.31M, the peak position of $\nu_s$(SNS) band at 740 $cm^{-1}$ remain unchanged (not shown here), whereas for surface case, it shows redshift from 746 to 743 $cm^{-1}$ with LITFSI concentration increasing as shown in fig. 1. Note that $TFSI^-$ at the gold surface is affected not only by interfacial chemisorption, but also by the $Li^+$ coordination. $TFSI^-$ has extensive charge delocalization at $SO_2$ bonds; thus, the coordination of $Li^+$ and adsorption by gold substrate affect the charge distribution significantly. Therefore, the red-shift of the $\nu_s$(SNS) band with the increased LITFSI in the electrolyte concentration indicating the skeleton electron of SNS bond is dispersed by $Li^+$ coordination, which gives us the solvation structure of $TFSI^-$ on gold substrate. That is, in an electrolyte within a concentration of 2.31 M, the $TFSI^-$ adsorbed on the gold substrate gradually coordinates with $Li^+$ as the LITFSI concentration increases; however, in the same concentration of bulk solution, $TFSI^-$ is not able to coordinate with Li. In concentrations higher than 2.31 M, $TFSI^-$ adsorbed on the gold surface is completely coordinated by $Li^+$. More detailed information will be discussed.

Note that preferentially decomposed electrolyte components will contribute to the main component of the SEI in a battery and the redox potential of an electrolyte component is strongly dependent on its interfacial surroundings. According to our solvation structure model, it will be interesting to investigate the redox potential of $TFSI^-$ with $Li^+$ under different coordination states to understand the electroreduction stability of the electrolyte.

**4. References**

[1] C. Schroter, B. Roelfs, and T. Solomun, *Surf. Sci.* **380**, L441 (1997).
[2] Y.X. Chen, et al., *J.Raman Spectrosc.* **29**, 749 (1998).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

# セッション6（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 15:00 ～ 16:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1M20(学生講演)] 走査型電気化学セル顕微鏡を用いた電気二重層キャパシタ材料の局所電気化学計測

○河邉 佑典[1]、唐 睿[2]、西原 洋知[2]、福間 剛士[1]、高橋 康史[1,3] （1. 金沢大学、2. 東北大学、3. JSTさきがけ）

15:00 ～ 15:15

[1M21(一般講演)] Solvent-dependent Adsorption Structure of Nafion on Pt(111) Surface

Devivaraprasad Ruttala[1]、○増田 卓也[1] （1. 物質・材料研究機構）

15:15 ～ 15:30

[1M22(一般講演)] Nafion極薄膜/Pt(111)界面構造の解析

○金内 理矩[1]、齋藤 僚[1]、加藤 優[1]、田村 和久[2]、八木 一三[1] （1. 北海道大学、2. 原子力機構）

15:30 ～ 15:45

[1M23(一般講演)] 水溶性ポリマーが形成する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）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1M20

## 走査型電気化学セル顕微鏡を用いた電気二重層キャパシタ材料の局所電気化学計測

○河邉佑典[1]，唐睿[2]，西原洋知[2]，福間剛士[1]，高橋康史[1,3]（金沢大学[1]，東北大学[2]，JST さきがけ[3]）

Electrochemical imaging of material of Electric double layer capacitor using scanning electrochemical cell microscope
Yusuke Kawabe,[1] Rui Tang,[2] Hirotomo Nishihara,[2] Takeshi Fukuma,[1] and Yasufumi Takahashi[1,3] (Kanazawa Univ.,[1] Touhoku Univ.,[2] JST PRESTO.[3])

### １．目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)は、リチウムイオン電池に比べ高出力なエネルギーデバイスとして注目されている。EDLC では、比表面積が大きく、大きな静電容量を得られる活性炭が電極に利用されている。しかし、高電圧をかけると、活性炭と電解液との界面で起こる劣化反応により、活性炭が劣化してしまうため作動電圧が約 2.7~2.8 V に制限されている。[1] この劣化の詳細な理解が進むことで，EDLC の高容量化が期待できる。活性炭には、エッジ面とベーサル面が存在し、貴な電位ではエッジ面、卑な電位ではベーサル面で主に劣化反応が起こることが報告されている。[2] しかし、従来の電気化学計測法では、局所的に劣化反応を計測することが困難であったため、エッジ面の表面密度の違いを利用した比較が行われてきた。本研究では、ナノスケールの形状計測と局所的な電気化学特性の評価を同時に行うことのできる走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)[3] を用いて、構造が単純な HOPG を用いて炭素材料表面のエッジ面とベーサル面での電気化学特性の比較検討を行った。

### ２．実験

HOPG は市販品を使用した。本研究で使用した SECCM は、プローブにガラス管の先を尖らせ、電解液と参照極を充填したナノピペットを用いた。ナノピペットは先端の直径が約 100 nm のものを使用し、参照極には Ag/AgCl 線を使用した。電解液には 1 M $Et_4NBF_4$ / PC、電気化学的な特性評価は、SECCM によりナノスケールの電気化学セルを局所的に形成し、サイクリックボルタンメトリー(CV)を使用することで、HOPG 表面のエッジ面、ベーサル面と電解液の間で起こる貴な電位、卑な電位それぞれでの劣化反応を観察し、評価を行った。

### ３．結果および考察

HOPG 表面の SECCM の電流イメージを図 1 に示す。直線的に電流が大きくなっている部分が見られ、エッジ面であると考えられる。エッジ面とベーサル面の劣化開始電位の違いを評価するため，計測後に電気化学セルをエッジ部分と、ベーサル部分に配置して、各面での CV を行った（図 2)。エッジ面とベーサル面で比較して、貴な電位での CV 計測では過電圧がエッジ面の方が低いことが確認できた。つまり、貴な電位での電極の劣化は主にエッジ面で起こることが分かった。また、卑な電位の CV 計測では、過電圧がベーサル面の方低いことが確認でき、卑な電位での劣化は主にベーサル面で起こることが分かった。本研究により、これまで様々な炭素材料において曖昧に示唆されていた劣化の原因サイトを明らかにすることができた。

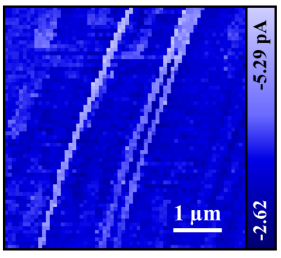



図1：$Et_4NFB_4$/PCで計測したHOPGの電流像

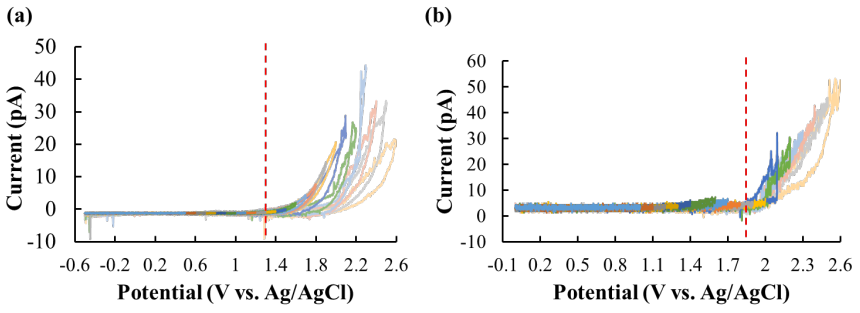



図2：貴な電位での(a)エッジ面と(b)ベーサル面でのCV結果

(1) Nomura K., et al, *Energy Environ. Sci.*, 12 (2019), pp. 1542-1549
(2) Tang, R., et al, Journal of Materials Chemistry A,2019 7 (13), pp. 7480-7488.
(3) Y. Takahashi et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, doi.org/10.1002/anie.201912863

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M21

## Solvent Dependent Adsorption of Nafion Ionomers on a Pt(111) surface

○Ruttala Devivaraprasad[1] and Takuya Masuda[1*] (NIMS[1])

### 1. Introduction

Perfluorosulfonic acid polymer (PFSA) is mixed with carbon-supported platinum catalysts in various solvents to yield a catalyst ink for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). The PFSA ionomer serves as proton conduction pathways to the dispersed platinum catalysts as well as binders between the carbon-supported platinum catalysts and a Nafion membrane. However, the distribution of PFSA ionomer is not currently well-controlled in the PEMFC. Improvement of cell performance and durability is possible by manipulating the adsorbed structure of ionomer on carbon-supported platinum catalysts in the catalyst ink[1]. Therefore, as a model of PEMFC processing and for the critical understanding of the mixing processes employed in the preparation of catalyst ink, we investigated ionomer adsorption on a Pt(111) surface in various solvent compositions (water/ethanol), using atomic force microscopy (AFM).

### 2. Experimental

A pristine Pt(111) surface was obtained by annealing the Pt(111) surface at 1600°C in 4% hydrogen and argon gas mixture for 1 hour using induction heater. The cleanliness of the surface was confirmed by the “butterfly features” in cyclic voltammograms of Pt(111) recorded in 0.05 M $H_2SO_4$ solution as shown in **Figure 1**. Pt(111) surface was mounted on AFM cell then a 50 µL Nafion-containing solution was drop casted on it. AFM measurements were performed in the configuration as was previously reported by our group[2,3,4] with an Acoustic AC mode with a silicon nitride cantilever. The images were recorded over a period of ~30 minutes with a scanning area of 1 µm × 1 µm and a scan rate of a few lines per second. Images were processed and analyzed by using Gwyddion software.

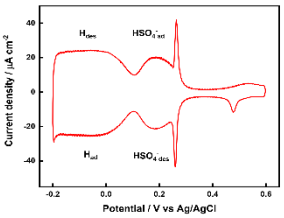



**Figure 1.** CV of Pt (111) surface in argon saturated 0.05 M $H_2SO_4$ electrolyte recorded at a scan rate of 50 mV $s^{-1}$.

### 3. Results and Discussion

Nafion adsorption on Pt(111) surfaces was investigated by AFM with various water/ethanol solvent compositions. In a 3.3 wt% aqueous D1021 Nafion solution, the sizes of the adsorbed ionomer aggregates and their conformations on Pt(111) surface were monitored with the systematic increase of ethanol composition in the solvent mixture. It was observed that in a 3.3 wt% Nafion + 78.3 wt% water + 18.3 wt% ethanol solution, the AFM images show aggregates with lateral size in the range of (~50-100 nm) on a Pt(111) surface. Interestingly, increase in ethanol composition to 38.3 wt%, 58.3 wt%, and 78.3 wt% in the solvent mixture, the AFM images shows no aggregates, smaller aggregates in the range of (~10-50 nm) and even smaller aggregates of (~2-10 nm) respectively, were formed on Pt(111) surface. Clearly, the change in ethanol composition in the solvent mixture is effecting the aggregation process of ionomer in the Nafion solution which eventually leads to the anomalous distribution of aggregates on Pt(111) surface. The concentration- and substrate-dependent adsorption behavior is discussed in more detail on the basis of various factors including solvents, surface properties, and conformation of Nafion ionomers in liquid phase.

### References

(1) Roland Koestner, Yuri Roiter, Irina Kozhinova, and Sergiy Minko: Langmuir, 27, 10157 (2011).
(2) T. Masuda, H. Naohara, S. Takakusagi, P. R. Singh, K. Uosaki: Chemistry Letters, **38**, 884 (2009).
(3) T. Masuda, S. Faridah, P. Singh, H. Naohara, K. Uosaki, Journal of Physical Chemistry C, **117,** 15704 (2013).
(4) T. Masuda, K. Ikeda, K. Uosaki, Langmuir, **29,** 2420 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M22

## Nafion 極薄膜/Pt(111)界面構造の解析

○金内理矩[1]，齋藤僚[1]，加藤優[1]，田村和久[2]，八木一三[1]，（北海道大学[1]，JAEA[2]）

Analysis of ultrathinNafion film/Pt(111) interfacial structure

Riku Kanauchi,[1] Ryo Saito,[1] Masaru Kato,[1] Kazuhisa Tamura,[2] and Ichizo Yagi[1] (Hokkaido Univ.,[1] JAEA[2])

### １．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）において，プロトン伝導を担うアイオノマーは電極触媒層内で重要である．特に，白金触媒（Pt）とアイオノマーの界面特性は PEFC の性能に大きく影響するが，アイオノマー/Pt 界面特性については未知の部分が多く，研究が進められている．先行研究において．アイオノマーは極薄膜（7~8 nm）として触媒を被覆していることが報告されている[1]．また，Pt(*hkl*)単結晶上にアイオノマーとして Nafion を被覆したモデル電極を使用することで，界面特性に関する研究[2]が行われているが，この時に報告された Nafion 膜厚は，実際に触媒を被覆している膜厚よりも厚く（数十~数百 nm），アイオノマー極薄膜/Pt(*hkl*)の電気化学的挙動や界面構造に関する報告はされていない。本研究では、Pt(111)上に被覆する Nafion の膜厚を変えた際の電極を作製し，電気化学計測と併用した表面 X 線散乱（SXS）法によって，Nafion 極薄膜/Pt(111)界面構造と電気化学的挙動の相関について検討した．

### ２．実験

Pt(111)上に，キャスト法を用いて膜厚 5 nm と 25 nm の Nafion を被覆した電極を作製した[3]．水素発生反応による電極表面の洗浄を行った後，定電位印加状態でクリスタルトランケーションロッド（CTR）測定を行った．電解液には 0.1 M $HClO_4$ aq.を用いた．SXS 法は SPring-8 のビームライン BL14B1 で行った．

### ３．結果および考察

負電位側（0.15 V）と正電位側（0.75 V）における CTR 測定で得られた散乱強度分布の実測値に対し，これを再現する妥当な構造モデル（Fig. 1A）からの計算値を比較したフィッティング曲線（Fig. 1B）を示す．

第１層にはナフィオン側鎖末端のスルホ基と水由来の酸素が存在し，２層目，３層目には白金を配置することでフィッティングすることができた．また，膜厚が変化してもスルホ基の表面被覆率は 20%程度で変化しないことが分かった．さらに，負側と正側の電位でスルホ基と白金最上層間の距離がわずかに変化しており，正電位を印加すると，負電荷を有するスルホ基が白金表面上にわずかに引き付けられることが示唆された．

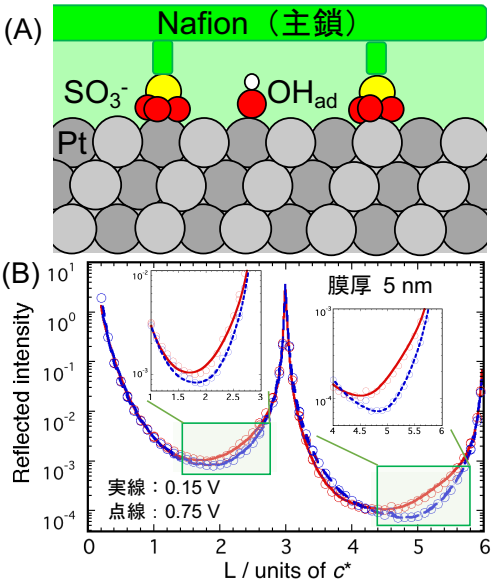



Fig. 1 (A)Nafion/Pt(111)界面構造モデル
(B)CTR フィッティング曲線（実線，点線）と実測値（白抜き丸）

### 謝辞

本研究は 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．

(1) M. Lopez-Haro *et al*., *Nat. Commun*., **5**, 1-6 (2014).
(2) R. Subbaraman *et al*., *ChemPhysChem,* **11**, 2825 (2010).
(3) I. Yagi, *et al*., *J.Phys. Chem*. C, **118**, 26182 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M23

## 水溶性ポリマーが形成する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 Tanaka[2] (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($SHC_{12}SB$, $HSC_{12}PC$)、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 $HClO_4$ 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。

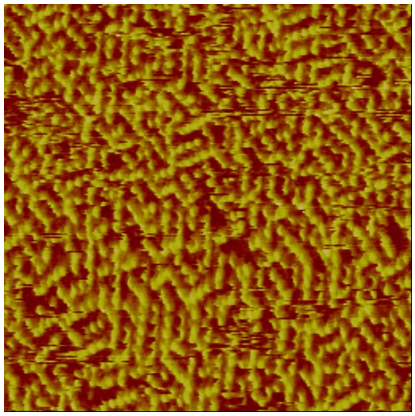


Fig.1　0.1M $HClO_4$ 中、Au(111)/ $SHC_{12}SB$ ナノ構造分子膜の EC-STM 像(20nm x 20nm). 電極電位：0.72 V vs. SCE. トンネル電流：0.5 nA..

### ３．結果および考察

0.1M $HClO_4$ 溶液中、末端 SB 基をもつ $SHC_{12}SB$ 膜の Au(111)電極上での EC-STM によるその場観察では、$SHC_{12}SB$ 分子が$\sqrt{3}$ 方向に配列した単分子層が観測される(Fig. 1)。PC 基をもつ $HSC_{12}PC$ 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($\Gamma$)は、$SHC_{12}SB$ 膜及び $HSC_{12}PC$ 膜ともに $5.5\times10^{-10}$ mol/cm$^2$ 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 $HClO_4$ 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 観察では Pt(111)テラス一面に吸着し、C3SB ポリマーが積層した構造は見られないことから、ほぼ単分子レベルの吸着層を形成していることが分かった。$SHC_{12}SB$ 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について $SHC_{12}SB$ 単分子膜との比較を行い、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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.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/学生講演）

2020年3月17日(火) 16:00 ～ 16:45 C4会場(ナノ界面) (5224)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

### [1M24(一般講演)] Pd高指数面の水素吸蔵・酸化物生成のカチオン依存性

○木口 史也[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大学）

16:00 ～ 16:15

### [1M25(学生講演)] 金基板上へのペロブスカイト構造の Layer-by-Layer構築

○高張 真美[1]、近藤 敏啓[1] （1. お茶の水女子大学）

16:15 ～ 16:30

### [1M26(一般講演)] ベンゼン水溶液中 $TiO_2$(110)単結晶電極表面ステップテラス構造のフェノール光生成電極反応への影響

○永岡 駿[1]、門野 慎[1]、福井 賢一[1]、今西 哲士[1] （1. 大阪大学）

16:30 ～ 16:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1M24

## Pd 高指数面の水素吸蔵・酸化物生成のカチオン依存性

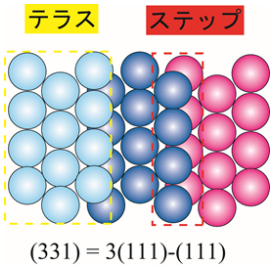
○木口史也，中村将志，星　永宏（千葉大）

Cation Dependence of Hydrogen Storage and Oxide Formation on the High Index Planes of Pd

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ためにKOH溶液中における水素吸蔵・酸化物生成の面依存性の相関を調査し、前回の電気化学会で報告した[4]．しかし，水素吸蔵・酸化物生成のカチオン依存性の研究はされていない．そこで本研究ではアルカリ溶液中で(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・酸化物生成のカチオン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.




(331) = 3(111)-(111)

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[5]．作用極には *n*(111)-(111)系列の Pd(111) *n*=∞, 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*=∞, 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 XOH (X = Li, Na, K, Cs)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．

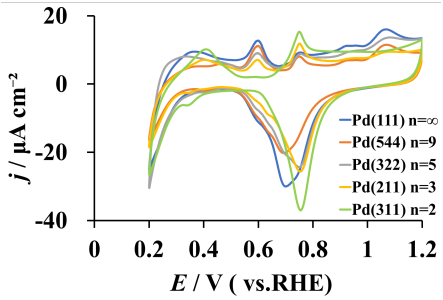



Fig. 2 CVs of *n*(111)-(100) series of Pd in 0.05 M NaOH.

### ３．結果および考察

今回測定した4つの系列を代表して, NaOH 中での*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．この形は 4 つのアルカリ溶液全てで同じ挙動を示した。これらの酸化物生成のピーク電気量を溶液ごとに算出し比較した．これを Fig. 3 に示す．結果として，0.6 V, 0.75V ともにピーク電気量に有意な差はなく，カチオン依存性は見られなかった．他の系列の特徴は当日議論する．

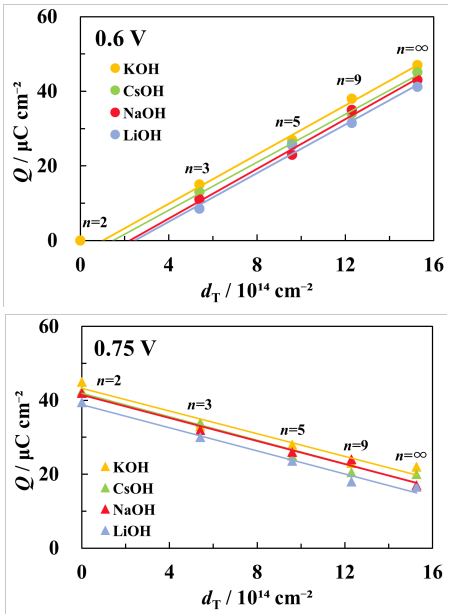



Fig. 3 Relationship between anodic peak charge and terrace atomic density on *n*(111)-(100) series of Pd .

### 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) 木口史也，中村将志，星　永宏，電気化学秋季大会(山梨), 2019.9.5
(5) K. Kagaya, Y. Hori, N. Hoshi, *J. Electroanal. Chem.* **1**, 485, 55 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1M25

## 金基板上へのペロブスカイト構造の Layer-by-Layer 構築

○高張真美，近藤敏啓（お茶の水女子大学）

Layer-by-Layer Construction of Perovskite Structure on Au Substrate

Mami Takahari and Toshihiro Kondo (Ochanomizu Univ. )

### １．目的

エネルギー・環境問題を受け，近年可視光領域に吸収帯を持つペロブスカイト構造を利用した光電変換デバイスの構築が注目を集めている[1]．このタイプの光電変換デバイスでは，ペロブスカイト構造を維持したまま固体基板上へ構築することが必要不可欠である上，高効率化のためには集電体となる固体基板とペロブスカイト構造との界面の構造が重要となる．そこで本研究では，ペロブスカイト構造と同じ４回対称性をもち，構築するペロブスカイトの格子定数が表面の基本格子と近い金単結晶（Au(100)）基板上に，アミノ基末端を持つ自己組織化単分子層（Self-Assembled Monolayer; SAM）を構築し，さらに臭化物イオン，鉛イオン，メチルアミン（MA）イオンから成るペロブスカイト（$MAPbBr_3$）を１層ずつ，Layer-by-Layer（LbL）的に積層することによって，ペロブスカイト構造を維持したまま基板上へ構築することを試みた．

### ２．実験

アミノ基末端を持つ SAM 構成分子として，4-aminothiophenol（4-ATP）を選択した．アニール／クエンチした Au(100)基板を 1 mM 4-ATP を含むヘキサン溶液に室温で 3 時間浸漬し，4-ATP SAM を Au(100)基板上に構築した．その後，1 mM $PbBr_2$，1 mM MABr を含むそれぞれの DMF 溶液に，4-ATP SAM 修飾 Au(100)基板を室温で 24 時間 3 サイクル逐次浸漬し，続いて 135℃で 15 分加熱し，$MAPbBr_3$ ペロブスカイト薄膜を 4-ATP SAM 修飾 Au(100)基板上に構築した[2]．各溶液に 4-ATP SAM 修飾 Au(100)基板を浸漬した後の構造・組成を X 線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS）で評価するとともに，構築したペロブスカイト薄膜の結晶構造を，表面 X 線回折（Surface X-ray Diffraction; SXRD）および XPS で，別途合成したペロブスカイト結晶粉末の XRD および XPS と比較検討することで評価した．SXRD 測定は，Photon Factory の BL3A ビームラインにおいて，入射光エネルギーを 11.27 keV（波長：1.100 Å）として行ったもので，そのプロファイルの回折角（2θ）は，結晶粉末の XRD を測定した CuKα 線のそれ（8.04 keV）に合わせて表示した．

### ３．結果および考察

Au(100)基板上への 4-ATP SAM の構築を，電気化学的還元脱離および XPS によって確認した．さらに，4-ATP SAM 修飾 Au(100)基板を各溶液に浸漬した後の XPS より，$PbBr_2$ および MABr の各層が LbL 法によって 4-ATP SAM 修飾 Au(100)基板上へ析出していることを確認した．Fig. 1 に，ペロブスカイト薄膜の SXRD の測定結果（青線）を，別途合成したペロブスカイト結晶粉末の XRD プロファイル（赤線）とともに示す．図中の点線で示したバルク結晶の(0kl)反射のみが，薄膜の SXRD プロファイルに観測されたのに対し，★で示した(112)，(122)などの回折ピークが構築した薄膜の SXRD プロファイルには観測されなかったことから，本研究で作成したペロブスカイト薄膜は[100]方向へ成長していると言うことができる．したがって，配向性のあるペロブスカイト薄膜が LbL 的に作製できたと結論できる．現在，構築したペロブスカイト薄膜の二次元面内の構造や，その光特性について検討中である．

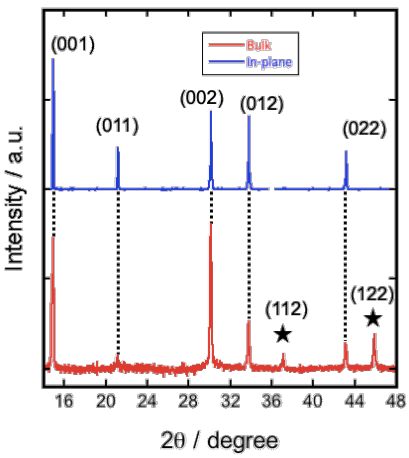



Fig. 1. SXRD profile of the perovskite ultra-thin film constructed on Au(100) (blue) and XRD profile of the synthesized perovskite powder (red).

### 参考文献

(1) A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, *Chem. Rev.***119**, 3036 (2019).
(2) L. Zuo, Q. Chen, N. D. Marco, Y. T. Hsieh, H. Chen, P. Sun, S. Y. Chang, H. Zhao, S. Dong, and Y. Yang, *Nano Lett.* **17**, 269 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M26

# ベンゼン水溶液中 $TiO_2$(110)単結晶電極表面ステップテラス構造のフェノール光生成電極反応への影響

○永岡　駿[1]，門野　慎[1]，福井　賢一[1]，今西　哲士[1]（大阪大[1]）

Step-terrace structure dependence of photooxidation reactions of benzene at $TiO_2$(110) electrode

Takashi Nagaoka,[1] Makoto Kadono[1], Ken-ichi Fukui[1], Akihito Imanishi[1](Osaka Univ.[1])

## １．目的

近年、$TiO_2$ をはじめとする光触媒の高い光酸化能を利用し、様々な物質を合成する試みがなされている。中でも、ベンゼン水溶液からフェノールを光酸化生成させる反応については多くの研究がなされてきたが、その分子論的なメカニズムについては未解明な点が多い。一方で、同時に起きる水の光酸化反応中に生成される peroxide 種のような中間体がベンゼン酸化反応に重要な役割を果たすことが示唆されているが、こうした中間体の安定性、反応性および他の競争的な副反応効率は光触媒の表面構造に強く影響を受ける。そこで、本研究では、異なる step-terrace 構造をもつルチル型 $TiO_2$(110)単結晶電極を用いて、原子レベルの表面構造がベンゼンの光酸化反応にどのような影響を与えるか調べた。

## ２．実験

異なる step 方向と step 密度をもつ 4 種類の 0.05 wt% Nb-doped ルチル型 $TiO_2$(110)微傾斜単結晶（<$\bar{1}10$>方向および<$00\bar{1}$>方向に 0.5°および 2°傾斜（以後、それぞれを<$00\bar{1}$>step 面、<$\bar{1}10$>step 面と呼ぶ）を電極基板として用いた。光電気化学セルに、$TiO_2$ 単結晶電極（作用極）、Pt 線（対極）、Ag/AgCl 電極と有機溶媒対応の溶存酸素測定用 DO メーターをとりつけ、$N_2$ 雰囲気下でベンゼン(0.2 mL)、$N_2$ バブリングによって十分脱気した 0.1 M $HClO_4$（約 135 mL）をセル内に空気が入らないように満たした。光源は 150 W 高圧水銀灯を用いて強度 4.5 mW/cm$^2$ の光を照射した。溶液を撹拌しながら、$TiO_2$ 電極に電位を印加し、発生した酸素の溶存濃度をモニターしながら、反応後のフェノールおよびベンゾキノン生成量を HPLC を用いて測定した。

## ３．結果および考察

光照射から 120 分の間に 4 種の $TiO_2$(110)電極において、全光電流量に対して各光酸化反応に使われたホール量の割合を図 2 に示す。<$\bar{1}10$>step 面においては、ベンゼンの光酸化効率（フェノール＋ベンゾキノン生成効率）は step 密度が低い（terrace 面積の広い）0.5°傾斜面の方が高く、$TiO_2$ 表面の自己酸化溶解反応効率は 2°傾斜面の方が高いことが分かる。しかし、<$00\bar{1}$>step 面では、ベンゼン光酸化効率を含む各反応は step 密度にあまり依存していない。一方で、<$\bar{1}10$>step 面では、step サイトを起点に step-terrace 構造を維持しながら自己酸化光溶解反応が進行する異方性エッチングが起こることが報告されている [1]。一方、<$00\bar{1}$>step 面では、step-terrace の区別なく等方性エッチングが起こる。実際、<$\bar{1}10$>step 面では、step 密度が高いほど自己酸化光溶解反応が促進されているのに対して、<$00\bar{1}$>step 面では step 密度にあまり依存していない。これらの結果と過去に提案された水の光酸化分解のメカニズム [2] を併せて検討した結果、同じ中間体を経由するベンゼンの光酸化反応と酸素発生反応の効率は、これらと競争する自己酸化光溶解の効率によって決まると考えられた。また、2°傾斜の<$\bar{1}10$>step 面では、0.5°傾斜面に比べてベンゼンの光酸化効率に対する酸素発生効率が増加していることから、自己酸化光溶解反応効率が、これらの反応のホール消費割合に影響を与えていることが考えられる。さらに、これらの競争反応が照射時間に対してどのように変化するかを調べることにより、自己酸化光溶解によって経時変化する step-terrace 構造が、各ホール消費プロセスに与える影響についてさらに検討を行った結果について報告する。

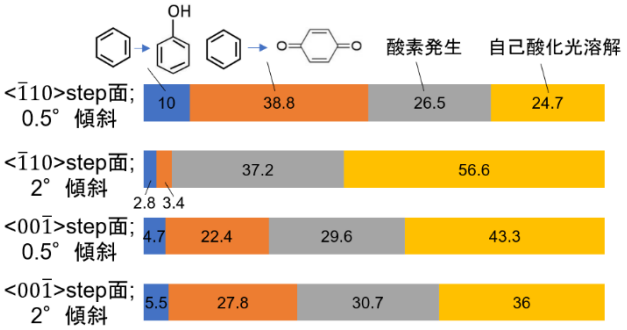



図 1　4 種の step-terrace 構造をもつ $TiO_2$(110)電極表面上において、光生成ホールが各反応に消費される割合.

(1) A. Imanishi, K. Fukui, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2108 (2014).
(2) A. Imanishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11569 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

# ３．材料・デバイス：3.1表示材料・素子、3.2蛍光体材料、3.3その他の材料

## セッション1（一般講演）

2020年3月17日(火) 10:45 ～ 11:30 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

### [1N01(一般講演)] 無電解めっきによるガスセンシングデバイス用電極の作製

○安田 美菜子[1]、橋新 剛[1]、久保田 弘[1] （1. 熊本大学）

10:45 ～ 11:00

### [1N02(一般講演)] 銀スズ合金めっき圧延材のナノインデンテーション硬さ測定

○横堀 高志[1]、都丸 幸一[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）

11:00 ～ 11:15

### [1N03(一般講演)] W-Mo-O複合酸化物の合成と評価

○福士 大輔[1]、佐々木 亮人[1]、末永 誠一[1] （1. 東芝マテリアル株式会社）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1N01

## 無電解めっきによるガスセンシングデバイス用電極の作製

○安田美菜子[1]，橋新剛[2,3]，久保田弘[3]（熊本大[1]，熊本大院自然[2]，熊本大院パルス[3]）

Fabrication of electrode for gas sensing device by electroless plating
Minako Yasuda,[1] Takeshi Hashishin,[2,3] and Hiroshi Kubota[3] (Eng., Kumamoto Univ.,[1] FAST, Kumamoto Univ., [2] IPPS, Kumamoto Univ.[3])

### １．目的

ガスセンサに使用する金電極の作製方法は，スパッタリング，真空蒸着，無電解めっきが挙げられる．スパッタリングや真空蒸着は均一な成膜が可能なものの，作製コストが高い，金めっきの下地として，環境に負荷をかけるクロムめっきが必須である等の欠点がある．
一方無電解めっきは，作製時の消費電力が低く，環境に有害なクロムめっきの下地を必要としない．しかし金めっきに使用する金のシアン化合物は浸漬中に有害なシアンを発生させる．またシアンを含まず，金化合物の中では比較的安価な塩化金(Ⅲ)酸を用いた無電解金めっきが試みられているが，高価な Pt コロイドを用いている[1]，めっきの前処理に Cr 化合物を用いている上，前処理に時間がかかる[2]等の問題がある．そこで本研究の目的をクロムフリーで且つ，比較的安価なめっき浴を用いてガラス基板上に無電解金めっきを施し，ガスセンサ用電極を作製することとする．

### ２．実験

まず試料として，1 cm×2 cm に切断したスライドガラスを用意し，試料を洗浄して表面を清浄にした．次に NaOH を用いてアルカリ脱脂を行った後，$SnCl_2$ 溶液の $PdCl_2$ 溶液を用いてセンシタイジングとアクティベーティングを施した．その塩化金(Ⅲ)酸を用いためっき浴に浸漬させ，めっき膜を析出させた．
まためっき膜のキャラクタリゼーションとして，触針式プロファイリングシステム DektakXT による膜厚測定を行った．

### ３．結果および考察




Fig. 1 Deposition state of the sample after electroless plating.

図 1 に浸漬後，乾燥させた試料の写真を示す．図から分かる通り文字が映るほど鏡面で均一な膜が析出している．また，膜厚測定の結果，膜厚は約 200 nm であった．
無電解めっき膜を安定的に析出させるには，センシタイジングの段階で Sn イオンを十分に付着させる必要がある．そのためには，マイナスの極性を持つ水酸基やカルボキシ基が表面に付着していると，静電引力によって陽イオンである Sn イオンが引き寄せられ，吸着量が多くなると考えられる．今回は水酸化ナトリウムを用いてアルカリ脱脂を行った直後にセンシタイジングとアクティベーティングを行っているため，水酸化ナトリウム由来の水酸基がめっきのアンカーとして働いていると考えられる．

(1) J. Hu, W. et al., *Surf. Coat. Technol*. **13**, 202 (2008).
(2) S. Horiuchi, et al., *J. Vac. Soc. Jpn*. **8**, 56 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1N02

## 銀スズ合金めっき圧延材のナノインデンテーション硬さ測定

○横堀高志[1]，都丸幸一[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]）

Nanoindentation hardness measurement of Ag-Sn alloy plating Rolling Material

Takashi Yokobori[1] ,Kouichi Tomaru[1], Hiroshi Kiuchi[1], Teruyoshi Hirano[2], Hirofumi Nozaki[1]
(SHINETSU RIKEN SILCOAT Co.,Ltd. [1], HIRANO CE Office[2])

### １．目的

銀スズ合金めっき条材は，一般の硬質銀めっき条材よりも高い硬度が得られ，優れた耐磨耗性を有する接点材料として知られている．また銀酸化スズ皮膜は，優れた耐アーク消耗性を有する接点材料として用いられている．しかし，銀スズ合金めっき加工だけでは平滑で安定した光沢皮膜を得ることは困難である．

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[1) 2)]．銀スズ合金めっき後に更に圧延処理を施すことにより平滑で安定した光沢銀スズ合金皮膜を作製し，ナノインデンテーション法による皮膜の硬度測定を行ったので報告する．

### ２．実験

２．１　銀スズ合金めっき条材の作製

銀スズ合金めっき膜は，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試験設備を用いて作製した．作製した銀スズ合金めっき膜の厚さは５～６μｍ に設定した．シアン化合物を含まない銀めっき条件を用いた．

２．２　圧延処理

銀スズ合金めっき条材に対して平滑性の高い圧延処理を圧延加工率１０％で行った．

２．３　ナノインデンテーション法による硬度測定

銀スズ合金めっき圧延条材について，圧延処理前，および処理後の試料を用いてナノインデンテーション法により硬度測定した．

### ３．結果および考察

３．１　ナノインデンテーションの測定

第１図に圧延処理前後のナノインデンテーション法による硬度測定結果（１０回）を示す．青点線は圧延処理前であり，黒実線は圧延処理後のナノインデンテーション測定結果である．

第１図より理解できるように，圧延処理後では，極めて安定した測定ができた．
これは，圧延処理によって銀スズ合金膜が均一化・平滑化された結果であると考えている．

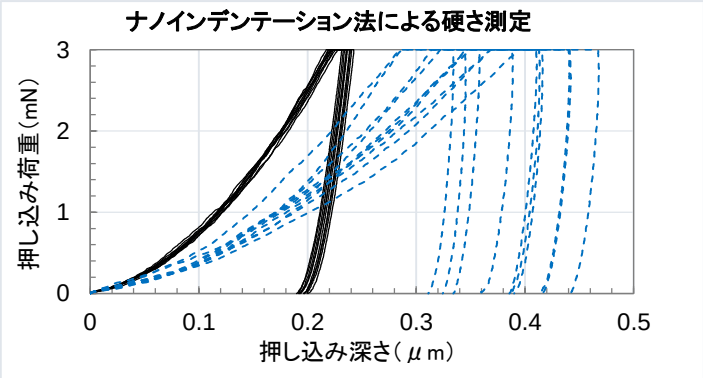



Figure 1 The results of $H_{IT}$ measurement of Ag-Sn alloy plating Rolling Material

３．２　銀スズ膜の硬度

圧延処理後の試料では，平均で$H_{IT}$１８４０[N/mm$^2$]，Ｈｖ換算硬度１７０が確認された．圧延処理前の試料では，平均で$H_{IT}$６５０[N/mm$^2$]，Ｈｖ硬度換算６０であり，圧延処理によって大幅な硬度の増大が確認された．なお，Ｈｖ換算硬度は$H_{IT}$×０．０９２４から算出した[3)]．

本発表におけるＨｖ換算硬度１７０は，めっき後の圧延処理によるものである．めっき法により成膜し，圧延処理を施すことで大幅に硬度が増大する銀スズ合金めっき条材を得るプロセス技術は，産業技術として極めて有効であると考えている．

(1) 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)
(2) 都丸幸一，横堀高志，木内寛，平野輝美，野崎博文，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，2019年電気化学会秋季大会一般講演2K13，(2019)　(3) ISO14577-1 Annex F

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1N03

## W-Mo-O 複合酸化物の合成と評価

○福士大輔[1]，佐々木亮人[1]，末永誠一[1]（東芝マテリアル㈱[1]）

Synthesis and Evaluation of W-Mo-O Composite
Daisuke Fukushi,[1] Akito Sasaki,[1] and Seiichi Suenaga[1] (Toshiba Materials Co., Ltd.[1])

### １．目的

酸化タングステン、酸化モリブデンは多様な結晶構造を有することから、電池、エレクトロクロミック材料、触媒などへの応用が期待されている。これら 2 つの材料の複合酸化物はエレクトロクロミック材料などの特性が単体よりも向上することが報告されている(1)(2)。我々はこれまで、酸化タングステンナノ粒子を還元した $WO_{2.72}$ を負極に用いることで、高速充放電可能な蓄電デバイスを開発してきた(3)。

本発表では、さらなる高容量化を目的とし、酸化タングステンと酸化モリブデンとの複合化を検討した結果を報告する。

### ２．実験

試料のナノ粒子粉末は酸化タングステンと酸化モリブデン（W:Mo=10:0, 8:2, 5:5, 2:8, 0:10）を原料とし熱分解プラズマにより調整した。それぞれのサンプルは BET、XRD、SEM-EDX、TEM、XPS により粒子の結晶構造と形状、組成を評価した。電気化学特性の評価として、得られた複合酸化物はリチウム電極を用いたハーフセルを作製し、電圧範囲 1.4-2.38 V で 3 サイクル充放電試験を行った。

### ３．結果および考察

プラズマ法で調整したナノ粒子は、原料の Mo 混合比が増加するとともに比表面積が 118.4 $m^2/g$ (W:Mo=10:0)、111.7 $m^2/g$ (8:2)、93.8 $m^2/g$ (5:5)、55.6 $m^2/g$ (2:8)、41.7 $m^2/g$ (0:10)に減少した。また、XPS の測定から、ナノ粒子の W と Mo の原子数比が原料の混合比に相対して変化していることも確認した。Fig.1 に W：Mo=5:5 のナノ粒子の TEM 像を示す。粒径は 15 nm 程度であり、EDX の測定では W と Mo が分散していた。Fig. 2 にはナノ粒子を用いたたセルの放電容量を示す。W：Mo の混合比が 2：8 のサンプルが最も放電容量が大きく、初回の放電容量は 86.37 mAh/g であった。

本講演では、焼成による W-Mo-O の構造や電気特性の変化について報告する

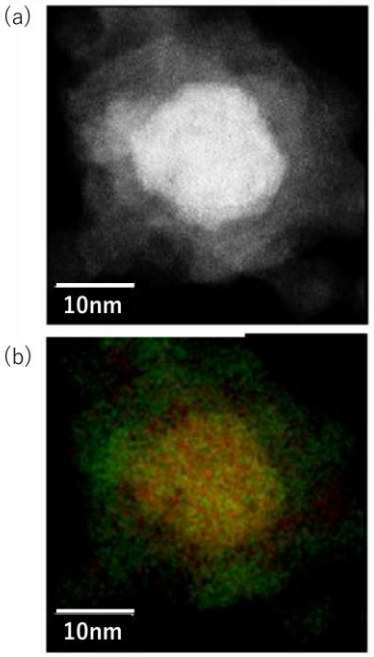



Fig. 1 The TEM image of W-Mo-O complex metal oxides (a); TEM image, (b); EDX image red; Mo, green; W.

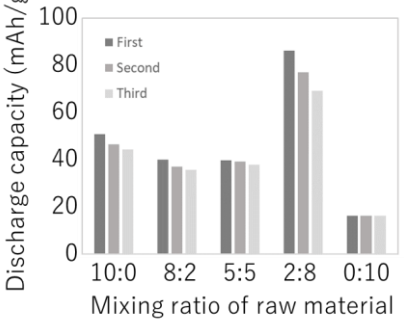



Fig. 2 The discharge capacity of several mixing ratio of raw material

［謝辞］
この研究は、防衛装備庁が実施する安全保障技術推進制度の支援を受けたものです。

［参考文献］
(1) K.A. Gesheva, A. Cziraki, T. Ivanova, and A. Szekeres, *Thin solid Films*, **515**, 4609 (2007)
(2) H. Li, J. Chen, M. Cui, G. Cai, A. L. Eh, P. S. Lee, H. Wang, Q. Zhang, and Y. Li, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 33 (2016)
(3) A. Sasaki, H. Oozu, M. Nakamura, K. Aoki, Y. Kataoka, S. Saito, K. Kobayashi, W. Li, K. Kakushima, K. Tsutsui, and H. Iwai, *Microelectron. Reliab.*, **68**, 86 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

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

## セッション2（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 13:00 ～ 13:45 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

[1N04(一般講演)] 有毒植物等の利用と使用済み活性炭の再利用による低コスト型リサイクル電池のための電極の試作と評価

○小松 真治[1] （1. 東海大学）

13:00 ～ 13:15

[1N05(学生講演)] 気泡撹拌によるアルミニウム陽極酸化の電極表面温度に関する三次元数値解析

○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）

13:15 ～ 13:30

[1N06(一般講演)] ウシ乳房炎診断チップ開発を目的としたSECMによる免疫機能評価

○熊谷 龍馬[1]、齋藤 咲椰[1]、高梨 遥[1]、熊谷 正志[2]、葛西 重信[1] （1. 東北工業大学、2. 杜の熊動物病院）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1N04

## 有毒植物等の利用と使用済み活性炭の再利用による低コスト型リサイクル電池のための電極の試作と評価

○小松真治（東海大）

Trial Preparation and Estimation of the Electrode Materials for Low-cost Recycle Cells by the Use of the Poisonous Plants and the Reuse of the Activated Carbons

Masaharu Komatsu (Tokai Univ.)

---

### １．目的

太陽光発電技術の進展や低コスト化は，重要な研究課題である．そこに有毒植物の利用や活性炭の再利用ができれば素晴らしい．有毒植物と使用済み活性炭は，身近なところから大量かつ安価に集められる．また，有毒植物からの色素や酵素の分離・精製ならびに活性炭における表面吸着物の除去を模索することによって高効率化も見込まれる．

有毒植物とは，その全体あるいは一部に毒を持つ植物である．植物の中でも食料としての価値が無いが，有毒植物であるからといって無価値という訳ではない．日本には，有毒植物が身近に 200 種類ほどあると言われている．活性炭とは，吸着効率を高めるために活性化処理を施した多孔質の炭素を主な成分とする物質である．活性炭は，身近には，たばこのフィルター，冷蔵庫脱臭器，浄水器，使い捨てカイロなど様々な分野で使用されている．日常生活で使用に供されていた使用済み活性炭の多くは廃棄されるのみである．上述した有毒植物と使用済み活性炭は，身近なところから大量かつ安価に集められる．また，有毒植物からの色素や酵素の分離・精製ならびに活性炭における表面吸着物の除去を模索することによって高効率化も見込まれる．

我が国のような貧資源国では，新規エネルギー資源の開発は国家的な課題であり，これまで太陽光や風力発電等の自然エネルギーについて利用研究が多くなされてきた．ガソリンの代替エネルギーとしてバイオエタノールが注目されつつあるが，その原料となる糖類は，人間に対して栄養素となりうるものである．

本研究では，有毒であるか廃棄されるものを人類が求めるエネルギーとすることを目標にする．本講演では，電池の電極材料を試作して電気化学的に評価することで高性能化のための最適策について取り組んだ結果について発表する．

### ２．実験

紅花黄色素修飾 $TiO_2$基板を作用極とし，Pt をスパッタした ITO 基板を対極として，熱可塑フィルムで固定し 120℃で 1 時間焼成した．対極にあらかじめ開けておいた穴から電解液（0.1 M KI + 0.05 M $I_2$ / 炭酸プロピレン溶液）を注入し，減圧したあとで穴をカバーガラスで塞ぎ，熱可塑フィルムで封止した．作製した DSSC（色素増感型太陽電池）を LED ランプにて照射して光電気化学的評価を行なった．

カワリハツのヒダ部分と超純水を重量比 1 : 1 になるように混合し，乳棒，乳鉢でより細かく粉砕した（サンプル 1）．ピロール（PP）68.5 mg と ABTS（2,2'-azinobis(3-ethyl-2,3-dihydrobenzothiazole-6-sulfonic acid)）20.8 mg をそれぞれ 20 mL に希釈し混合した（サンプル 2）．サンプル 1 の濾液をパスツールピペットで 2 滴，サンプル 2，および 0.10 M 酢酸緩衝溶液（pH 4.5）20 mL を混合したものに鏡面処理した GC（グラッシーカーボン）電極を入れ 1 V の電圧を 10 分流すことによって電極を修飾した．作製した電極を作用極とし，参照極に Ag/AgCl（飽和 KCl）を使用して，掃引速度 100 mV/s にて CV 測定を行なった．

### ３．結果および考察

食用色素 4 種をそれぞれ吸着色素として用いた DSSC の *I-V* 特性では，食用色素の中でもクチナシ青色色素が一番高い解放電圧，短絡光電流密度，および光エネルギー変換効率を示した．今回測定した 4 つの食用色素はどれも安定した光エネルギー変換効率を得ることができた．また，一番高い変換効率を得ることができたクチナシ青色色素は極大吸収波長より短い波長での領域での吸収の落ち込みが比較的少なく，吸光度も高い．このことから複数の色素を組み合わせた試験に期待できる．

サンプル 1 での修飾前後の GC 電極の CV 曲線では，修飾後の方が-755 mV 付近のカソードピークが 125 mV ほど正電位側へシフトしていた．また，そのカソードピーク電流は 98.3 倍大きくなっていた．このため，電極表面上における酸素還元能が良好化しているものと考えられる．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1N05

## 気泡撹拌によるアルミニウム陽極酸化の電極表面温度に関する三次元数値解析

○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 LIXIL[2]）

Tree-dimensional numerical analysis of electrode surface temperature during bubble agitation in aluminum anodic oxidation

Etsuko Fujinaka,[1,2] Kenjiro Torii,[1] Manabu Kodama,[1] and Shuichiro Hirai[1] (Tokyo-tech.,[1] LIXIL Corp.[2])

### １．背景・目的

アルミニウムの陽極酸化とは，耐食性や耐摩耗性向上等のために，アルミニウムを陽極で電解処理し酸化皮膜を生成させる表面処理である．電解中は酸化被膜の底部（以下、「バリヤー層」という）において、ジュール熱や酸化皮膜の生成熱が発生するため，電解液の温度を上昇させる．また，生成した酸化皮膜は電解液に放置しておくと表面から溶解されていくが，その溶解速度は特に浴温度の影響が大きい(1)といわれている．一般的に，酸化皮膜の厚みを均一に生成させるために，電解液の温度や濃度の均一化，電解液と被処理物間の反応促進等を目的として，電解液が撹拌されており，その撹拌方法の一つとして電極近傍への気泡打ち込みがある．本研究では，気液二相流三次元数値解析を行い，アルミニウムの陽極酸化において気泡が陽極表面の温度分布に与える影響について検討した．

### ２．数値解析手法

x 方向に電極間距離を有し，yz 平面に平行平板電極を配置したアルミニウムの陽極酸化において，発生する熱 Q [W/m$^2$]は，星野ら(2)の研究により，電流密度 i [A/m$^2$]，陽極の表面積 S[m$^2$]，バリヤ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おける発熱量を計算し，電解液の温度分布を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．電解液中におけるイオンの輸送方程式は Nernst-Planck 式と Butler–Volmer 式を，電位場は Maxwell 方程式を，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．

$$Q = 1.004\, i\, S\, (\eta + 2.7) \qquad (1)$$

### ３．結果および考察

Fig.1 (a) に陽極表面の電流密度分布，(b) に陽極表面の温度分布を示す．なお，図中の点線は気泡の位置を示している．重力は図中下向きに働くとしており，陽極近傍に気泡を配置した．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．式 (1) に示すように，陽極の発熱は，電流密度に比例する．そこで，Fig.1 (a) より，陽極表面の電流密度を確認すると，気泡の位置から下方へずれているものの，陽極表面の電流密度は気泡の位置と相関があり，気泡により電位が遮蔽されていることがわかる．他方で，Fig.1 (b) より，陽極表面の温度分布においては，気泡の中心から z 軸方向で見た場合，電流密度分布と同様に気泡の上方では温度が高く，下方では温度が低い傾向が見られるが，気泡周囲の温度は，電流密度分布とは一致しておらず，これは気泡による温度場の撹拌が三次元的に行われることで，気泡近傍と遠方で熱伝導形態が異なることによる．

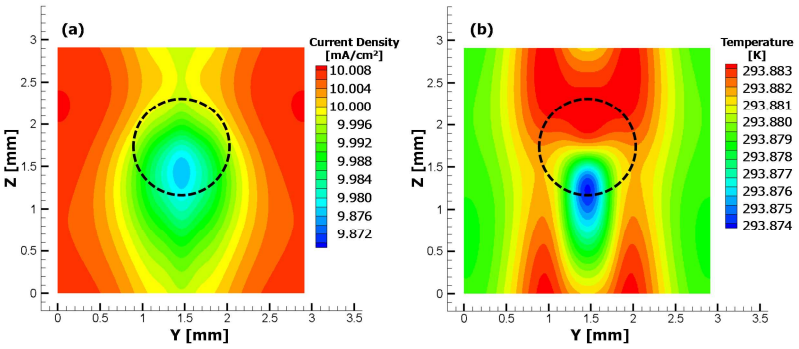



**Fig.1** Anode surface **(a)** Current density distribution **(b)** Temperature distribution

(1) 馬場宣良，*金属表面技術* Vol.30, No.1, p.44-51 (1979)
(2) 星野重夫，呂戊辰，*金属表面技術*. Vol.24, No.10 (1973).
(3) T. Inamuro, T. Yokoyama, K. Tanaka, and M. Taniguchi, Comput Fluids. 137 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1N06

## ウシ乳房炎診断チップ開発を目的とした SECM による免疫機能評価

○熊谷龍馬 [1],齋藤咲椰 [1],高梨遥 [1],熊谷正志 [2],葛西重信 [1] (東北工業大学 [1], 杜の熊動物病院 [2])

Evaluation of immune function by SECM for development of a bovine mastitis diagnostic chip
Ryoma Kumagai, [1] Saya Saito,[1] Haruka Takanashi,[1] Masashi Kumagai,[2] Shigenobu Kasai[1]
(Tohoku Institute of Technology,[1] Morinokuma Animal Hospital[2])

### １．目的

現在,乳房炎簡易検査法として体細胞数計測法が広く使われている.この方法は生乳内体細胞数が $1.0\times10^6$ cells/mL 以上で乳房炎と判断する.乳房炎初期では体細胞の約 70 %が多型白血球である [1]. しかし,この測定装置は大型で高価な為, この検査を行うために検査機関に生乳を送る必要がある. そのため, リアルタイム検査が困難である. 早期発見のためにリアルタイムに体細胞数を計測する事は重要である. 本研究においては, 生乳内の体細胞の呼吸活性を走査型電気化学顕微鏡(Scanning electrochemical microscopy; SECM)を用いて検討することを目的とした.

### ２．実験

遠心管に血球分離溶液を 5 mL, その上から生乳を 5 mL 入れた. これを遠心分離(500×g, r = 15 cm, 30 min)し, 上澄み 9 mL を取り除いた. その後,11.4 mM グルコース含有リン酸緩衝液を 3 mL 加え, 遠心分離(400×g, 10 min)し, 上澄みを 2.9 mL 取いた.細胞凝集した分をシリコン異方性エッチングしたピラミッド型ウェル(容積: 0.9 μL)にコラーゲン包埋した. 作用電極に Pt マイクロ電極(ϕ 20 μm), 測定溶液に 11.4 mM グルコース含有リン酸緩衝液 15 mL をそれぞれ使用した. 作用電極に -0.5 Vvs.Ag/AgCl を印加, 保持し酸素還元電流を捉えた. 作用電極をウェル表面から 30 μm 上方に保持し, ウェル検出口近傍を Z 方向に, 500 μm 走査することで呼吸活性を評価した. 掃引速度は 50 μm/s, 走査回数は 3 回, サンプリングタイム 100 sec とした.

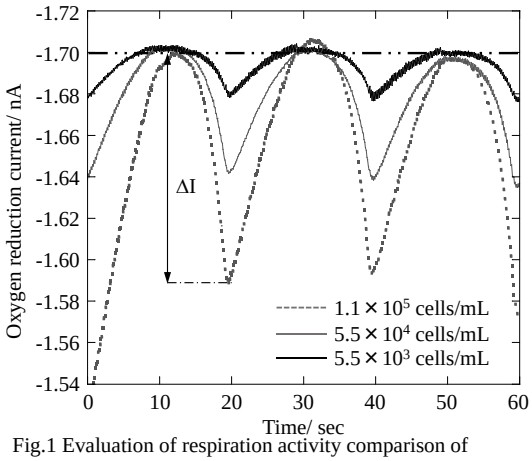



Fig.1 Evaluation of respiration activity comparison of the number of cells in bovine milk using SECM

Table.1 Evaluation of respiration activity of cells in bovine milk

| 細胞数/ cells/mL | ΔI/ pA | ΔC/ μM | F×10^14/ mol/s･well |
|---|---|---|---|
| $1.1\times10^5$ | 117 | 17.1 | 2.34 |
| $5.5\times10^4$ | 61 | 8.9 | 1.22 |
| $5.5\times10^3$ | 22 | 3.2 | 0.43 |

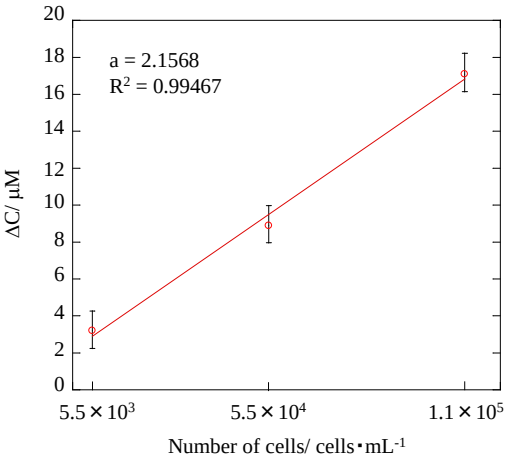



Fig.2 Calibration curve of number of cells in bovine milk

### ３．結果および考察

Fig.1 は, 細胞数 $5.5\times10^3$ cells/mL と $5.5\times10^4$ cells/mL, $1.1\times10^5$ cells/mL の 3 つの測定結果を示している. Time = 20, 40, 60 sec の点で細胞-電極間距離が最短となる. これらの点における電流値と沖合の電流値差の平均を ΔI, 23℃における溶存酸素濃度を 248 μM とし, 酸素濃度差 ΔC を求めた. また,酸素消費速度 F を求め, Table.1 にまとめた.Fig.2 は,横軸を細胞数,縦軸を酸素濃度差としプロットした簡易的な生乳内体細胞数の検量線であり, 生乳内体細胞数とその呼吸活性に相関が得られた. このことから, SECM を用いた呼吸活性計測による生乳内体細胞数評価が可能なことが示唆された.

本発表では,単球や好中球が起こす呼吸バースト現象に着目した生乳内体細胞の免疫機能評価による早期検査法についても検討する.

### 参考文献

(1) M. Damm, C. Holm, M. Blaabjerg, M. N. Bro, D. Schwarz: *J.Dairy Sci.*100, 4926-4940 (2017)
(2) H. Kikuchi, A. Prasad, R. Matsuoka, S. Aoyagi, T. Matsue, S. Kasai: *Frontiers in Physiology* 7, 25, 1-6 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

# 1．電気化学基礎：1.1溶液化学、1.2反応・基礎一般、1.3測定法、1.4溶融塩

## セッション3（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 13:45 ～ 14:45 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

[1N07(一般講演)] 輸率も考慮したワールブルグインピーダンス等価回路理論の多孔質電極への拡張

○城間 純[1]、藤原 直子[1]、山崎 眞一[1]、朝日 将史[1]、永井 つかさ[1]、五百蔵 勉[1] （1. 産業技術総合研究所）

13:45 ～ 14:00

[1N08(一般講演)] 実環境下における全固体型残留塩素センサの応答挙動

○吉田 和之[1]、岡村 昂汰[1]、氏家 俊太郎[1]、岡崎 慎司[1] （1. 横浜国立大学）

14:00 ～ 14:15

[1N09(学生講演)] 電子分極可能 MDによる電極電解液界面電子移動の理論的研究

○高橋 健[1]、中農 浩史[1,2]、佐藤 啓文[1,2,3] （1. 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻、2. 京都大学ESICB、3. 京都大学福井謙一記念研究センター）

14:15 ～ 14:30

[1N10(一般講演)] GUIによる初期値推定補助機能を実装した新しい電気化学インピーダンス解析ソフト

○小林 清[1]、鈴木 達[1] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1N07

## 輸率も考慮したワールブルグインピーダンス等価回路理論の多孔質電極への拡張

○城間 純，藤原 直子，山崎 眞一，朝日 将史，永井 つかさ，五百蔵 勉（産総研）

Transmission-Line Model as Equivalent Circuit to Reflect Diffusion-Migration inside Porous Electrode
Zyun Siroma, Naoko Fujiwara, Shin-ichi Yamazaki, Masafumi Asahi, Tsukasa Nagai, Tsutomu Ioroi (AIST)

### １．目的

厚さのある多孔質電極では電極｜電解液界面が厚さ方向に分布しているため、染み込んでいる電解液のイオン抵抗が無視できない場合、界面の厚さ方向の位置によってイオン抵抗の寄与の程度が異なる。さらに、電極材料中の電子抵抗が大きければ、その影響も位置によって異なる。平板電極と異なるこれらの要因を電気化学インピーダンス等価回路に反映させるためには、Fig. 1 に示すような、伝送線モデル(TLM)と呼ばれる無数の段から成るハシゴ状等価回路(図では 1 段分のみ表現)が用いられる [1]。この等価回路において、$R_{ion}$ [Ω cm]、$R_{e^-}$ [Ω cm] はそれぞれ多孔質電極内のイオン抵抗、電子抵抗を表しており、伝導パスの体積割合や屈曲度も含んだ値である。また、$Z_{IF}$ [Ω cm$^3$] は電極｜電解液界面のインピーダンスを一般化して示したものであり、具体的には電荷移動抵抗($R_{ct}$)や電気二重層容量($C_{dl}$)などから成る。このような「多孔質電極を表す伝送線モデル」は、電池や電気二重層キャパシタなど厚さのある多孔質電極を持つデバイスのインピーダンスの解析に有効である。ただし、電解液中には拡散と泳動が共存しているのに対しモデルでは泳動しか考慮していないことから、特に低周波領域での挙動を正確に表現するには限界がある。これは、染み込んでいる電解液中の物質移動を特徴づけるパラメーターが $R_{ion}$ のみであることに起因する。平板電極のインピーダンスの場合、電極に接している電解液中の拡散は Warburg インピーダンスで表わされるが、これには等価な伝送線モデルが存在する。通常の Warburg インピーダンスが表現しているのは充分な支持電解質の存在を前提とした純粋な拡散だが、伝送線モデルを発展させることにより拡散と泳動の共存も表現可能になる。そのような「拡散・泳動を表す伝送線モデル」として Barker らによる等価回路(BBB 回路)がある [2]。これは $n$ 種のイオンから成る電解液を $n$ 本の電線を持つ伝送線モデルで表現するものであり、内部電位勾配・各イオン種の濃度勾配・各イオン種の移動度がモデル化されている。本研究では「多孔質電極を表す伝送線モデル」と「拡散・泳動を表す伝送線モデル」を結合し、イオン種毎の拡散・泳動を考慮できる多孔質電極の等価回路を提案する。

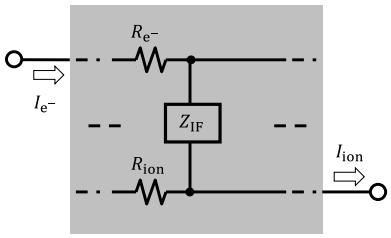


Fig. 1. TLM for a porous electrode.

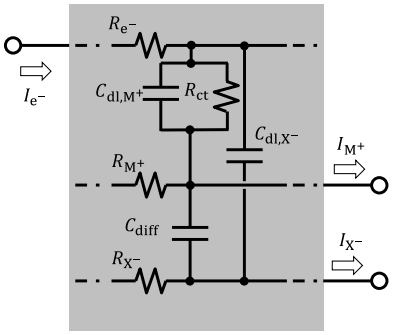


Fig. 2. TLM for a porous electrode impregnated with a 1:1 electrolyte ($M^+$·$X^-$) solution.

### ２．計算

本研究で提案する伝送線モデルのうち最も単純な系である 1:1 電解質溶液含浸多孔質電極の場合を Fig. 2 に示す。電解液バルクを表現する BBB 回路の両端に Fig. 2 の形式の伝送線モデルを接続することでセル全体の等価回路を構築し、パラメーターを変化させながらインピーダンス値の挙動を計算した。連続体としての伝送線モデルの解析解が得られていないため、計算に際し各伝送線モデルを 512 段の離散的回路に置き換え、電子回路シミュレータ(LTspice®)によって数値計算を行った。

### ３．結果および考察

1:1 電解質のうちカチオンが反応種である場合の多孔質電極から成る対称セルを想定した計算結果を Fig.3 に示す。従来の「多孔質電極を表す伝送線モデル」と異なり、全伝導度が同じでも輸率によって挙動が異なる現象がシミュレーションできることが示された。

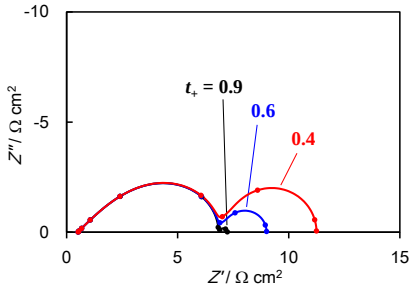


Fig. 3. Calculated impedances of an M | $M^+$·$X^-$ | M symmetric cell.

**謝辞**

本研究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)の支援を受けて行われた。関係各位に御礼申し上げます。

(1) J. Bisquert et al., *Electrochem. Commun.* **1**, 429 (1999).
(2) R.P. Buck et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 3947 (1996).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1N08

## 実環境下における全固体型残留塩素センサの応答挙動

○吉田 和之[1], 岡崎 慎司[1],岡村 昂太[1],氏家 俊太郎[1],（横浜国立大学[1]）

Development of low power potentiometric residual chlorine sensor

Kazuyuki Yoshida,[1] Shinji Okazaki,[1] Kouta Okamura,[1] and Shuntaro Ujiie[1]
(Yokohama National Univ.[1])

### 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成分で、水道法で給水栓末端における濃度の下限が定められている。一方で、多量に存在するとカルキ臭や味の劣化の原因にもなる。従って、水道末端における残留塩素濃度の常時モニタリングが望まれる。

一般的な残留塩素濃度の計測方法は、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、前者は測定の都度、煩雑な操作を必要とし、後者は電極の溶出や、大型で高価である為、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、末端給水栓への普及には至っていない。本発表者らは、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、電位差を測定することで残留塩素濃度を測定する。電極の組み合わせについて、Pt と SUS316 の電極で残留塩素濃度に対する電位の応答性が高感度であ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はこれまで明らかになっていない。実際の水道環境下では、水道水の温度変化や流れの変化など環境因子の影響を受けることが予想される。そのため、本研究では、Pt-SUS316 の電極の組合せを用いて、実環境下で影響が予想される、温度、流量、水圧に対する電位の応答挙動を明らかにすることを目的とした。

### ２．実験方法

[実験 1 ] Fig.1 で示すセルに Pt, SUS316 電極, 参照極(飽和銀塩化銀電極)を設置した。活性炭を用いて残留塩素を除去した水道水を試験溶液とした。溶液の温度を変化させ、各電極の自然電位の温度依存性を評価した。

[実験 2 ] 流通系に Pt-SUS316 電極を設置し、試験溶液として水道水と活性炭に通して残留塩素を除去した水道水を用いた。流量や水圧を変化させ、電位差の安定性を評価した。

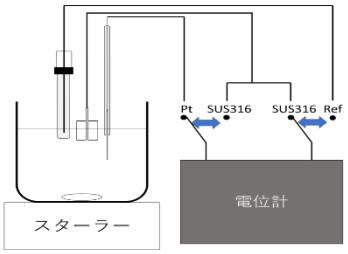



Fig.1 バッチ試験装置図

### ３．結果および考察

流量 0.13 ~ 0.034 L/s の範囲で、残留塩素を含む水道水においては流量依存性が認められなかった。一方、活性炭を通して残留塩素を除去した水道水では流量が大きいほど電位差が大きくなり、その変化は 50 mV 程度であった。また、動圧 0 ~ 0.20 MPa の範囲における圧力依存性は、水道水と活性炭処理水のいずれにおいても認められなかった。

Fig.2 に示す通り、温度依存性については 5 ~ 50 ℃の範囲で、SUS316 は温度が高いと電位が高く、Pt は温度が高いと電位が低い傾向が見られた。温度依存性のメカニズムについては現在検討中である。

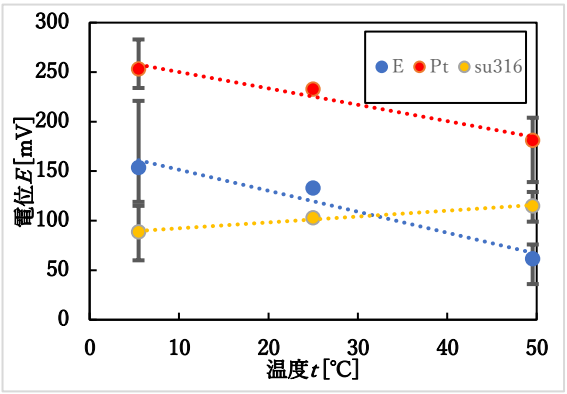



Fig.2 Pt, SUS316 電極の温度に対する電位変化

**謝辞**

本研究成果は、科学技術振興機構事業研究成果最適展開プログラム A-STEP 機能検証フェーズ「VP30118068148」の支援を受けた。

**参考文献**

(1) Naoki Kato, Natsumi Hirano, Shinji Okazaki, Satoru Matsushita, and Tomoo Gomei, *Sensors and Actuators B*, 248,1037 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1N09

## 電子分極可能 MD による電極電解液界面電子移動の理論的研究

○高橋　健[1]，中農　浩史[1,2]，佐藤　啓文[1,2,3] (1.京大院工, 2.京大 ESICB, 3.京大福井セ)

Theoretical study of electrode-electrolyte interfacial electron transfer by electronic polarizable MD simulation

Ken Takahashi[1], Hiroshi Nakano[1,2], Hirofumi Sato[1,2,3]
(Graduate school of engineering Kyoto Univ.[1], ESICB Kyoto Univ.[2], FIFC Kyoto Univ.[3])

**1. 目的**　界面化学反応の微視的な理解には，実験によるアプローチの他に計算化学的手法も有効である。電極電解液界面での電子移動反応は不均一で非等方的な環境下で起こるため，連続誘電体モデルではなく原子を顕に扱うモデルの構築が必要である。従って分子動力学(MD)シミュレーションが有用であるが，電位差一定条件の達成，電子移動に対する電子分極による応答の記述，自由エネルギー計算に必要な十分な統計サンプリングが求められる。そこで我々は電極・電解液双方が電子分極可能な定電位古典 MD 手法の開発，および開発手法による界面電子移動における電子分極効果および界面の影響の解明を目的とした。

**2. 方法(理論)**　系全体のポテンシャルエネルギーは静電部分，非静電部分とに分けられ，前者は電極・電解液の内部エネルギーとそれらの相互作用の和である。電極の電子分極の記述には我々が開発した化学ポテンシャル平衡法を用いた[1]。電極の内部エネルギー$E^{\mathrm{etrd}}$は電極電荷$\{q_i\}$の 2 次の Taylor 展開として書かれる。なお，$\chi_i^\circ$は電極原子 $i$ の電気陰性度，$J_{ij}^\circ$は電極電荷同士の実効静電相互作用行列，$L, R$ は左右の電極の原子数，$\Delta V$ は電位差である。電解液の電子分極の記述には森田らによって提案された Charge Response Kernel (CRK) 法を用いた[2]。電解液分子 $k$ の内部エネルギー$\varepsilon_k$は原子 $a$ での静電ポテンシャル $v_{ka}$ の 2 次の Taylor 展開で書かれる。$Q_{ka}^0$は溶媒和されていない場合の電荷，$\mathbf{K}_k^0$は CRK，$M$ は構成原子数である。また，電解液全体の内部エネルギーは，各分子の実効内部エネルギーと分子間相互作用の和で表される。電極電荷と電解液電荷は MD の毎ステップにおいて電位差一定条件の下で全エネルギーを最小化するように変分的に決定される。

$$E^{\mathrm{etrd}} = E_0^{\mathrm{etrd}} + \sum_i^{L,R} \chi_i^\circ q_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{L,R} q_i J_{ij}^\circ q_j - \sum_i^{L} \Delta V q_i \quad , \quad \epsilon_k = \epsilon_k^0 + \sum_a^M Q_{ka}^0 v_{ka} + \frac{1}{2}\sum_{a,b}^M v_{ka}(\mathbf{K}_k^0)_{ab} v_{kb}$$

**3. 結果および考察**　上記の手法を $Na^+$，$Cl^-$，水(SPC/E 又は分極可能)，1 組の Pt 電極と単原子の酸化還元体(RDX)からなるスラブ系に適用した。なお自由エネルギー$A$ は MD での様々な溶媒配置において RDX の電荷を反応前から反応後にスイッチした際のエネルギー差$\Delta E$ を反応座標とし，その確率分布 $P$ から $A(\Delta E) = -k_B T \ln P(\Delta E)$で求められる。まず，電子移動反応 $RDX^0 \rightarrow RDX^+$に関して RDX がバルク(セル中央)の場合と界面の場合とで自由エネルギー変化に対する電解液の電子分極の影響を調べた。再配列エネルギーλは Table 1 の通りでバルク・界面共に，電子分極を取り込むことで減少する。これは，電子移動に対し電解液が電荷分布を変えて応答するという核配置の変化よりも速い応答により電子移動後の RDX が安定化され，溶媒配置の変化による安定化の寄与が減少したためだと考えられる。また，バルクと界面の比較から界面でλが減少することがわかる。これは $RDX^0$ と $RDX^+$周辺の溶媒構造の差が減少したためだと考えられる。なおバルク・界面ともに線形応答が成立する。次に $RDX^0 \rightarrow RDX^-$について溶媒を電子分極可能としてバルク・界面双方での自由エネルギー変化を評価した。界面の方がλが小さいという $RDX^0 \rightarrow RDX^+$の場合と同じ傾向が見られる一方，エネルギー差座標での確率分布 P(Δ$E$)からわかるように，0 と-1 での確率分布が大きく異なり，バルク・界面共に線形応答の破綻が見られる(Fig. 1)。$RDX^-$周辺の RDF から，$Na^+$との配位結合及び水分子との水素結合の形成が考えられ，線形性の破綻はこの特異な相互作用によると考えられる。また，線形性の破綻の傾向はバルクよりも界面の方が小さくなったが，これは $RDX^-$と相互作用できるイオンがバルクよりも少なく配位数が小さいためだと考えられる。最後に，この手法の妥当性を検証するため実験で物理量の報告がある分子の電子移動反応に適用した[3]。結果については当日議論する予定である。

Table 1. Reorganization energy of $RDX^0 \rightarrow RDX^+$.

| λ / eV | Bulk | Interface |
|---|---|---|
| Non-pol. | 5.7 | 2.7 |
| Pol. | 4.3 | 2.0 |

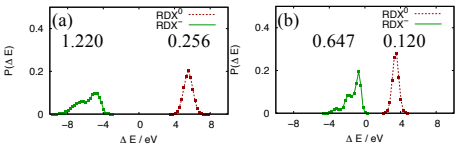



Fig. 1. Probability distribution of $RDX^0 \rightarrow RDX^-$ in bulk region (a) and at the interface (b). Red and green curves are obtained from the sampling of $RDX^0$ and $RDX^-$, respectively. Inset values are square of variance.

(1) H. Nakano and H. Sato, *J. Chem. Phys.* **151**, 164123 (2019). (2) A. Morita and S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4021 (1997). (3) C. Russel and W. Jaenicke, *J. Electroanal. Chem.* **180**, 205 (1984).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1N10

## GUI による初期値推定補助機能を実装した新しい電気化学インピーダンス解析ソフト

○小林　清，鈴木　達（物材機構, KOBAYASHI.kiyoshi@nims.go.jp）

Development of impedance analysis software implementing of a support function to find good initial guess using interactive graphic user interface

Kiyoshi Kobayashi and Tohru S. Suzuki (NIMS)

### １．目的

電気化学インピーダンス解析法は電気化学反応プロセスにおける時定数の違いを利用する非破壊分析法である．従来法のインピーダンス解析ソフトによるスペクトル解析では，（1）測定されたスペクトル形状の観察，（2）測定スペクトルに適合しうる等価回路の設定，（3）パラメータ初期値の入力，（4）複素非線形最小自乗回帰の実行，により回帰計算結果と測定スペクトルが一致するかを確認すると共にパラメータ値を分析する．インピーダンス解析の難しさは（2）における不適切モデル設定，（3）において解から大きく離れた初期値入力がなされた場合，複素非線形最小自乗回帰計算が発散することにある．

プロセス（1），（2）から，ユーザーはスペクトル形状の観察により回帰すべきモデルを推定可能とされている．プロセス（3）の難しさは，（1），（2）プロセス時においてユーザーが描いたモデルイメージをソフトウェアと共有できないために生じる．したがってユーザーが描いているモデルイメージをソフトウェアと共有可能にするインタラクティブなグラフィックユーザーインターフェイス（インタラクティブ GUI）を構築できれば，解析が容易な新しいソフトウェアを開発できると考えられる．本研究では測定データのサンプリングと部分要素スペクトル計算を組み合わせたインタラクティブ GUI を実装した電気化学インピーダンス解析ソフトウェアを開発した[1]．

### ２．ソフトウェア開発と解析例スペクトル

インタラクティブ GUI および複素非線形最小自乗回帰機能は汎用解析ソフトウェアである Igor Pro（Wavemetrics 社製）マクロ言語を用いた．等価回路入力スクリプトは汎用性を高めるため独自スクリプトを開発した．インタラクティブ GUI は全等価回路中の回路素子，部分スペクトルモデル，代表データ点をグラフィカルに選択することでパラメータ値を計算できるインターフェイスを構築した．またパラメータ値を GUI 操作のみで変えられる機能および入力等価回路とパラメータ値から計算スペクトルを表示する機能を実装することにより，パラメータ設定時に測定スペクトルと計算スペクトルを視覚的に比較できるよう設計した．実測スペクトルの一つには，ソーラートロン社製誘電リファレンスモジュール（モデル 12961）を用いた．測定にはソーラートロン社製のインピーダンスアナライザ（1255）と誘電インターフェイス（1296A）を用い，1MHz から 100Hz の周波数範囲で行った．

### ３．結果および考察

測定されたインピーダンスプロットとリファレンスモジュールの回路図を図 1 に示す．回路から高周波数域の半円形状スペクトルは R1 と C1 および抵抗と容量の並列接続部分スペクトル(R//C と表記)からパラメータ値を推定できると考えられる．また低周波数域の立ち上がり領域は C2 により推定できると考えられる．

R//C 要素のパラメータ値は円弧頂点部分のインピーダンス虚数項($Z_{imag}$)値と周波数値から求めることができる．単独の容量値は，容量によるスペクトルが優勢な周波数域における $Z_{imag}$ 値と周波数値から計算できる．したがって当てはめる部分スペクトル種と該当する要素パラメータを指定し，該当するデータ点をサンプリングすればパラメータ初期値をグラフィック操作で入力できる．実際の操作では $Z_{imag}$－対数周波数プロットをインタラクティブに活用する．操作および 非理想形状スペクトルへの適用については当日発表する．また本マクロプログラムは希望者へ無償で公開する予定である．

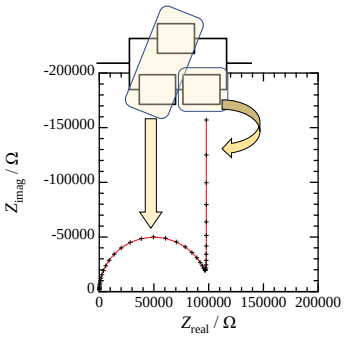



Fig. 1. Impedance spectrum collected by the reference module (12961). The circuit is also presented in the figure. Cross marks and red curve represent the measured data and fitted results. Approximately, semicircle part is given by R1 and C1, and low frequency region is governed by C2.

(1) K. Kobayashi and T. S. Suzuki, *Electrochem.*, **88**, 39 (2020).

**謝辞**

本研究は JSPS 科研費 17H01317，19H0280 および A-STEP JPMJTS1617 の助成を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

# １．電気化学基礎：1.1溶液化学、1.2反応・基礎一般、1.3測定法、1.4溶融塩

## セッション4（一般講演）

2020年3月17日(火) 15:00 ～ 15:45 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

### [1N11(一般講演)] ジュール熱容量法による MHD電極における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[11,2]（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. クィーンズランド大学）

15:00 ～ 15:15

### [1N12(一般講演)] 多重 MHD電極による銅の酸化還元反応における正負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. クィーンズランド大学、11. 職業能力開発総合大学校）

15:15 ～ 15:30

### [1N13(一般講演)] 多重 MHD電極によるフェリシアン・フェロシアン酸化還元反応における正負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. クィーンズランド大学、10. 職業能力開発総合大学校）

15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1N11

## ジュール熱容量法による MHD 電極における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[3], 北海道能開大[4], 山形産技短大[5], ﾎﾟﾘﾃｸｾﾝﾀｰ君津[6], 埼玉県産業技術総合ｾﾝﾀｰ[7], 東北大金研[8], 福島大共生ｼｽﾃﾑ理工学研究科[9], 物材機構[10], Univ. of Queensland[11]）

Measurement of the reaction heat of ionic vacancies in MHD electrode by Joule's heat capacity method
R. Aogaki[1,10], A. Sugiyama[2,3,10], M. Miura[4], Y. Oshikiri[5], M. Miura[6], R. Morimoto[7], I. Mogi[8], S. Takagi[9], Y. Yamauchi[10,11] (Polytechnic Univ.[1], Yoshino Denka Kogyo, Inc.[2], Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation[3], Hokkaido Polytechnic College[4], Yamagata College of Industry and Technology[5], Polytechnic Center Kimitsu[6], SAITEC[7], Tohoku Univ.[8], Fukushima Univ.[9], NIMS[10], Univ. of Queensland[11])

### １．目的

電極反応の副生成物であるイオン空孔は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 電極を用いると、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衝突させることで、この溶媒和エネルギーを反応熱として取り出すことができる．ここでは測定条件の確認をするために新しく開発された測定方法について解説する．

### ２．理論

循環型 MHD 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．電極面に平行な磁場の下で、電解で生じるローレンツ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、カソードとアノードで生じる符号の異なるイオン空孔を容器内壁で衝突させることで放出される溶媒和エネルギーを熱として，通路の外側に設置した温度センサーにより測定する．

熱測定では１．温度センサーの温度が発熱部分の温度と等しくなければいけない．MHD 電極では MHD 流れの攪拌混合により等温条件を作り出すが、その確認が必要である．また、２．大きな電流のもとではジュール熱が優勢になり反応熱測定を妨害するので、その確認が必要である．ジュール熱容量法では，以上２つの条件の確認ととも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．

本測定は電流掃引により行うので、低電流域では溶液攪拌が不十分であり等温条件が満たされない．一方、高電流域ではジュール熱生成が律速となり反応熱測定ができない．結局、反応熱測定が可能なのは二つの領域に挟まれた中間電流域であると結論される．これら３つの電流域を確認するために、測定可能量である温度センサーによる測定温度変化と掃引電流値，およびジュール熱から組み立てられる電流値の 2 乗を測定温度変化で割った変数 $x$ に対してジュール熱を測定温度変化で割ったジュール熱容量 $R_J$ を 2 次元平面にプロットすると、図 1 に示すように、低電流域では正の傾きを持つ右肩上がりの曲線、高電流域では水平の直線が得られるので、中間電流域は負の傾きをもつ左肩上がりの直線であることがわかる．理論式から反応熱はこの直線の傾きに等しい．高電流域から求まるカロリメーター定数は溶媒の比熱を含んでいるので、求まる値を真の値と比較することで測定結果の検定が行える．

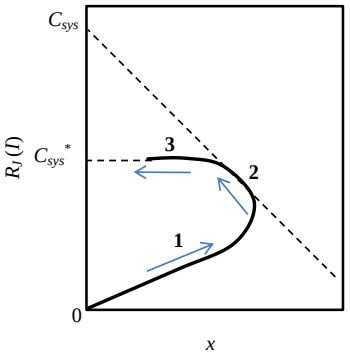



Fig. 1. Schematic of $R_J$ locus against $x$.
1, low region; 2, middle region; 3, high region. $C_{sys}^*$, calorimeter const. in high region; $C_{sys}$, calorimeter const. in middle region.

**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．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1N12

## 多重 MHD 電極による銅の酸化還元反応における正負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･ﾗｲﾌ創新研究機構[4]，福島大学大学院共生ｼｽﾃﾑ理工学研究科[5]，埼玉県産業技術総合ｾﾝﾀｰ[6]，東北大金研[7]，ﾎﾟﾘﾃｸｾﾝﾀｰ君津[8]，物質･材料研究機構[9]，Univ. of Queensland[10]，職業大[11]）

Measurement of the reaction heat of positive and negative ionic vacancies in copper redox reaction by multi-type MHD electrode

M. Miura[1], Y. Oshikiri[2], A. Sugiyama[3,4,9], S. Takagi[5], R. Morimoto[6], I. Mogi[7], M. Miura[8], Y. Yamauchi[9,10], R. Aogaki[9,11] (Hokkaido Polytechnic College[1], Yamagata College of Industry and Technology[2], Yoshino Denka Kogyo, Inc.[3], Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation[4], Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Sciense and Technology[5], Saitama Industrial Technology Center[6], Tohoku Univ[7], Polytechnic Center Kimitsu[8], National Institute for Materials Science[9], Univ. of Queensland[10], Polytechnic Univ.[11])

**１．目的**　MHD 電極を用いることで銅の酸化還元反応で生成する正負の二価イオン空孔の衝突による空孔の反応熱を測定できる．ここでは測定結果の検定から空孔生成量を二倍にすると確かに二倍の反応熱が得られることを報告する．

**２．理論**　実験には通常の電極の間にもう一枚電極を挿入した二重 MHD 電極(c-type double MHDE)を用いた．新たに挿入する電極では両面が新たにカソードとアノードを構成するので、電極面積は二倍になる．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].

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu + V_{2-} \quad \text{(カソード反応)} \quad (1)$$

$$Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+} + V_{2+} \quad \text{(アノード反応)} \quad (2)$$

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．

$$V_{2-} + V_{2+} \rightarrow \text{Null} + m\gamma_{col}Q_{ann} \quad (3)$$

ここで $\gamma_{col}$ は衝突効率、$Q_{ann}$ はモル発熱量であり、$m$ は生成倍数で 2 となるので、見かけの溶媒和エネルギーは倍の 2×410 = 820 kJmol$^{-1}$ となる．発熱は電極側面につけられた温度センサーにより測定される．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．前回は外界と溶液の温度差 $\Delta T^*$ を掃引電流曲線にあてはめたが、ここでは新しく Joule 熱容量法を用いた．

**３．実験**　電極は縦 10 mm、横 20 mm、厚さ 1 mm の銅板三枚を用い、15 T で電流掃引速度 0.2 mA s$^{-1}$ で銅の酸化還元反応を行った．溶液は 500 molm$^{-3}$ $H_2SO_4$ を支持塩とする 300 molm$^{-3}$ $CuSO_4$ 溶液を用いた．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、15 T 磁場の下で掃引電流 $I$ の二乗を測定温度差 $\Delta T^*$ で割って求まる変数 $x$ に対して Joule 熱を測定温度差 $\Delta T^*$ で割って求まる Joule 熱容量をプロットして得られた軌跡を示す．負勾配を持つ直線部分から反応熱を求めることができる．図 4 に測定結果を示す．曲線あてはめ法による単一電極の平均値に対して、確かに 2 倍の平均値が得られる．これは曲線あてはめ法による測定結果の正当性も示す．さらに衝突効率 $\gamma_{col}$ が 1 に近いことを示すために、電極通路前にネットを張り空孔混合率を増加させた場合の結果も示す．測定値に著しい増加が見られないことから確かに衝突効率は 1 に近い値であることが確認された．

**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)

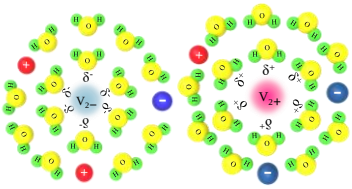



Fig. 1. Ionic vacancy. (a), negative; (b), positive.

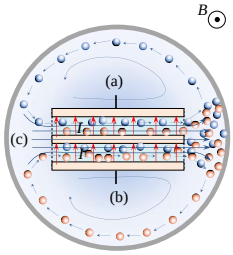



Fig. 2. c-type double MHDE.

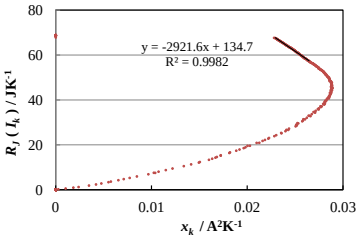



Fig. 3. Joule's heat capacity locus at 15 T.

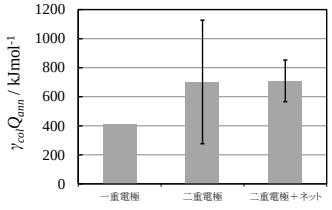



Fig. 4. Comparison of heat amounts.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1N13

## 多重 MHD 電極によるフェリシアン・フェロシアン酸化還元反応における正負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 Queensland [9]，職業大 [10]）

Measurement of the reaction heat of positive and negative ionic vacancies in ferricyanide/ferrocyanide redox reaction by multi-type 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**　銅反応での二価イオン空孔の反応熱検定に続いて，ここでは多重 MHD 電極により最も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の一価イオン空孔の反応熱の検定を行う．

**2. 理論**　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．

$$[Fe(CN)]_6^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)]_6^{4-} + V_- \quad (\text{カソード反応}) \qquad (1)$$

$$[Fe(CN)]_6^{4-} - e^- \rightarrow [Fe(CN)]_6^{3-} + V_+ \quad (\text{アノード反応}) \qquad (2)$$

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．

$$V_- + V_- \rightarrow Null + m\gamma_{col}Q_{ann} \qquad (3)$$

ここで$\gamma_{col}$は衝突効率，$\gamma_{col}Q_{ann}$はモル反応熱，$m$は反応倍数である．溶媒和したイオン空孔は 0.1 nm 程度の大きさで，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取り，およそ 1 秒と非常に長い寿命を持つ [1]．一価の空孔衝突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$^{-1}$ at $m = 1$）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$\gamma_{col}$も小さくなり，結果として通常の電極による反応熱としては二価空孔に比べて 1 桁小さい値（平均 25 kJ·mol$^{-1}$ at $m = 1$）[2] が得られている．反応倍数$m$を 1 から 2 と 3 とすることで，見かけのモル反応熱はそれぞれ 2 倍と 3 倍（224 kJ·mol$^{-1}$, 336 kJ·mol$^{-1}$），一定衝突効率で平均 50 kJ·mol$^{-1}$, 75 kJ·mol$^{-1}$ の値が得られることになる．

**3. 実験方法**　図 1 に示すように，single MHD 電極（白金電極）の流路間に新たに同じ寸法の白金電極をそれぞれ 1 枚と 2 枚挿入した電極（c-type double and triple MHDEs）（図 1）を用いて反応倍数$m$を増やすことを試みた．溶液には塩化カリを支持塩とする等モルのフェリ・フェロを含む溶液を用いた．磁場印加装置には東北大金研の 15 テスラ超伝導磁石を使用した．測定は 15 T 定常磁場下で電流ゼロから電流$I$まで電流掃引して水素，酸素発生反応が生じない範囲でのセル電圧，および白金抵抗体温度センサーを用いて溶液と外界の温度の計測を行い，その温度差$\Delta T_1^*$を求めた．反応熱$\gamma_{col}Q_{ann}$はジュール熱容量法により電流値$I$の 2 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$\Delta T_1^*$で割ったジュール熱容量$R_J(I)$をプロットした場合に現れる負勾配の直線から求めた．

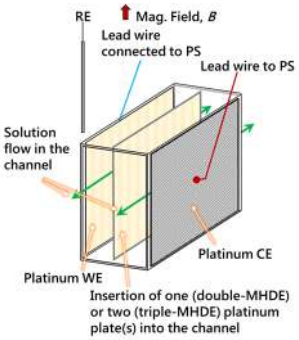



Fig.1.Schematic of double or triple MHDEs.

**4. 結果**　図 2 に二重電極によるジュール熱容量$R_J(I)$ vs. $x$プロットを示す．負勾配の直線部分から反応熱が求まる．一重，二重，三重電極により求まる平均の測定値はそれぞれ予想値と良い一致を示す 25.7 kJ·mol$^{-1}$，42.6 kJ·mol$^{-1}$，67.6 kJ·mol$^{-1}$ であった．

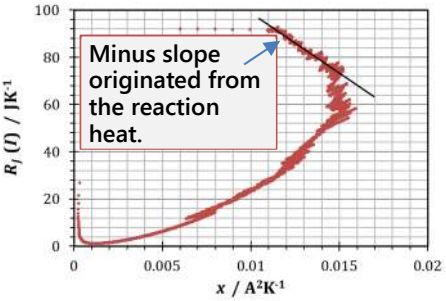



Fig. 2. Plot of $R_J(I)$ vs. $x$ obtained with the double MHDE.

**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．

(1) A. Sugiyama et al, *Sci. Rep.*, **6**, 19795 (2016).
(2) A. Sugiyama et al, 2019 年電気化学会秋季大会要旨集，山梨, 2019-9/5-6, 2019, 1K03.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

# 1．電気化学基礎：1.1溶液化学、1.2反応・基礎一般、1.3測定法、1.4溶融塩

## セッション5（一般講演）

2020年3月17日(火) 15:45 ～ 16:30 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

### [1N14(一般講演)] 回転磁気電析におけるキラル対称性の破れ

○茂木 巖[1]、森本 良一[2]、青柿 良一[3]、高橋 弘紀[1] （1. 東北大学金研、2. SAITEC、3. 職業大）

15:45 ～ 16:00

### [1N15(一般講演)] イオン空孔由来のナノバブルによる銅酸化皮膜形成阻止効果

押切 剛伸[1]、高木 智士[9]、浅田 隆志[9]、○三浦 誠[2]、杉山 敦史[3,4,5]、三浦 美紀[6]、森本 良一[7]、茂木 巖[8]、山内 悠輔[10,5]、青柿 良一[11,5] （1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 北海道職業能力開発大学校、3. 吉野電化工業（株）、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. 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. 福島大学大学院、10. Univ. of Queensland、11. 職業能力開発総合大学校）

16:00 ～ 16:15

### [1N16(一般講演)] 高磁場中におけるイオン空孔由来のマイクロバブルによる垂直MHD流れの測定

○高木 智士[1]、浅田 隆志[1]、押切 剛伸[2]、茂木 巖[3]、青柿 良一[4,5] （1. 福島大学大学院　共生システム理工学研究科、2. 山形産業技術短期大学校、3. 東北大学金属材料研究所、4. 職業能力開発総合大学校、5. 物質・材料研究機構）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1N14

# 回転磁気電析におけるキラル対称性の破れ

○茂木　巖[1]，森本良一[2]，青柿良一[3]，高橋弘紀[1]（東北大金研[1]，職業大[2]）

Chiral Symmetry Breaking in Rotational Magnetoelectrodeposition

Iwao Mogi,[1] Ryoichi Morimoto,[2] Ryoichi Aogaki,[3] Kohki Takahashi[1] (Tohoku Univ.,[1] SAITEC,[2] Polytech Univ.[3])

**１．目的**　磁気電気化学キラリティの発現はマイクロ MHD 効果に起因するが，キラル界面形成にはマイクロ MHD 渦流の対称性を破る必要がある．我々は，磁場中で電気化学セルを回転する方法によりキラリティ発現を報告してきた[1]．今回は，回転方向，回転周波数，磁場方向，磁場強度を変化させ，多様な界面キラリティの発現を報告する．

**２．実験**　銅の電析は 50mM 硫酸銅+0.5M 硫酸水溶液中，定電位電析を直径 3.2 mm のディスク電極を用いて行った．磁場は 2～5T で，ファラデー電流に平行(+)か反平行(–)に印加した．電解セルの回転にはギヤードモーターを用い，0.5～6 Hz の周波数で，時計回り(CW)および反時計回り(ACW)に回転させた．作製した磁気電析膜を電極に用いて，アラニンのエナンチオマーのボルタモグラムを測定し，キラリティの符号と *ee* (enantiomeric excess) 値を評価した．

**３．結果および考察**　様々な条件で銅の回転磁気電析(RMED)を行い，磁気電析膜の界面キラリティを磁場・周波数ごとにまとめた結果を Table. 1 に示す．キラリティの磁場極性および回転方向の依存性には四つのパターンが存在する．タイプ I では，キラリティが磁場極性に依存している．タイプ II では，回転方向に依存している．タイプ III は，L が 3 個，D が 1 個（またはその逆）現れ，垂直 MHD 効果と回転効果の両者が重畳しているパターンである．タイプ IV は磁場極性，回転方向に関係なく L 活性のみが現れる，キラル対称性が破れるパターンである．これらのタイプが現れる条件を磁場と回転周波数のグラフにマッピングしてみると Fig. 1 のようになる．より回転の効果が強くなる領域（左上）で，キラル対称性の破れが現れることが分かる．

Type I

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 6Hz | ACW 6Hz |
| (+) 3 | D (-0.069) | D (-0.067) |
| (–) 3 | L (0.27) | L (0.20) |

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 6Hz | ACW 6Hz |
| (+) 2 | D (-0.25) | D (-0.073) |
| (–) 2 | L (0.26) | L (0.035) |

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 4Hz | ACW 4Hz |
| (+) 2 | D (-0.12) | D (-0.31) |
| (–) 2 | L (0.12) | L (0.13) |

Type II

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 2Hz | ACW 2Hz |
| (+) 4 | L (0.20) | D (-0.13) |
| (–) 4 | L (0.068) | D (-0.22) |

Type III

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 6Hz | ACW 6Hz |
| (+) 5 | L (0.094) | L (0.12) |
| (–) 5 | D (-0.28) | L (0.36) |

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 4Hz | ACW 4Hz |
| (+) 5 | D (-0.14) | L (0.32) |
| (–) 5 | L (0.041) | L (0.41) |

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 4Hz | ACW 4Hz |
| (+) 4 | D (-0.051) | L (0.44) |
| (–) 4 | L (0.31) | L (0.12) |

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 4Hz | ACW 4Hz |
| (+) 3 | L (0.16) | D (-0.017) |
| (–) 3 | D (-0.025) | D (-0.15) |

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 2Hz | ACW 2Hz |
| (+) 3 | D (-0.26) | L (0.14) |
| (–) 3 | D (-0.24) | D (-0.25) |

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 0.5Hz | ACW 0.5Hz |
| (+) 2 | L (0.27) | L (0.13) |
| (–) 2 | D (-0.58) | L (0.028) |

Type IV

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 2Hz | ACW 2Hz |
| (+) 5 | L (0.46) | L (0.32) |
| (–) 5 | L (0.24) | L (0.11) |

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 0.5Hz | ACW 0.5Hz |
| (+) 5 | L (0.015) | L (0.17) |
| (–) 5 | L (0.21) | L (0.093) |

| *B* / T | Rotation | |
|---|---|---|
| | CW 0.5Hz | ACW 0.5Hz |
| (+) 3 | L (0.097) | L (0.078) |
| (–) 3 | L (0.26) | L (0.45) |

**Table 1**.Surface chirality and the *ee* values in various RMED conditions.

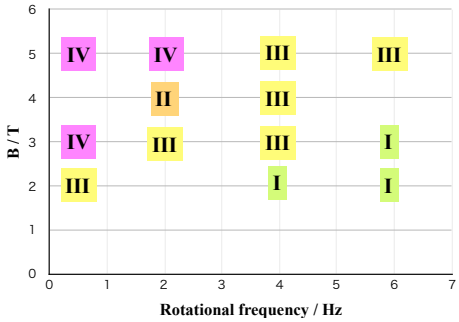



**Fig. 1.** Mapping of four chiral types on the axes of magnetic field vs. rotational frequency.

[1] I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, Curr. Opin. Electrochem. 7 (2018) 1-6.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1N15

## イオン空孔由来のナノバブルによる銅酸化皮膜形成阻止効果

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・ﾗｲﾌ創新研究機構 [5]，ﾎﾟﾘﾃｸｾﾝﾀｰ君津 [6]，埼玉県産業技術総合ｾﾝﾀｰ [7]，東北大金研 [8]，職業大 [9]，物質材料研究機構 [10]，Univ. of Queensland [11]）

Inhibition effect of the nanobubbles arising from ionic vacancies on the formation of copper oxide film
Y. Oshikiri [1], S. Takagi [2], T. Asada [2], M. Miura [3], A. Sugiyama [4, 5, 10], I. Mogi [8], Y. Yamauchi [10,11], R. Aogaki [9, 10]
(Yamagata College of Industry and Technology [1], Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Sciense and Technology [2], Hokkaido Polytechnic College [3], Yoshino Denka Kogyo, Inc. [4], Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation [5], Polytechnic Center Kimitsu [6], Saitama Industrial Technology Center [7] Tohoku Univ. [8], Polytechnic Univ. [9], National Institute for Materials Science [10], Univ. of Queensland [11])

**１．目的**　高磁場中での銅のアノード溶解では、しばしば酸素発生が著しく抑制された状態で銅の溶解が進行する．この現象は銅溶解に必要な電流密度を大幅に引き上げることができるために工業的に重要である．これは電極反応とともに生じるイオン空孔の衝突により生成するナノバブルが銅の酸化反応を抑制するためと考えられる．ここでは垂直磁場の下で銅電極表面の光学的観察を行った結果について報告する．

**２．理論**　電極反応の副生物として生じるイオン空孔は 0.1nm 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 1 秒ほどの寿命を持つ．垂直磁場中で電極反応を行うと円盤電極（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およびナノ MHD 流れと呼ばれる多数の微視的渦流とともに、電極中心に向かって二次的に生じる流れにより粘度ゼロのイオン空孔層が形成される．これらイオン空孔は微視的渦流中で衝突してナノバブルに変わり、電極に特異吸着して電極反応を阻害する（磁気デンドライト効果 [1]、磁気ドリル効果 [2]）．高過電圧下での銅アノード溶解では副反応として酸化皮膜形成と酸素発生が起こるので、ナノバブルにはこれらの副反応を抑制する効果が期待される．

**３．方法**　垂直 MHD 電極としてあらかじめ 500℃、1 時間アニールした直径 2 mm の無酸素銅ロッドに幅 2.8 mm のテフロン@フリンジを付けた電極を用意した．掃引速度 5 $mVs^{-1}$ でアノード電位掃引を行い、同時に電極表面を LED 付き光学顕微鏡により観察した．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 0 T 磁場と 10 T 磁場での電位掃引によるアノード電流応答を示す．どちらの場合も掃引初期はターフェル線に従って溶解電流が流れるが、0 T 磁場では酸化皮膜形成とともに電流値は 10 mA 程度で一定値をとる．一方、10 T 磁場では振動を伴いながら電流が増加して 7 V で 100 mA に達する．この振動は主に不完全なイオン空孔層の形成によって生じると考えられる．この電極では空孔層を作り出す二次的な溶液流は電極中心に向かうので、電極縁の空孔層は壊れやすく、電極表面が露出しやすいという欠点がある．その結果、露出しやすい電極縁から中心に向かって酸化膜が形成されては取り除かれる過程が繰り返される．図 2 には 0 T で形成された酸化皮膜の画像、図 3 には 10 T で観察された縁から中心に向って形成される酸化皮膜を示す．10 T では電極の縁で発生する酸素気泡が観察されるが、流れる大きな電流密度に比べその量はわずかである．

**謝辞**　東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用一般研究課題（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) M. Miura, et al., *Sci. Rep.*, **7**, 45511 (2017).
(2) Y. Oshikiri, et al., 2018 年電気化学秋季大会講演要旨集，金沢，電気化学会, 2019-9/25-26, 2018, 1K04.

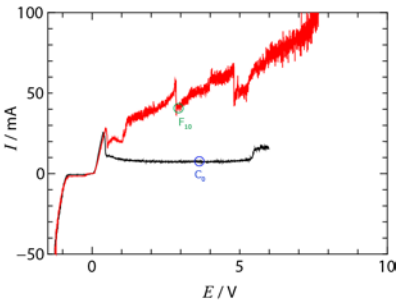



Fig. 1. Current vs. potential curves of copper anodic dissolution at 0 T (black solid) and 10 T (red solid).

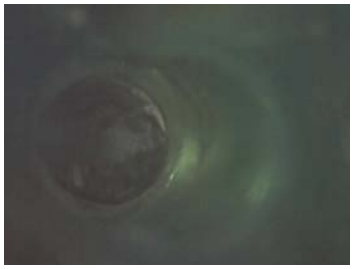


Fig. 2. Copper surface covered with oxide film at the point $C_0$ of the 0 T curve in fig. 1.

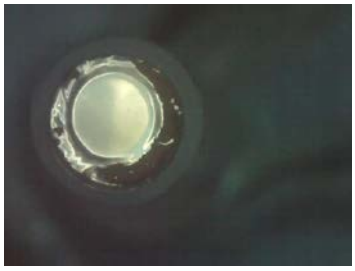


Fig. 3. Copper surface partly covered with oxide film at the point $F_{10}$ of the 10 T curve in fig. 1.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1N16

## 高磁場中におけるイオン空孔由来のマイクロバブルによる垂直 MHD 流れの測定

○高木智士[1]，浅田隆志[1]，押切剛伸[2]，茂木 巖[3]，青柿良一[4,5]
（福島大学大学院[1]，山形産技短大[2]，東北大金研[3]，物質・材料研究機構[4]，職業大[5]）

Measurement of the velocity of vertical MHD flow by means of microbubbles from ionic vacancies under a high magnetic field

S. Takagi[1], T. Asada[1], Y. Oshikiri[2], I. Mogi[3], R. Aogaki[4,5] (Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Sciense and Technology[1], Yamagata College of Industry and Technology[2], Tohoku Univ.[3], National Institute for Materials Science[4], Polytechnic Univ.[5])

**１．目的**　垂直磁場中で電極反応を行うと電極上に垂直 MHD 流れと呼ばれる竜巻状の回転運動が現れる．この時，気体発生反応とは無関係にマイクロバブルの生成を観察することができる．これは電極反応とともにイオン空孔が生成することを示す重要な実験的証拠である．ここではこのマイクロバブルが電極近傍で生じることを利用して垂直 MHD 流れの可視化による回転速度解析に成功したので報告する．

**２．理論**　イオン空孔は 0.1 nm 程度の分極した真空部分の周りを反対電荷のイオンの雲が取り囲んだ構造をとり電極反応の電子移動における運動量と電荷の保存則から生み出される．垂直磁場中に置かれた円盤電極（VMHDE）上では溶液側上部に形成される竜巻状の回転運動（垂直 MHD 流れ）によりイオン空孔層が生じ，ゼロ粘性状態が生まれる他，電極反応に大きな影響を与える（キラル電析[1]，磁気デンドライト効果[2]，磁気ピット形成[3]）．また VMHDE では同符号空孔の衝突から生成するナノバブルからマイクロバブルが生成する（図 1[4]）．マイクロバブルは空孔層上部の微視的渦流（ナノ MHD 流れ）内で生じるので電極界面で生成する水素や酸素バブルと異なり電極面に固着して巨大化せず溶液とともに自由に運動する．したがってこのバブルにより垂直 MHD 流れを可視化することができる．流れの可視化はすでに検討ずみの拡散電流による解析とは全く独立に精密な解析結果をもたらす．理論解析から回転の角速度 $\Omega$ は磁束密度 $B$ と活性種イオンのバルク濃度 $C_m$ の積の 2 乗に比例するとともに，拡散電流 $I$ と磁束密度 $B$ の積に比例する．この角速度の二つのプロットから空孔による物質移動の割合を示す混合係数 $\varepsilon$ と回転を起こす電流の割合であるセル定数 $\gamma^*$ が求まる．

**３．方法**　磁場印加には東北大金研の 10 T 超伝導マグネットを使用した．2 mm 幅のフリンジ付き直径 2 mm の銅電極製の VMHDE を用い，垂直磁場下で 30 molm$^{-3}$ と 40 molm$^{-3}$ 硫酸銅 + 500 molm$^{-3}$ 硫酸溶液中で，定電位で銅電析を行った．マイクロバブルの回転角速度 $\Omega$ の測定は光学顕微鏡像の画像解析から行った．

**４．結果と議論**　図 2 に $\Omega$ vs. $IB$ プロット，図 3 に $\Omega$ vs. $(BC_m)^2$ プロットを示す．それぞれのプロットは原点を通る直線を示し，相関係数はそれぞれ $r = 0.99$ であった．これら直線から，混合係数 $\varepsilon = 4.67 \times 10^{-2}$ およびセル定数 $\gamma^* = 4.71 \times 10^{-2}$，積 $\varepsilon\gamma^* = 2.20 \times 10^{-3}$ が求められた．一方，拡散電流による結果は $\varepsilon\gamma^* = 2.02 \times 10^{-3}$ であった．独立に測定した二つの結果は非常に良い一致を示した．

**謝辞**　東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用一般研究課題（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) I. Mogi, et al., *Sci. Rep.,* **3**, 2574, (2013).
(2) M. Miura, et al., *Sci. Rep.,* **7**, 45511, (2017).
(3) Y. Oshikiri, et al., 2018 年電気化学秋季大会講演要旨集，金沢，電気化学会, 2019-9/25-26, 2018, 1K04.
(4) Y. Oshikiri, et al., *Electrochemistry,* **83**, 549 (2015).

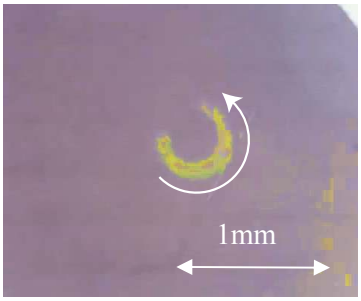



Fig. 1. Rotation of microbubble clusters in copper anodic dissolution[4].

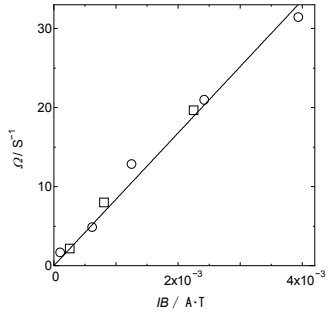



Fig. 2. $\Omega$ vs. $IB$ plot. The items of "□" and "○" indicate [$CuSO_4$] 30 mol m$^{-3}$ and 40 mol m$^{-3}$, respectively.

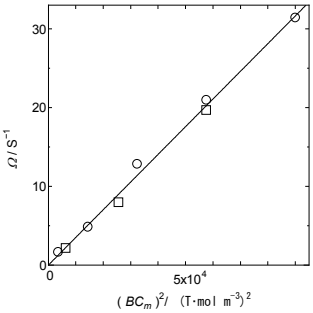



Fig. 3. $\Omega$ vs. $(BC_m)^2$ plot. The items are same as in Fig.2.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

# 【溶融塩化学・技術の新展開】

## セッション1（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 10:00 ～ 11:00 D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

### [1O01(学生講演)] 構造の異なる4級イオン液体中での酸素還元挙動の解析

○東 敏和[1]、山田 裕久[1]、阪口 祐紀[1]、野水 大輝[2]、綱島 克彦[2]、酒井 智香子[1]、片倉 勝己[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）

10:00 ～ 10:15

### [1O02(学生講演)] 室温におけるフッ素ガス製造: 純度と電流効率

○島 圭太[1]、杉本 拓哉、松本 一彦[1]、萩原 理加[1]（1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科）

10:15 ～ 10:30

### [1O03(一般講演)] Electrodeposition of Co in an Amide-type Ionic Liquid under a Magnetic Field

○Manjum Marjanul[1]、Serizawa Nobuyuki[1]、Katayama Yasushi[1]（1. Keio Univ.）

10:30 ～ 10:45

### [1O04(学生講演)] $TiCl_4$を含有する AlCl-EMICイオン液体からの Al-Ti合金の電析

○木澤 尭大[1]、熊谷 剛彦[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、野沢 泰佑[2]、伊達 博充[2]（1. 北海道大学大学院工学院、2. 日本製鉄株式会社）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1O01

## 構造の異なる 4 級イオン液体中での酸素還元挙動の解析

○東敏和 [1]，山田裕久 [1]，阪口祐紀 [1]，野水大輝 [2]，綱島克彦 [2]，酒井智香子 [1]，片倉勝己 [1]
（奈良高専 [1]，和歌山高専 [2]）

Oxygen Reduction Reaction in Quaternary Phosphonium Ionic Liquids

T. Higashi,[1] H. Yamada,[1] Y. Sakaguchi, [1] D. Nomizu,[2] K. Tsunashima, [2] C. Sakai, [1] and K. Katakura[1]
(National Institute of Technology, Nara College, [1] National Institute of Technology, Wakayama College[2])

### １．目的

酸素還元反応(ORR)は金属空気電池や燃料電池のカソード反応であり、その反応機構や溶解度、拡散係数などの物理化学パラメータは非常に重要である。近年では、特異な性質を持つイオン液体の適応が多岐にわたる分野で期待がされており、主にイミダゾリウムやアンモニウムなどの窒素系カチオンを持つイオン液体について活発に研究されている。特に燃料電池への応用として、イオン液体層が Pt 触媒活性を向上させる報告がある [1] が、イオン液体中での ORR 機構については十分に解明されていないのが現状である。本研究では同型のアンモニウムイオン液体と比較してより低粘性であるホスホニウムイオン液体に着目し、イオン液体中での ORR 挙動について解析を行った。また、微小電極法を用いて酸素溶解度・拡散係数にイオン液体構造が及ぼす影響について検討した。

### ２．実験

すべての電気化学測定は 3 電極式セルを用いて実施した。作用極には、カーボンファイバー電極（$\phi$ = 33 μm）、グラッシーカーボン電極（$\phi$ = 1 mm）あるいは Pt 電極（$\phi$ = 100 μm）を用い、対極には Pt 線、参照極には Ag/Ag$^+$非水溶媒系参照電極を用いた。電気化学測定として、Cyclic Voltammetry と Chronoamperometry を行った。微小電極法では、得られた Chronoamperogram より、以下に示す Aoki の式 [2] を用いて酸素溶解度および拡散係数を算出した。

$$I = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + \pi nFDCr$$

### ３．結果および考察

Fig. 1 に微小電極法で得られた結果より酸素のモル分率 $x$ をイオン液体のモル体積 $V$m でプロットした結果を示す。非極性気体の物理的溶解を考える際に用いられる正則溶液論に Kapustinskii 式を代入し、近似を行うと次式が得られる [3]。

$$ln(x) = A + \frac{B}{V_m^{\frac{4}{3}}}$$

Fig. 1 より直線関係が得られており、よく一致していることがわかる。

Fig. 2 にイオン液体中の酸素拡散係数 $D$ をイオン液体の粘度 $\eta^{-1}$ に対してプロットした結果を示す。直線関係が得られており、Einstein-Stokes 式とよく一致することがわかった [4]。一方、P4441$^+$および N4441$^+$カチオン種から成るイオン液体は、酸素溶解度および拡散係数がともに直線から外れていた。したがって、カチオン構造が酸素溶解サイトや拡散挙動に影響を与える可能性が示唆された。

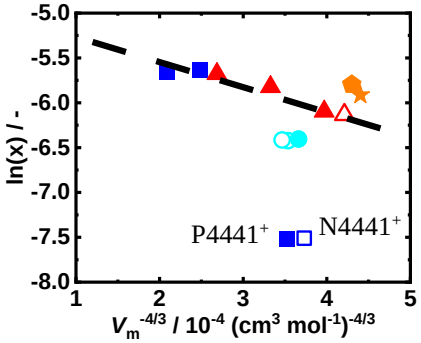



Fig. 1 Ionic liquids molar volume, $V_m$, versus the molar function of oxygen, $x$.

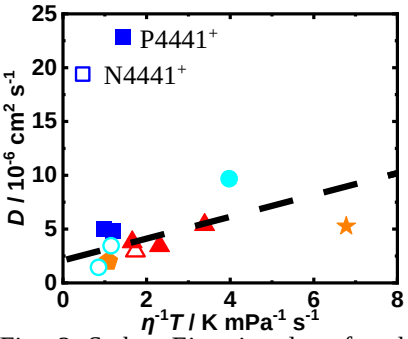



Fig. 2 Stokes–Einstein plots for the dependence of the diffusion coefficient of oxygen, $D$, on the inverse viscosity, $\eta^{-1}$.

(1) Stamenkovic, V. R. *et. al.*, *Science*, **343**, 1339−1343(2014).
(2) Allen, J. B. *et. al.*, “ELECTROCHEMICAL METHODS : Fundamentals and Applications”, 2nd ed.,p.171-174(2001)
(3) Dean, C. *et. al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6279-6283(2006).
(4) Huang, X. J. *et. al.*, *J. Phys. Chem.*, **113**, 8953-8959(2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O02

## 室温におけるフッ素ガス製造: 純度と電流効率

○島圭太[1]，杉本拓哉，松本一彦[1]，萩原理加[1]（京都大[1]）

Fluorine Gas Production at Room Temperature: Gas Purity and Current Efficiency
Keita Shima,[1] Takuya Sugimoto, Kazuhiko Matsumoto[1], and Rika Hagiwara[1] (Kyoto Univ.[1])

### １．目的

現在のフッ素ガス製造は、K[$(FH)_2F$]溶融塩(融点: 71.7 °C)中での電気分解によって行われている[1]。この製造法では、電解浴の温度を融点以上に保持し、さらにアノード、カソードでそれぞれ発生するフッ素ガスと水素ガスが混合しないように分離して回収する必要がある。その結果、温度制御装置や圧力調整機構などの導入によって装置が大型化・複雑化し、装置をそのまま縮小する方法がとれず、フッ素ガスの簡便な小規模利用は困難な状況である。そこで我々は、研究室あるいは小規模な工業レベルで利用可能な、小型フッ素ガス製造装置の開発を目的とし、電解液に Cs[$(FH)_{2.45}F$]を用いたフッ素ガス電解製造法を提案している。Cs[$(FH)_{2.45}F$]は HF の解離圧が低く、電気伝導率が高いうえ、融点が 16.9 °C と低いため、小型の電解浴用として適している[2]。さらに、溶融塩に $CuF_2$ を溶解させることによって、カソード反応を水素発生から銅の還元析出反応に置き換えることができ、安全性を高めるとともに装置全体の小型化が見込める。本研究では、特に純度と電流効率に関する検討を行った。

### ２．実験

電解には、PFA 及びステンレス鋼で作製した三電極式電解セルを用いた。電解浴には $CuF_2$ を溶解させた Cs[$(FH)_{2.45}F$]溶融塩を約 70 mL 使用した。カソードには Cu メッシュ、アノードにはガラス状炭素棒または Ni 板、参照極には Cu 線を用いた。アノード室とカソード室は PFA 製の隔壁によって分けられており、アルゴンガスを流すことで、各々を別々にパージできるように設計した。フッ素ガス純度は、既報に従い紫外可視分光法を用いて測定し[3]、電流効率は赤外分光法とガスクロマトグラフィーで定量した副生成物の割合から、主な副反応について反応電子数を考慮し計算した。

### ３．結果および考察

アノードにガラス状炭素を使用し、100 mA で 5 時間の予備電解を行った後、カソード電位が水素発生の起こらない電位に保たれていることを確認しながら、300 mA から 500 mA の範囲で定電流電解を行った。Fig. 1 に各電流値におけるフッ素ガス純度と電流効率を示す。フッ素ガス純度と電流効率はともに電流値が大きくなるほど向上し、500 mA でそれぞれ 92%と 85%であった。発生ガス中に含まれる副生成物の種類と割合について、赤外分光法とガスクロマトグラフィーで分析した結果から、最も多い副生成物は $OF_2$ であり、5%程度含まれていることが確認された。次に多いものは $O_2$ だと考えられ、すべての副生成物のうち、酸素を含む化合物が大きな割合を占めていることが判明した。

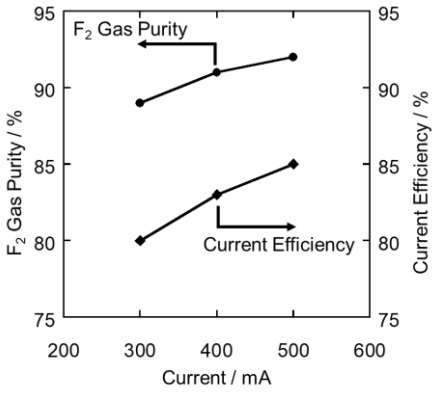



**Fig. 1** $F_2$ gas purity and current efficiency during galvanostatic electrolysis in the current range of 300-500 mA.

アノードに Ni を使用した場合は、アノードにガラス状炭素を使用した場合と比べ、$OF_2$ がより多く発生することが確認された。そこで、アノードに Ni を使用し予備電解を行った後、アノードをガラス状炭素に付け替え、500 mA の定電流電解を行った。このとき発生したフッ素ガスの純度は 98%であった。

(1) H. Groult, *J. Fluorine Chem.*, **119**, 173 (2003).

(2) R. V. Winsor, and G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1500 (1948).

(3) セントラル硝子株式会社. 毛利勇, 海地正明. $F_2$ ガス濃度の測定方法並びに測定装置. 特許第 4211983 号. 2008-11- 07.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O03

## Electrodeposition of Co in an Amide-type Ionic Liquid under a Magnetic Field

○ Marjanul Manjum[1], Nobuyuki Serizawa[1], and Yasushi Katayama[1]（Keio Univ.[1]）

### 1. Introduction

A pyrrolidinium-based ionic liquid comprised of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium ($BMP^+$) and bis(triflurometylsulfonyl)amide ($TFSA^-$) has drawn more attention for the electrodeposition of various metals because of its wide electrochemical potential window, acceptable ionic conductivity, and high stability against moisture. Nowadays, the electrochemical studies of transition metals have been carried out for their versatile applications. Among them, cobalt (Co) is well-known as a hard-magnetic material for its tailorable magnetic properties. Although the redox reaction of Co species has been reported in BMPTFSA, the electrochemical behavior of Co species under a magnetic field has not been explored in BMPTFSA[1-3]. In the present study, electrochemical measurement and electrodeposition of Co have been performed in BMPTFSA under a magnetic field.

### 2. Experimental

$Co(TFSA)_2$ was prepared by the reaction of $CoCO_3$ with HTFSA at 60 °C, and dried under vacuum at 170 °C for 28 hours. A Teflon made double-compartment cell was used for the electrochemical measurements under the magnetic field at 25 °C using glassy carbon (GC) as a working electrode, a platinum wire as a counter electrode, and a silver wire immersed in BMPTFSA containing 0.1 M $AgCF_3SO_3$ as a reference electrode. A neodymium magnet (NdFeB) was attached on the back of the GC electrode. The diameter of the magnet was 6 mm and the magnetic flux density was 530 mT.

### 3. Results and discussion

Electrochemical measurements and potentiostatic cathodic reduction applying –1.6 and –2.0 were conducted under the magnetic field in BMPTFSA containing $Co(TFSA)_2$ at 25 °C. Figure 1 shows the SEM image of the deposits obtained on a GC electrode after the electrodeposition at –1.6 V. Nanowire-shaped deposits were obtained on the GC electrode after electrodeposition at both –1.6 and –2.0 V. The presence of Co in the deposits was confirmed by energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. However, no diffraction peak was observed in the X-ray diffraction pattern of the deposits. The deposits were further examined by transmission electron microscopy. The lattice fringe corresponding to (111) plane of Co was found in the deposits, indicating the deposits were comprised of metallic Co nanoparticles.

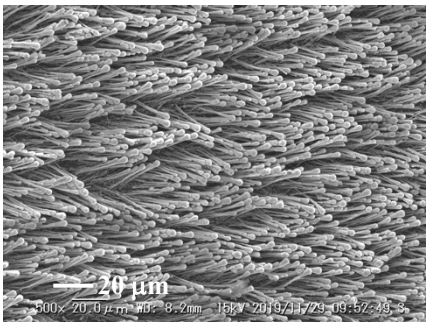



Fig. 1. SEM image of the deposits on a GC electrode after the electrodeposition at –1.6 V in BMPTFSA containing 30 mM $Co(TFSA)_2$ under a magnetic field. Temperature: 25 °C.

### References

(1) R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry*, **73**, 567 (2005).
(2) Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D534 (2007).
(3) Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *Electrochemistry*, **81**, 532 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O04

## $TiCl_4$ を含有する $AlCl_3$-EMIC イオン液体からの Al-Ti 合金の電析

○木澤尭大[1]，　熊谷剛彦[1]，　松島永佳[1]，　上田幹人[1]，　野沢泰佑[2]，　伊達博充[2]
（北大院工[1]，日本製鉄株式会社[2]）

Electrodeposition of Al-Ti alloy from $AlCl_3$-EMIC ionic liquid containing $TiCl_4$

Takahiro Kizawa[1], Takehiko Kumagai[1], Hisayoshi Matsushima[1], and Mikito Ueda[1], Taisuke Nozawa[2], Hiromitsu Date[2]
(Hokkaido Univ.,[1] NIPPON STEEL COOP.[2])

---

### １．目的

Al は軽量で、電気伝導性や比強度が高い。そのため、自動車や航空機などの輸送機、光電子部品などに広く用いられているが、塩化物による孔食が発生することが知られている。この改善方法として遷移金属との合金化が考えられ、Al 合金中の添加元素の濃度が高いほど耐食性は向上することが報告されている[1]。Ti は Al の耐食性が改善されることが知られている遷移金属の 1 つである。そこで本研究では、$TiCl_4$ を含有する $AlCl_3$-EMIC イオン液体を用いた Al-Ti 合金の電析を行い、より高い Ti 濃度の Al-Ti 合金を析出する条件を検討した。

### ２．実験

電解液としてモル比 2 : 1 の $AlCl_3$-EMIC（1-ethyl-3-methyl-imidazolium-chloride）イオン液体に $TiCl_4$ を 50mM 添加したものを使用した。ボルタモグラム測定は電位範囲を- 0.3 V ~ 1.5 V (vs. Al / Al(III))、掃引速度 20 mV $s^{-1}$ で行った。定電流電解では 3 ~ 10 mA $cm^{-2}$ の電流密度で、定電流パルス電解においても同様に、電流密度を 3 ~ 10 mA $cm^{-2}$ とし、電析実験は全て 20 C $cm^{-2}$ の電気量密度で一定とした。得られた電析試料は蒸留水、エタノールでの洗浄後、乾燥させ、めっき前後での重量変化から電流効率を求めた。電析試料の表面を SEM で観察したのち、電析物をフッ酸に溶解し、ICP-AES により電析物中の Ti 濃度を調べた。

### ３．結果および考察

定電流電解において電流密度を変化させると、電流密度が 5mA $cm^{-2}$ のとき Al-Ti 電析物中の Ti 濃度が 11.0 at%で最大となった。全ての条件で Al が優先して電析し、特に電流密度が低い条件では $Ti^{4+}$の還元プロセスで生成する $Ti^{3+}$が電極表面上で $TiCl_3$ を形成し、その後の電析を妨げることもわかった。また、定電流パルス電解法において、duty 比 0.83($t_{on}$ = 1.0 s, $t_{off}$ = 0.2 s)を一定としカソード電流密度を変化させた際も、電流密度が 5 mA $cm^{-2}$ のとき電析物中の Ti 濃度が 19.6 at %で最大となった。定電流パルス電解法では、パルス休止時間の際に電極表面近傍の Ti イオン濃度が回復するため、定電流電解に比べて Ti 濃度が高くなったと考えられる。

(1) J. R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys,* ASM International,Materials Park,OH (1999).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

## セッション2（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 11:00 ～ 12:00 D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

[1O05(学生講演)] 溶融 NaCl– $CaCl_2$– CaO中における $SiO_2$溶解挙動と Si電析

○馬 元嘉[1]、山本 貴之[1]、安田 幸司[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

11:00 ～ 11:15

[1O06(学生講演)] 溶融 KF– KCl– $K_2SiF_6$中における Si電析に与える $F^-/Cl^-$比率の影響

○髙橋 俊太[1]、近藤 愛理[1]、法川 勇太郎[1]、安田 幸司[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

11:15 ～ 11:30

[1O07(一般講演)] 「溶融 NaCl-$CaCl_2$中におけるステンレス鋼の腐食挙動」“Corrosion Behavior of Stainless Steels in molten NaCl-$CaCl_2$”

○中出 邦亮[1]、鈴木 祐太[1]、後藤 琢也[1]（1. 同志社大学）

11:30 ～ 11:45

[1O08(一般講演)] 単分散 $CeO_2$:$Sm^{3+}$ナノ粒子と共存する$(Li,Na,K)_2CO_3$のイオン伝導

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

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1O05

## 溶融 NaCl–$CaCl_2$–CaO 中における $SiO_2$ 溶解挙動と Si 電析

○馬 元嘉，山本貴之，安田幸司，野平俊之（京都大学）

Dissolution Behavior of $SiO_2$ and Electrodeposition of Si in Molten NaCl–$CaCl_2$–CaO

Yuanjia Ma, Takayuki Yamamoto, Kouji Yasuda, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

### １．目的

筆者らは太陽電池級 Si（純度 6N 以上）の新規製造法として、溶融 $CaCl_2$ 中における $SiO_2$ の電解還元を用いた手法を提案した[1,2]。最近では、比較的融点が低く、広い温度範囲での検討が可能である点から、共晶 NaCl–$CaCl_2$ 溶融塩を選定し、CaO を添加した浴中における $SiO_2$ の溶解および Si 電析について研究を行っている[3]。一方で、溶融 NaCl–$CaCl_2$–CaO 中における $SiO_2$ の溶解挙動に関する先行研究は存在しない。そこで、本研究では、1023 K において、溶融 NaCl–$CaCl_2$–CaO 中における $SiO_2$ の溶解度測定と、高温ラマン分光法による溶融塩中での溶解 $SiO_2$ の存在形態の解析を行った。また、CaO を 2.0 mol%添加した浴中に $SiO_2$ を溶解させ、Ag 基板およびグラファイト基板を用いて Si 電析を行ったので報告する。

### ２．実験方法

実験は 1023 K において Ar 雰囲気下で行った。グラファイトるつぼ内で溶融させた NaCl–$CaCl_2$ に CaO(0.2–2.0 mol%)を添加した。浴中へ $SiO_2$ 管を 72 時間浸漬し、その質量減少から $SiO_2$ の溶解度を算出した。$SiO_2$ 溶解後の塩を採取した後、高温ステージで 1023 K に昇温し、顕微ラマン分光装置により測定を行った。また、CaO を 2.0 mol%添加した浴中に $SiO_2$ を溶解させた後、電流密度 12.5–50 mA $cm^{-2}$ の定電流電解により Si 電析を行った。作用極に Ag 基板またはグラファイト基板、対極にグラファイト棒、参照極に Si 棒を用いた。作製した試料は、XRD および SEM/EDX を用いて分析した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に、1023 K における、(a)共晶 NaCl–$CaCl_2$ と(b) NaCl–$CaCl_2$–2.0 mol% CaO–0.66 mol% $SiO_2$ のラマンスペクトルを示す。共晶 NaCl–$CaCl_2$ では波数 700–1200 $cm^{-1}$ の領域において、ピークは見られなかった。一方、2.0 mol% CaO および 0.66 mol% $SiO_2$ を添加した浴では、800 $cm^{-1}$ と 1050 $cm^{-1}$ 付近にブロードなピークが観測された。ここで、2 NaCl–4 $Na_2O$–5 $SiO_2$ 塩の室温でのラマン分光において、810 $cm^{-1}$ 付近に $SiO_4^{2-}$、1050 $cm^{-1}$ 付近に $Si_2O_5^{2-}$の Si–O 伸縮振動に由来するピークが報告されている[4]。したがって、本研究の溶融 NaCl–$CaCl_2$–2.0 mol% CaO–0.66 mol% $SiO_2$ 中に存在するシリケートイオン種は、$SiO_4^{2-}$および $Si_2O_5^{2-}$と推定される。

続いて、同じ浴中において、Ag 基板およびグラファイト基板を用いて定電流電解を行った。Ag 基板を用いた場合、電流密度が 12.5 mA $cm^{-2}$ の時に多孔質の Si が得られた。また、25 mA $cm^{-2}$ と 50 mA $cm^{-2}$ で得られた Si 膜では、平滑性と緻密性の向上が示唆された。一方、グラファイト基板に関しては、12.5 mA $cm^{-2}$ の時に Si が得られず、25 mA $cm^{-2}$ では多孔質の Si、50 mA $cm^{-2}$ では粒子状の Si が得られた。当日は、$SiO_2$ 溶解度の $O^{2-}$イオン濃度依存性や、Si 電析のより詳細な結果について報告する予定である。

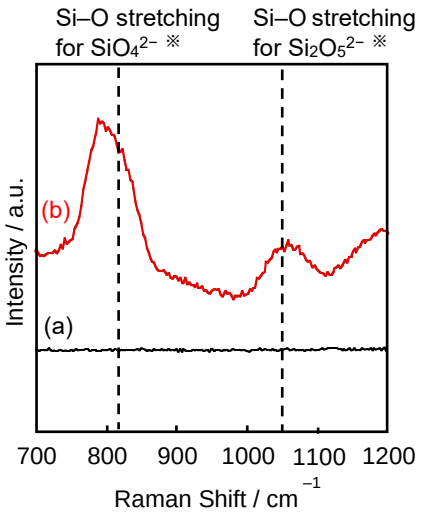



Fig. 1 Raman spectra of molten (a) eutectic NaCl–$CaCl_2$ and (b) NaCl–$CaCl_2$–2.0 mol% CaO–0.66 mol% $SiO_2$ at 1023 K.
※ Solid state of 2 NaCl–4 $Na_2O$–5 $SiO_2$ at 298 K[4].

### 参考文献

(1) T. Nohira, K. Yasuda, and Y. Ito, *Nat. Mater.*, **2**, 397 (2003).
(2) K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, and Y. H. Ogata, *Electrochim. Acta*, **53**, 106 (2007).
(3)馬元嘉，安田幸司，野平俊之，第 51 回溶融塩化学討論会, 1B01 (2019).
(4) H. Urata, Y. Sasaki, and K. Ishii, *ISIJ Int.*, **43**, 2070 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O06

## 溶融 KF–KCl–$K_2SiF_6$ 中における Si 電析に与える $F^-/Cl^-$ 比率の影響

○髙橋俊太，近藤愛理，法川勇太郎，安田幸司，野平俊之（京都大学）

Effect of $F^-/Cl^-$ Ratio on Electrodeposition of Si in Molten KF–KCl–$K_2SiF_6$

Shunta Takahashi, Airi Kondo, Yutaro Norikawa, Kouji Yasuda, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

### 1．目的

我々はSi太陽電池の安価な製造法として、フッ化物–塩化物混合溶融塩を利用したSi電析を提案しており、これまで 923–1073 K の共晶 KF–KCl (45:55 mol%)に $K_2SiF_6$ を加えた浴で、緻密で平滑な Si 膜が得られたことを報告している [1]。一方で、過去の報告から、フッ化物溶融塩中では良質な電析 Si が得られることが知られており、LiF–NaF–KF や LiF–KF に $K_2SiF_6$ を加えた浴などで不純物の少ない結晶性 Si が得られている [2]。また、塩化物溶融塩中では、NaCl–KCl に $K_2SiF_6$ を加えた浴で Si 膜が得られているものの多孔質であり [3]、平滑膜の報告は少ない。したがって、溶融塩を構成するハロゲンイオンが電析 Si 膜の平滑性に影響することが予想される。本研究では、溶融塩中の $F^-/Cl^-$ 比率が Si 電析に与える影響を検討するため、異なる KF:KCl 組成の溶融 KF–KCl–$K_2SiF_6$ (1023 K)中において、電気化学測定および Si 電析を行い、Si(IV)イオンの電気化学的挙動や電析形態の違いを比較した。

### 2．実験

実験は Ar グローブボックス中において、1023 K の KF–KCl に $K_2SiF_6$ (0.1 or 3.5 mol%)を添加した浴中で行った。作用極に Ag 電極、対極と参照極に Si 棒を用い、電析は定電流電解により行った。電流密度は 12.5–700 mA $cm^{-2}$ とし、電気量密度が 90 C $cm^{-2}$ となるように統一した。得られた試料は SEM/EDX により分析した。

### 3．結果および考察

Fig. 1 に示した状態図から、本実験温度である 1023 K において、KF–KCl 系はおよそ KF:KCl = 10:90~70:30 mol%の組成範囲で液体であることが分かる [4]。そこで、今回は、KF:KCl = 30:70, 45:55, 60:40 mol%の 3 組成で電気化学測定と Si 電析を行った。まず、サイクリックボルタンメトリーを用いて電気化学的挙動の確認を行ったところ、どの浴組成においても Si の析出に起因する還元電流が観測された。そこで、各組成において種々の電流密度で定電流電解を行った。代表的な試料として、KF:KCl = 30:70 mol%、$K_2SiF_6$ 添加量 3.5 mol%、電流密度 50 mA $cm^{-2}$ で得られた電析物の外観写真および表面 SEM 像を Fig. 2 に示す。暗灰色の膜状電析物が得られ、SEM/EDX からは緻密で比較的平滑な結晶性 Si 膜の電析が確認された。発表当日は、他の組成の溶融塩で得られた電析 Si の分析結果や、各組成における溶融塩の物性の違いについても報告する。

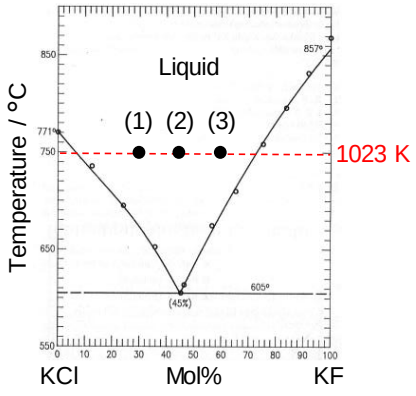



Fig. 1 A phase diagram for the KF–KCl system[4]. KF:KCl = (1) 30:70, (2) 45:55, (3) 60:40 mol%.

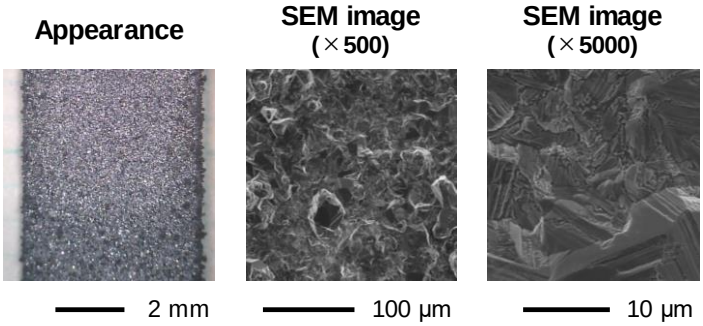



Fig. 2 Appearance and surface SEM images of the Si deposits on a Ag plate electrode obtained by galvanostatic electrolysis at 50 mA $cm^{-2}$ for 30 min in molten KF–KCl (KF:KCl = 30:70 mol%) containing $K_2SiF_6$ (3.5 mol%) at 1023 K.

(1) K. Yasuda, K. Saeki, T. Kato, R. Hagiwara, and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, D825 (2018).
(2) G. M. Rao, D. Elwell, and R. S. Feigelson, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1940 (1980).
(3) S. V. Devyatkin, *J. Min. Metall. Sect. B.*, **39**, 303 (2003).
(4) L. P. Cook and H. F. McMurdie, Editors, *Phase Diagrams for Ceramists vol. VII*, The American Ceramic Society Inc., Columbus, p. 509 (1989).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O07

## 「溶融 NaCl-$CaCl_2$ 中におけるステンレス鋼の腐食挙動」

○中出邦亮，鈴木祐太，後藤琢也（同志社大）

**Corrosion Behavior of Stainless Steels in molten NaCl-$CaCl_2$**

Kuniaki Nakade, Yuta Suzuki, and Takuya Goto (Doshisha Univ.)

---

### 1．目的

再生可能エネルギーのベースロード電源として溶融 NaCl-$CaCl_2$ を用いる溶融塩炉が注目を集めているが，構造材料の候補である金属の耐食性に関する研究は少ない．そこで本講演では，電気化学的手法および SEM, XRD 時の表面分析的手法を利用し，NaCl-$CaCl_2$ 浴中でのステンレス鋼およびその構成元素(Fe, Ni, Cr 等)の金属の耐食性に関して報告する．

### 2．実験

電気化学測定として分極測定および交流インピーダンス測定を Ar 雰囲気のグローブボックス内で行った．電解浴には NaCl-$CaCl_2$(47.9-52.1 mol%)共晶塩を 600℃まで昇温し融解させたものを用いた．対極には G.C.を用い，作用極には種々のステンレス鋼およびその構成元素となる金属を用いた．参照極には $Ag^+$/Ag 電極を用いた。基準となる電極電位は作用極上に析出させた Ca と浴中の Ca(Ⅱ)イオンの平衡電位(Ca(Ⅱ)/Ca)とした．長時間の浸漬試験を行った試料は 90℃の蒸留水中で洗浄後，XRD, SEM 分析を行った．

### 3．結果および考察

溶融 NaCl-$CaCl_2$, 600℃における各金属の耐食性を明らかにするために分極測定を行った．Fig. 1. にステンレス鋼(SUS304, SUS316)およびその主な構成元素となっている金属(Fe, Ni)の分極曲線を示した．Fig. 1 に基づき腐食電流密度を求めると，SUS316>Fe>SUS304≫Ni という結果となった．また，腐食電流密度から腐食速度を求めると，SUS316 が 11.9 mm/year と最も腐食速度が大きく，次いで Fe が 7.47 mm/year , SUS304 が 4.32 mm/year であり，Ni は最も小さい 0.672 mm/year となった．これらの結果より，Ni が最も耐食性が高く，SUS304 および SUS316 は Fe と類似した耐食性を示すことが明らかとなった．また，SUS304 の方が SUS316 より耐食性が高くなった結果に関しては，両者の違いとして SUS316 にのみ Mo が含まれていることから，Mo が耐食性を低下させる効果があることが示唆された．

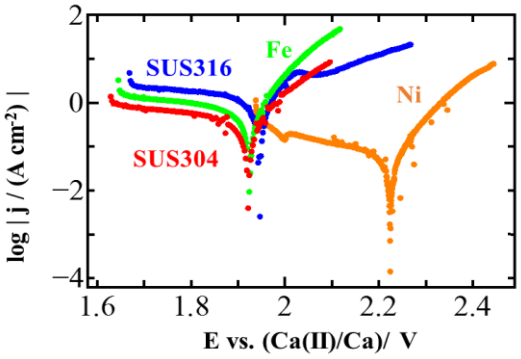



**Fig. 1. Polarization curves for stainless steels (SUS304, SUS316) and metals of its constituent elements (Fe, Ni) in molten NaCl-$CaCl_2$ at 873K.**

さらに，交流インピーダンス測定を行い，等価回路を作成し，電荷移動抵抗を求めた．各金属の等価回路は全て電荷移動抵抗 $R_{ct}$ と CPE (Constant Phase Element)のインピーダンスの並列回路に溶液抵抗が直列に繋がった混合回路となった．この等価回路から電荷移動抵抗を求めたところ，電荷移動抵抗は値が大きい順に Ni が 526 Ω·$cm^2$, Fe が 300 Ω·$cm^2$, SUS304 が 279 Ω·$cm^2$, SUS316 が 144 Ω·$cm^2$ となった．電荷移動抵抗は，値が小さいほど腐食反応が起こりやすく，腐食速度が大きいことを示している．これより，交流インピーダンス測定からも，分極測定と同様に Ni が Fe やステンレス鋼に比べ耐食性が高いことが明らかとなった．以上の本研究の結果から，本浴中においてステンレス鋼は Fe と類似した耐食性を示すことが明らかとなり，またそれに比べ Ni の耐食性が非常に高いことが明らかとなった．したがって，耐食性が高い材料としては Ni 基合金の方が良いことが示唆された．当日の講演ではその Ni 基合金の腐食挙動についても報告する予定である．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O08

## $CeO_2$:$Sm^{3+}$/三元系溶融炭酸塩共存系におけるイオン伝導に与える固相の影響

○水畑　穣，市川裕大，松井雅樹，牧　秀志（神戸大）

Effect of solid phase on ionic conduction in $CeO_2$:$Sm^{3+}$/ ternary molten carbonate coexisting system

Minoru Mizuhata, Ichikawa Yudai, Masaki Matsui, and Maki Hideshi (Kobe Univ.)

### １．目的

高い燃料効率を有する高温型燃料電池において作動温度の低減とイオン伝導の向上に関する研究が盛んに行われており、セリア系酸化物と溶融炭酸塩のコンポジット材料に注目が集まっている。このようなコンポジット材料は固液共存系であると見なすことができ、固相表面の影響により固体近傍における液体の物性がバルクとは異なることが知られている[1]。過去の研究では、比表面積の小さなセリア系酸化物と炭酸塩との共存系において、ラマン散乱による分光学的視点から二相界面の相互作用について議論されている[2]。一方、比表面積が異なる酸化物では、同一の液相体積分率でも固相界面から影響は大きく異なることが示唆される。そこで本研究では、固相には錯体重合法により比表面積の大きな $CeO_2$ および Sm doped $CeO_2$(以下 SDC)を作製し、液相には $Li_2CO_3$、$Na_2CO_3$ および $K_2CO_3$ の共晶塩を用いることにより、固体近傍における液相のイオン伝導が固相表面から受ける影響について検討を行った。

### ２．実験

Kim, Cassir らの報告に基づき、所定量の $Ce(NO_3)_3$ および $Sm(NO_3)_3$ 水溶液にクエン酸およびエチレングリコールを所定量添加した後、333 K で撹拌しながら 12 時間加熱した[3,4]。その後、573 K で 12 時間加熱し前駆体を得た。さらに空気雰囲気下にて 383 K で 1 時間焼成した後、673 K で 4 時間焼成し、$CeO_2$ および Sm 比率 10, 20 mol%の SDC10, SDC20 を得た。また、液相には $Li_2CO_3$、$Na_2CO_3$ および $K_2CO_3$ を $CO_2$ 下、473 K にて 48 時間乾燥させ、調製した Li-Na-K 共晶$(Li_{0.32}Na_{0.35}K_{0.33})_2CO_3$(以下 LNK)を用いた。所定の液相体積分率になるように酸化物と LNK とを混合し、$CeO_2$-LNK または SDCs-LNK とした。混合試料を 60MPa にて 30 分加圧形成を行い、共晶温度以上で焼成することにより交流インピーダンス(EIS)測定用のペレットを作製した。EIS 測定は $CO_2$ 雰囲気下で周波数領域 25 Hz-1 MHz、測定温度領域 573-773 K にて行った。

### ３．結果および考察

$CeO_2$ (90.1 $m^2$/g)/LNK 共存系における、種々の液相体積分率での DTA 曲線を Fig. 1 に示す。液相体積分率が 15-45 vol%では溶融に伴う吸熱ピークは確認されなかったが、55 vol%では吸熱ピークがわずかに現れた。LNK の共融点は 671 K に見られ、$CeO_2$ との混合により、共融点は低温側にシフトしていることが確認された。この傾向は、SDC/LNK 共存系においても同様にみられた。一方、$Li_2CO_3$ と $Na_2CO_3$ の共晶塩を液相に用いた過去の結果[5]と比較すると、液相体積分率がおよそ 40 vol%においても溶融エンタルピー変化が確認されており、炭酸塩が 2 元系から 3 元系となったことにより、固相と液相の親和性が変化し、吸熱ピークの変化が起こったと考えられる。次に、$CeO_2$ (90.1 $m^2$/g)/LNK 共存系における、イオン伝導度の温度依存性を Fig. 2 に示す。液相体積分率が 35 vol%以下の試料では溶融塩の共融に伴う屈曲点は僅かにしか見られず、35 vol%においては著しい過冷却状態が認められた。転移点以下の温度では、55 vol%の伝導度が 15-35 vol%の値よりも低く、これは 15-35 vol%の試料では転移点がないことから共融点以下においても固体界面に存在する炭酸塩が溶融状態であり、低温においても伝導度が低下しなかったためだと考えられる。また、Fig. 2 の伝導度の温度依存性から活性化エネルギーを算出したところ、見かけの平均厚みが 0.5 nm 以下の領域でのみ大きく上昇しており、非常に狭い範囲で固体の影響を顕著に受けることが明らかとなった。

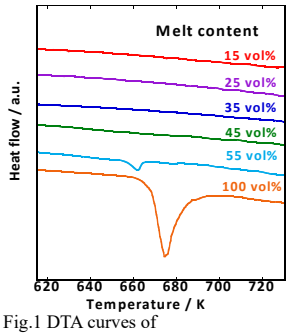



Fig.1 DTA curves of $(Li_{0.32}Na_{0.35}K_{0.33})_2CO_3$ coexisting with $CeO_2$ (90.1 $m^2$/g)

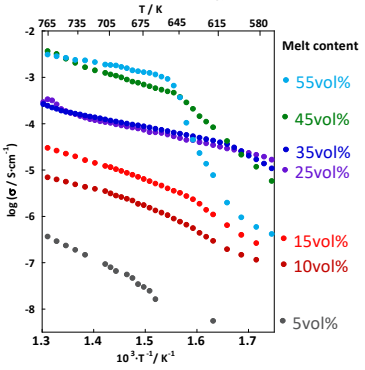



Fig. 2 Temperature dependence of electrical conductivity for the system $CeO_2$ (90.1 $m^2$/g) /$(Li_{0.32}Na_{0.35}K_{0.33})_2CO_3$. For the results for 25 and 35 vol%, the conductivity was measured during cooling process.

1. M. Mizuhata et al, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 19407 (2012).
2. M. Mizuhata et al, *ECS Trans.*, 64, (4), 45 (2014)
3. K. Kim et al, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2626 (2003).
4. P. Ramos-Alvarez et al, J. Mater. Sci., **52**, 519 (2017).
5. 水畑 他，電気化学会第 86 回大会 1G08 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

# セッション3（受賞講演）

2020年3月17日(火) 13:00 〜 13:30  D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

## [1O09(受賞講演)] 溶融塩およびイオン液体中における新規な電気化学反応とその応用

○野平 俊之[1]（1. 京都大学）

13:00 〜  13:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1O09

## 溶融塩およびイオン液体中における新規な電気化学反応とその応用

○野平俊之（京都大学）

Novel Electrochemical Reactions in Molten Salts and Ionic Liquids and Their Applications

Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

---

溶融塩およびイオン液体はイオンのみから構成される液体であり、「ゼロソルベント電解液」として多くの魅力がある。まず、高温溶融塩系は、「電位窓が広い」「物質の溶解度が高い」「反応速度が大きい」などの特長があり、少量からバルク量までの機能性材料合成や物質生産への応用が期待できる。一方、室温および中低温のイオン液体は、「電位窓が広い」「蒸気圧が低い」「燃えにくい」といった特長を活かして、安全かつ高性能なエネルギー変換デバイスへの応用が期待できる。本講演では、筆者らが二十年来行ってきた「溶融塩およびイオン液体中における新規な電気化学反応の探求とその工学的応用」について紹介する。

### １．高温溶融塩系における新規な電気化学反応とその応用

#### 1-1. 希土類 - 遷移金属合金の電解形成

希土類(RE)イオンを含む溶融アルカリハライド中において、Fe、Co、Ni などの遷移金属(TM)電極を陰分極すると RE-TM 合金が形成する。特に、溶融 LiCl-KCl-$RECl_3$ 系において Ni を陰分極すると、単体 RE の析出電位より貴な電位において $RENi_2$ 相の高速形成が起こることを見出した。また、形成した RE-Ni 合金を陽分極すると、RE が高速に陽極溶解することも見出した。これらの反応の反応電位が RE の種類によって異なることを利用して、新しい希土類元素の分離回収法を提案した。現在、希土類磁石スクラップの新規リサイクル法として実証研究を行っている。

#### 1-2. 固体シリカの直接電解還元

酸化物イオン($O^{2-}$)の溶解度が高い溶融 $CaCl_2$ 中では、固体の金属(半金属)酸化物をバルク量で電解還元することができる。特に、絶縁体である固体 $SiO_2$ を電解還元し Si を得ることに世界で初めて成功し、その特異な反応メカニズムも明らかにした。一連の基礎研究を行い、この新規な電気化学反応を利用して太陽電池級シリコンの新製造法を提案した。種々の検討により、太陽電池級(6N)現を実現できるポテンシャルを示した。現在は、より効率的かつ不純物混入に強いプロセスとして、液体 Si-Zn 陰極を用いる方法を検討している。

#### 1-3. シリコン、チタン、タングステン等の新しい電析法

シリコンやチタンは、LiF-KF や LiF-NaF-KF といったフッ化物溶融塩から電析可能であることは従来から知られていたが、電析物に付着した塩の水洗除去が困難という課題があった。そこで、アルカリフッ化物の中でも KF が特異的に水に良く溶けることに着目し、KF-KCl 混合溶融塩を用いる新たな電析法を提案した。これまでに、平滑で緻密なシリコン、チタン、タングステンの電析に成功している。

### ２．新規な中低温イオン液体の開発とエネルギー変換・貯蔵デバイスへの応用

#### 2-1. アミド系中低温イオン液体の開発と二次電池への応用

アルカリ金属カチオンと TFSA アニオンからなる Li[TFSA]-K[TFSA]-Cs[TFSA]系や Na[TFSA]-Cs[TFSA]系イオン液体を開発し、150℃付近で作動する Li 二次電池や Na 二次電池を提案・実証した。次に、より低融点かつ高導電率のイオン液体を与えやすい FSA アニオンに着目し、Li[FSA]-K[FSA]系や Na[FSA]-K[FSA]系イオン液体を開発し、80-90℃で作動する Li 二次電池および Na 二次電池を提案・実証した。さらに、ピロリジニウム系カチオンを導入することで、室温から作動可能で、中低温で極めて良好な電解液性能を示す Na[FSA]-[$C_3C_1$pyrr][FSA]系イオン液体を開発し、$NaCrO_2$ 正極およびハードカーボン負極と組み合わせたフルセルが実用的に十分な性能およびサイクル特性を有することを実証した。最近は、K[FSA]-[$C_3C_1$pyrr][FSA]系イオン液体を開発し、K 二次電池へ応用する検討を進めている。

#### 2-2. フルオロハイドロジェネート系室温イオン液体の無加湿燃料電池への応用

萩原先生が開発されたフルオロハイドロジェネート系室温イオン液体[$C_2C_1$im][$(FH)_nF$]を、中温で無加湿運転可能な燃料電池用電解質として適用した。そして、25℃および 100℃の無加湿状態で、フルオロハイドロジェネートイオン($(FH)_nF^-$)伝導により水素-酸素燃料電池が作動することを世界で初めて実証した。

上で述べた以外にも、溶融塩およびイオン液体中での電気化学反応には、学術的に新奇な反応や、実用的に大きな可能性のある反応が数多く存在すると考えている。そのような電気化学反応に関する研究から、現在人類が直面しているエネルギー・環境問題の解決に資するような応用例が生まれることを夢見て、引き続き研究を進めていきたい。最後に、これまでご指導頂いた先生方・先輩方、一緒に研究を行ってきた研究室スタッフ、学生ならびに共同研究者の皆様、研究支援を頂いた関係各位に厚く御礼申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

# セッション4（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 13:45 ～ 15:00 D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

## [1O10(一般講演)] 分岐鎖を有するイオン液体の Liイオン伝導体としての特性と評価

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

13:45 ～ 14:00

## [1O11(一般講演)] Na二次電池用イオン液体電解質の合成と評価 (I) -諸特性に及ぼす双性イオンの添加効果-

○高橋 玲衣[1]、上村 麻由[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] （1. 上智大学理工）

14:00 ～ 14:15

## [1O12(学生講演)] アルカリ金属イオン二次電池用 FTA系イオン液体電解質の開発

○西島 士湧[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

14:15 ～ 14:30

## [1O13(一般講演)] 種々のカチオンを含むスルホラン系電解液の特性評価及びその電池特性

○稲葉 航平[1]、高橋 圭太朗[1]、石野 優貴[1]、平岡 紘次[1]、潮田 祐丞[1]、横幕 裕司[1]、宮内 響[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大学、2. 横浜国立大学）

14:30 ～ 14:45

## [1O14(学生講演)] 溶媒和イオン液体及び高濃度電解液における Liイオン輸送特性支配因子

○重信 圭佑[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1O10

## 分岐鎖を有するイオン液体の Li イオン伝導体としての特性と評価

○柿部 剛史、大畑 俊貴、本多 礼於那、中村 龍哉、岸 肇 (兵庫県立大学　院工)

Characterization of Imidazolium-besed Branced Ionic Liquids as Lithium Ion Conductor

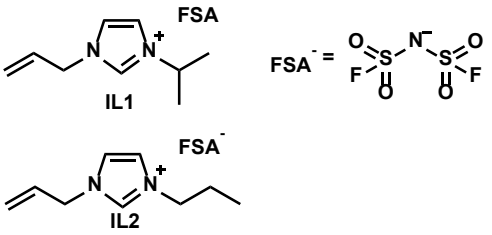
Takeshi Kakibe*, Toshiki Ohata, Reona Honda, Tatsuya Nakamura and Hajime Kishi (University of Hyogo)

### １．目的

イオン液体(IL)は液体状態を示す高イオン密度の塩であり、電気化学安定性が高い。また、難燃性・難揮発性であることから高温での作動も可能であることから、新規な蓄電デバイスの電解質として期待されている。特にイミダゾリウム系 IL は低粘性であることから、初期から電気化学的な応用が注目されているが、十分な充放電特性を示す系の報告はまだ少ない [1)]。我々はこれまでに低粘性、且つ高い電気化学安定性の付与を目的として分岐鎖構造に注目し、イミダゾリウムカチオンへの導入を検討してきた。そこで本研究では、新規に合成したイミダゾリウム系 IL の電気化学的特性を評価し、リチウムイオン二次電池への適用を試みた。

### ２．実験

Scheme 1 に示した IL は定法に従って合成した。得られた IL の構造、及び純度は $^{1}H$, $^{13}C$-NMR を用いて確認した。リチウム塩として LiFSA を添加し、イオン液体電解質を調製した。IL、及びイオン液体電解質の熱物性、粘度、イオン伝導度、及び電気化学安定性を測定した。各測定前には、真空下での加熱乾燥を行い、サンプル調製は全てグローブボックス中で行った。また正極に $NMC_{333}$、負極に LTO を用いたセルを作成し、充放電試験を行った。




Scheme Chemical structure of synthesized ILs.

### ３．結果および考察

Fig. 1 に各 IL の $Li/Li^{+}$基準の電気化学安定性を示す。分岐鎖を有する **IL1** は導入していない **IL2** と比較して還元安定性が向上した。イミダゾリウム系 IL はπ共役したイミダゾリウム環上の正電荷が非局在化することにより一般に還元安定性は低い値を示す。電子供与性の高い分岐鎖構造の導入によりイミダゾリウム環上の電子密度が増加し、還元安定性が向上したものと考えられる。またアリル基による結晶性抑止効果に加え、嵩高い分岐鎖構造の導入により自由体積が増加し、低粘性の IL を得ることができた。

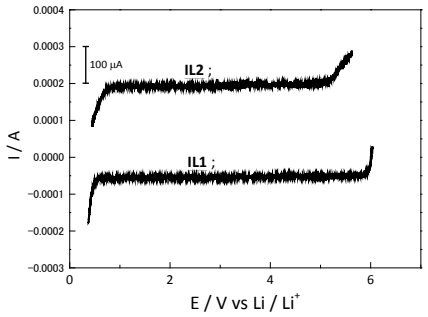



Fig. 1 Liner sweep voltagrams of synthesized ILs at 25 °C. Scan rate was 5mV/sec.

各 IL と、種々の濃度の LiFSA を添加した電解液のイオン伝導度を Fig. 2 に示す。IL 単体で比較すると、分岐鎖の導入によりイオン伝導度はわずかに低下した。一方で LiFSA を添加した電解液で比較すると、**IL1** 系電解液が高いイオン伝導度を示した。これは分岐鎖導入による自由体積の増加により、Li 塩を添加しても粘度の増加が抑えられたことによるものと考えられる。**IL1** 系電解液を用いて作製した $NMC_{333}$ | Electrolyte | LTO セルの充放電試験から 0.1C での放電容量は 164mAh/g と十分な実効容量を得ることができた。

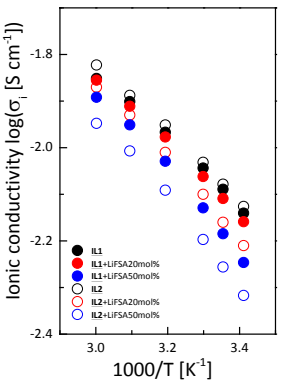



Fig. 2 Arrhenius plot of ionic conductivities for **IL1** and **IL2** with and w/o LiFSA.

(1) H. Matsumoto et al., *J. Power Sources,* **160**, 1308-1313 (2006).
(1) M. Ishikawa et al., *J. Power Sources,* **162**, 658-662 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O11

## Na 二次電池用イオン液体電解質の合成と評価 (I)
## -諸特性に及ぼす双性イオンの添加効果-

○高橋玲衣 [1]，上村麻由 [1]，竹岡裕子 [1]，陸川政弘 [1]，藤田正博 [1]（上智大理工 [1]）

Synthesis and evaluation of ionic liquid electrolytes for Na secondary batteries (I)
-Addition effect of zwitterions on various properties-

Rei Takahashi,[1] Mayu Kamimura,[1] Yuko Takeoka,[1] Masahiro Rikukawa,[1] and Masahiro Yoshizawa-Fujita[1] (Sophia Univ.[1])

### 1．目的

Li イオン電池の電解液に双性イオン(Zw)を添加すると、電解液の電気化学的安定性やセルの充放電特性が向上することを報告してきた[1,2]。ポスト Li イオン電池の一つとして研究されている Na イオン電池において、Zw が電解液の諸特性にどのような効果を示すか検討するため、イオン液体(IL)電解液に Zw を添加した。本研究では、カチオン構造の異なる 2 種の Zw を合成し、IL 電解液の熱特性及び電気化学的特性に与える Zw の効果を調査した。

### 2．実験

(1) IL/NaTFSA/Zw 複合体の作製　電解質材料の化学構造を図 1 に示す。Ar 雰囲気下のグローブボックス内で IL と sodium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (NaTFSA) の混合液を調整した(IL/Na)。IL と NaTFSA の物質量比は、電解液として一般的な 9.0 : 1.0 とした。その混合溶液に、NaTFSA と Zw の物質量比が 1.0 : 0.80(Zw の飽和濃度)となるように Zw を添加した (IL/Na/MPy3s または TEP3s)。 (2) 評価　TG、DSC 測定により、熱物性の評価を行った。交流インピーダンス法によりイオン伝導度測定を行った。作用極に Pt 及び GC、対極に Pt、参照極に Ag/Ag$^+$用いた LSV 測定により、電気化学的安定性を評価した。

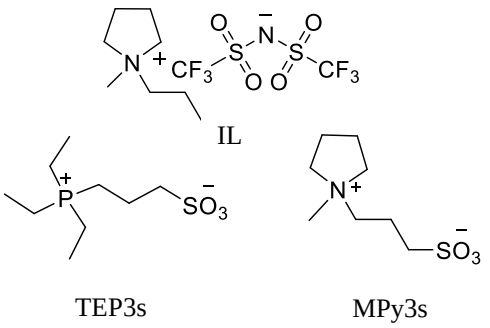



**Fig. 1.** Chemical structures of IL and Zw (TEP3s and MPy3s.)

### 3．結果および考察

TG、DSC 測定の結果、いずれの Zw を添加した系において、複合体の 5% 重量減少温度($T_{d\text{-}5\%}$)は未添加系よりも約 30ºC 低下し、380ºC 程度であった。しかし、Na イオン電池用電解質に適用可能な高い熱安定性を示した。ガラス転移温度は未添加系と同程度であった。図 2 にイオン伝導度の降温過程におけるアレニウスプロットを示す。IL は 0ºC 以下で結晶化するため、イオン伝導度が急激に低下した。一方、IL/Na 及び IL/Na/MPy3s の場合、IL の結晶化が抑制され、低温域のイオン伝導性が向上した。0ºC 以上の温度域では、未添加系よりも Zw 添加系の方がイオン伝導度が低下した。Zw の添加により、系の粘性が増加したためと推察される。LSV 測定の結果より、IL/Na、IL/Na/MPy3s、及び IL/Na/TEP3s の還元電位は、それぞれ−3.20、−4.18、−4.21 V vs Ag/Ag$^+$であった。いずれの電解液も酸化電位は約 2 Vであった。IL/Na の電位窓は約 5 V であり、IL/Na/Zw の電位窓は 6 V 以上であった。Zw の添加により、IL/Na 電解液の電位窓が 1 V 程度拡張した。IL/Na の熱安定性、イオン伝導性に及ぼす Zw の効果は、IL/Li 塩複合体に及ぼす効果と同様であった。電位窓の拡張効果は、IL/Na でのみ観測された。

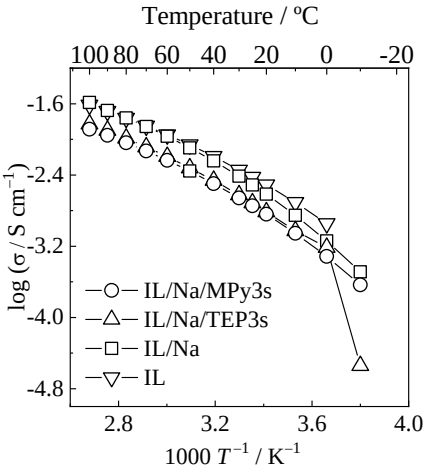



**Fig. 2.** Arrhenius plots of ionic conductivities for IL/Na with and without zwitterions.

### 4．References

(1) Suematsu, M *et al.*, *Electrochim. Acta*, **175**, 209 (2015)
(2) Horiuchi, S *et al.*, *Electrochim. Acta*, **241**, 272 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O12

## アルカリ金属イオン二次電池用 FTA 系イオン液体電解質の開発

○西島士湧，山本貴之，野平俊之（京都大学）

Development of FTA-based ionic liquid electrolytes for alkali metal-ion secondary batteries

Shu Nishijima, Takayuki Yamamoto, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

### １．目的

現在，小型電子機器用電源として広く使われているリチウム二次電池には，電解液の揮発性や可燃性，リチウムやコバルト資源の偏在性や希少性など，大型蓄電池としての広範な普及に向けた課題が残されている．そこで当研究グループでは，優れた熱的安定性と電気化学的安定性を持つ FSA 系イオン液体(FSA = bis(fluorosulfonyl)amide)をベースとし，豊富な資源を有するナトリウムやカリウムを電荷担体とする二次電池用電解質の開発を進めてきた [1,2]．本研究では，電解質として利用可能な温度領域の更なる拡大を目指し，FSA 系イオン液体に比べて，低融点かつ高耐熱性を有する FTA 系イオン液体(FTA = (fluorosulfonyl)(trifluoromethylsulfonyl)amide)[3,4] に着目した．今回は，M[FTA]–[$C_4C_1$pyrr][FTA] (モル分率 $x$(M[FTA]) = 0.20; M = Li, Na, K, Rb, Cs; $C_4C_1$pyrr = *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium)イオン液体の基礎物性を調べ，アルカリ金属イオン種の違いが物性に及ぼす影響について検討した．

### ２．実験

すべての試薬はアルゴン雰囲気下で取り扱った．M[FTA]–[$C_4C_1$pyrr][FTA] ($x$(M[FTA]) = 0.20; M = Li, Na, K, Rb, Cs)イオン液体を調製し，イオン伝導率($\sigma$)，粘性率($\eta$)，密度($\rho$)，および電気化学窓を測定した．電気化学窓は，三電極式セルを用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)測定により決定した．作用極には, 卑な電位領域では銅ディスク電極, 貴な電位領域ではグラッシーカーボンディスク電極, 対極には白金メッシュ電極，参照極には $Ag^+$/Ag 電極を用いた．

### ３．結果および考察

M[FTA]–[$C_4C_1$pyrr][FTA] ($x$(M[FTA]) = 0.20; M = Li, Na, K, Rb, Cs)イオン液体の，298 K におけるイオン伝導率と粘性率を，$M^+$のモル濃度とともに Table 1 に示す．$M^+$のモル濃度はいずれも約 0.8 mol dm$^{-3}$ であり，各系のイオン伝導率の序列は Na < Li < K < Rb < Cs であった．イオンサイズの観点では，最も小さい $Li^+$がイオン伝導に有利と考えられるが，FTA 系イオン液体においては，K，Rb，Cs 系より低いイオン伝導率を示した．この理由としては，電荷密度が高い $Li^+$や $Na^+$については $FTA^-$とのイオン間相互作用が強く，イオンの移動度が減少した可能性が考えられる．一方で，粘性率の序列は，イオン伝導率の序列とおよそ逆の傾向を示した．また，温度を 273–368 K の範囲で変化させて，$\sigma$，$\eta$，および $\rho$ を測定し，Walden プロットを行った結果，FTA 系イオン液体は Grotthuss 機構のような特殊なイオン伝導機構を持たないと推定された．このような物性の傾向は，当研究グループが過去に報告した FSA 系イオン液体における傾向 [1] と，非常に似ていることが分かった．当日は，電気化学窓測定や Raman 分光分析の結果などについても発表する予定である．

### 参考文献

(1) T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 18450 (2017).
(2) R. Hagiwara, K. Matsumoto, J. Hwang, T. Nohira, *Chem. Rec.*, **18**, 1 (2018).
(3) K. Kubota, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **39**, 1303 (2010).
(4) K. Kubota, H. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18829 (2013).

Table 1 A summary of the ionic conductivities ($\sigma$), viscosities ($\eta$), and molar concentrations of alkali metal cations ($C$($M^+$); M = alkali metal) for M[FTA]–[$C_4C_1$pyrr][FTA] ($x$(M[FTA]) = 0.20) at 298 K.

| Electrolyte | $\sigma$ / mS cm$^{-1}$ | $\eta$ / mPa s | $C$($M^+$) / mol dm$^{-3}$ |
|---|---|---|---|
| M = Li | 2.0 | 117 | 0.820 |
| M = Na | 1.7 | 149 | 0.819 |
| M = K | 2.2 | 128 | 0.814 |
| M = Rb | 2.3 | 119 | 0.811 |
| M = Cs | 2.6 | 97.4 | 0.806 |

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O18

## 種々のカチオンを含むスルホラン系電解液の特性評価及びその電池特性

○稲葉航平[1]，高橋圭太朗[1]，石野優貴[1]，平岡紘次[1]，潮田祐丞[1]，横幕裕司[1]，宮内響[1]，渡邉正義[2]，
関志朗[1]，（工学院大学[1]，横浜国立大学[2]）

Evaluation of physicochemical and battery properties for sulfolane-based electrolytes solvented including various cation

Kohei Inaba[1], Keitaro Takahashi[1], Yuki Ishino[1], Koji Hiraoka[1], Yusuke Ushioda[1], Yuji Yokomaku[1], Hibiki Miyauchi[1], Masayoshi Watanabe[2], and Shiro Seki[1]
(Kogakuin Univ.[1] Yokohama National Univ.[2])

### 1．目的

近年,高性能蓄電池への期待が高まっており,特異な伝導機構を有し,かつ優れた耐酸化性が報告されているスルホラン系電解液[1]が注目されている.また,Li 金属は地球中に偏在している上,地殻存在度が比較的低く,今後の大型化に伴う需要増加への懸念が残る.そのため,地殻存在度の高い元素を用いた電池の開発が望まれている.本研究では電解液の基礎的設計指針を得ることを目的として,電位窓の改善・安定性の向上を目指し,溶質に種々の塩(Li, Na, Mg, Ca),溶媒にスルホランを用いた塩高組成[2,3]の電解液を調製し,その物性及び電池特性を検討した.

### 2．実験

Ar 不活性雰囲気下のグローブボックス内でスルホラン (SL)と塩 ,($MN(SO_2CF_3)_2$:M=Li, Na, $Mg_{0.5}$, $Ca_{0.5}$) を撹拌混合し,電解液([M(SL)$_x$]TFSA)を調製した.電解液組成は,用いる金属塩種により,カチオン価数が異なるため,アニオンを基準として SL をモル比で,TFSA:SL=1:$x$ ($x$=1~5)とした.サンプルの熱物性を熱重量分析(TG),粘度・密度をスタビンガー型粘度計,高電圧電池の特性(Li のみ)を[$C_6$|電解液|Li($NiMnCo)_{1/3}O_2$ (NMC)]フル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.カチオン種にかかわらず,塩濃度の増加に伴い,熱安定性が向上した.これは SL のスルホニル酸素と種々のカチオンが強く相互作用 (溶媒和)したことにより,熱安定性が向上したためと考えられる.図 1.(b),(c)に 30℃での粘度と密度の組成依存性を示す.カチオン種にかかわらず,塩濃度の増加に伴い粘度密度ともに上昇した.粘度密度ともに Mg, Ca, Na ,Li の順で値が小さくなることから,LiTFSA の分子量などを勘案すると Li 塩電解液は最も電解液として優れた性質を有することが改めて確認された.図 1.(d) に [$C_6$|[Li(SL)$_2$]TFSA|Li($NiMnCo)_{0.3}O_2$ (NMC)]フルセルのサイクルごとの放電容量とクーロン効率を示す.得られた容量は比較的低いものの高い安定性を示し,かつ 250 サイクルにおけるクーロン効率は 99.5%であり,Li 塩高組成の電解液を用いたフルセルにおいて,可逆性の高い充放電を行えることを確認した.発表当日は,Na 塩をもちいた Na イオン電池の結果も併せて報告する.

(1) K. Dokko *et.al.*, *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122, 10736.
(2) K. Yoshida *et.al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13121.
(3) Y. Yamada *et.al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5039.

**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.

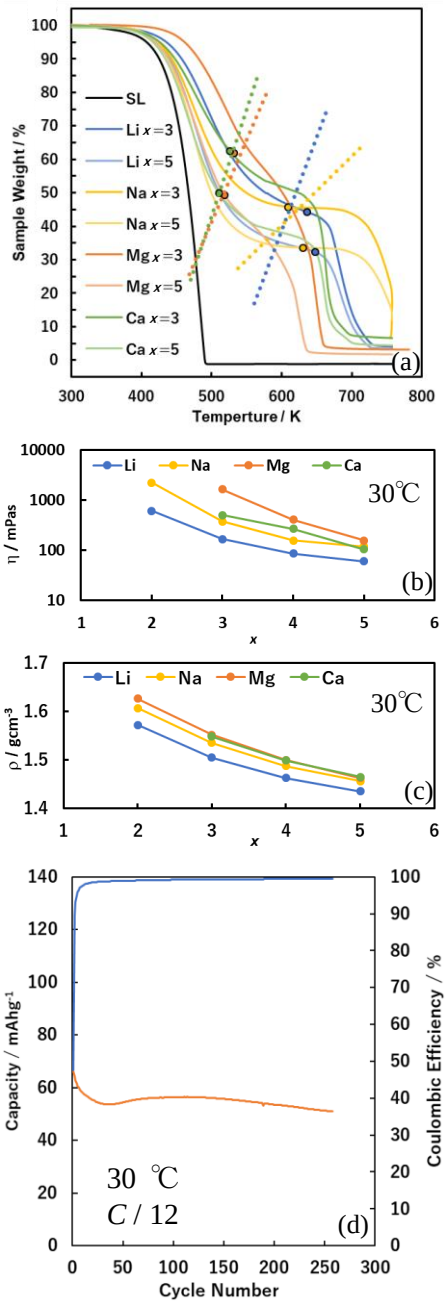



図 1. TG curves (a), temperature dependences of viscosity (b), density (c) and cycle performances of LIB for prepared SL-based electrolytes (d).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O14

## 溶媒和イオン液体及び高濃度電解液における Li イオン輸送特性支配因子

○重信圭佑 [1]，上野和英 [1]，獨古薫 [1]，渡邉正義 [1]（横浜国立大学院理工 [1]）

Factors Affecting $Li^+$ Transport Properties of Solvate Ionic Liquids and Highly Concentrated Li Salt Electrolytes

Keisuke Shigenobu [1], Kazuhide Ueno [1], Kaoru Dokko [1] and Masayoshi Watanabe [1] (Yokohama National University [1])

### １．目的

我々の研究グループでは、難燃性、難揮発性、高いイオン伝導率といったイオン液体類似の性質を有する室温溶融溶媒和物である「溶媒和イオン液体」(**Fig. 1**)、およびスルホラン(SL)を溶媒に用いたリチウム塩高濃度溶液に着目し、リチウム系二次電池適用に向けた研究を行っている [1]。その中で電池に求められる性能として、高速充放電能が挙げられ、イオン伝導性やリチウムイオン輸率($t_{Li}$)が重要なファクターとなっている [2]。当研究室では従来からを磁場勾配 NMR 法によって得られるイオンの自己拡散係数から見かけの$t_{Li}$を算出し評価してきた。しかしながら、磁場勾配 NMR 法から見積もられる Li イオン輸率($t_{Li}^{NMR}$)はイオンの完全解離および独立輸送を前提としている。このため、溶媒和イオン液体及びリチウム塩高濃度溶液のように Li 塩濃度が高い領域では$t_{Li}^{NMR}$が電池内での Li イオンの輸送を反映しているとは考えにくい。そこで本研究では、イオン同士の相互相関の影響も受ける直流分極法 [3-4] によって電場存在下における Li イオン輸率($t_{Li,Ohm}^{PP}$)を見積もり、磁場勾配 NMR 法から算出される$t_{Li}^{NMR}$との違いを検討した。これまで$t_{Li}$と溶媒や Li 塩の分子構造の関係性、$t_{Li}$を支配する因子の検討例は少ない。本研究では、溶媒和イオン液体とリチウム塩高濃度溶液における$t_{Li}^{NMR}$および$t_{Li,Ohm}^{PP}$を比較し、分子構造と輸送特性の関係性を調査することを目的とした。

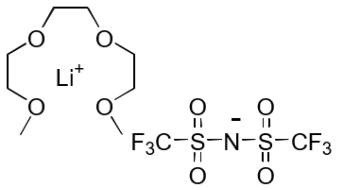



**Fig. 1** Chemical structure of [Li(G3)][TFSA].

### ２．実験

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内にて、溶媒和イオン液体、またスルホラン系リチウム塩高濃度溶液を調製した後、これらを電解液に用いたリチウム対称セルを作成した。作成したセルを用い、直流分極法により$t_{Li,Ohm}^{PP}$を算出し、磁場勾配 NMR 法から見積もられる$t_{Li}^{NMR}$と比較した。

### ３．結果および考察

[Li(SL)$_2$][TFSA]では$t_{Li}^{NMR}$と$t_{Li,Ohm}^{PP}$に著しい差は見られなかったが、[Li(G3)][TFSA]の場合、$t_{Li,Ohm}^{PP}$は$t_{Li}^{NMR}$と比較し、著しく低い値となった(**Table 1**)。これは、アニオンブロッキング電極からなる電気化学セルでは、[Li(G3)][TFSA]を電解液として用いると、濃度分極が容易に生じてしまうことを示唆している。

**Table 1** $Li^+$ transference numbers of the solvate ionic liquid [Li(G3)][TFSA] and the SL-based highly concentrated solution [Li(SL)$_2$][TFSA].

| Sample | $t_{Li}^{NMR}$ | $t_{Li,Ohm}^{PP}$ |
|---|---|---|
| [Li(G3)][TFSA] | 0.61 | 0.03 |
| [Li(SL)$_2$][TFSA] | 0.61 | 0.68 |

当日は、これらの結果に加え、実験的に求まる「イオン伝導率」・「直流分極法によるリチウムイオン輸率($t_{Li,Ohm}^{PP}$)」・「塩の拡散係数」・「熱力学的ファクター」の 4 つのパラメータからイオン間相互相関の強弱を算出し [5]、電場下におけるイオン輸送を詳細に検討した結果を報告する。

また、イオン間相互相関の強弱と分子構造の違いについて議論し、Li イオン輸送に与える影響も併せて報告する。

(1) K. Yoshida, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (33), 13121-13129.
(2) K. M. Diederichsen, *et al. ACS Energy Lett.*, **2017**, 2, 2563-2575.
(3) M. Watanabe, *et al.*, *Solid State Ionics*, **1988**, 28-30, 911-917.
(4) P. G. Bruce, *et al.*, *Solid State Ionics*., **1988**, 30, 918-922.
(5) D. Dong, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 29174-29183.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

# セッション5（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 15:15 ～ 16:15 D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

[1O15(学生講演)] イオン液体を用いたフロー熱電発電の創出：対流冷却と熱電気化学発電の統合

○池田 寛[1]、福井 一輝[1]、村上 陽一[1] （1. 東京工業大学）

15:15 ～ 15:30

[1O16(一般講演)] イオン液体を電解液に用いた中低温作動リチウム金属電池の $FeS_2$正極の挙動

○原口 隆太郎[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科）

15:30 ～ 15:45

[1O18(学生講演)] 単カチオンイオン液体中におけるカリウムイオンのグラファイトへの挿入・脱離挙動

○山本 大樹[2]、窪田 啓吾[1]、陳 致堯[1]、松本 一彦[2]、萩原 理加[2] （1. ChEM-OIL, 産業技術総合研究所、2. 京都大学大学院エネルギー科学研究科）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

# 1O15

## イオン液体を用いたフロー熱電発電の創出：対流冷却と熱電気化学発電の統合

○池田 寛[1]，福井 一輝[1]，村上 陽一[1]（東工大[1]）

Development of forced-flow thermo-cell using ionic liquid:
Integration of forced convection cooling into thermo-electrochemical conversion

Yutaka Ikeda,[1] Kazuki Fukui,[1] and Yoichi Murakami[1] (Tokyo Tech[1])

### 1．背景と目的

CPU やエンジンなどの機器では積極的な冷却が必須である．これは，温度上昇が，前者では故障レートの上昇を，後者では効率の低下を招くためである．このような状況では広く液体を用いた強制対流冷却が用いられ，大温度差間で多量の「排熱」を除いている．しかし，このような積極的な熱移動は，熱エネルギーの自由エネルギー分（エクセルギー）を高速に散逸させる行為である．この未解決な課題に対し，我々は，電解液を用いて行われてきた従来の「廃熱（＝除去義務のない資源熱）」利用を目的とした熱電気化学発電[1,2]を強制対流冷却に統合することで，図 1 に示すように，冷却場面で散逸しているエクセルギーの一部を電力として回収する技術を最近創出した[3,4]．本研究は，その発電特性およびその電気化学的な支配メカニズムを明らかにすることを目的とした．

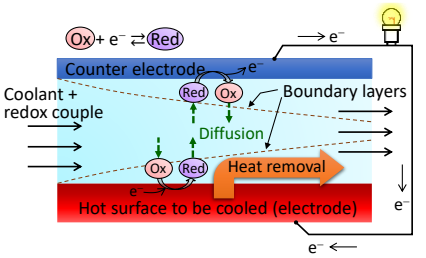



Fig. 1. Schematic of the concept of this study.

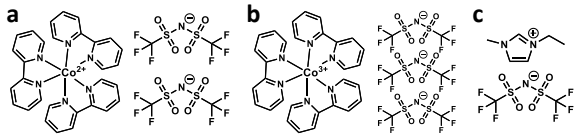



Fig. 2. (a, b) redox couple $Co^{II/III}(bpy)_3(NTf_2)_{2/3}$ and (c) ionic liquid $[C_2mim][NTf_2]$ used in this study.

### 2．実験

本研究では，電解液 兼 冷却の作動流体に，コバルト錯体の酸化還元対 $(Co^{II/III}(bpy)_3(NTf_2)_{2/3}$；図 2a, b)をイオン液体 ($[C_2mim][NTf_2]$，図 2c)に各 0.06 M 溶解させたものを用いた．図 3 に本研究で開発したセル[3,4]の断面模式図を示す．図のように，排熱源を模擬したカソード（表面に白金薄膜を付したニッケル）と，対向するアノード（白金板）との間で形成される平行流路に上記の電解液を流動させ，前者の冷却を行いつつ，電極間の定常温度差による発電を行った．冷却性能は図中のヒーターの消費電力から熱の逃げを減算して求め，発電性能はソース・メジャー・ユニットを用いて計測し，電気化学特性は交流インピーダンス測定（1 MHz to 0.1 Hz, 5 mV amplitude）により計測した．

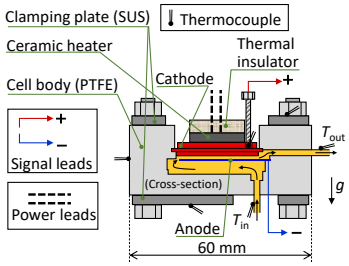



Fig. 3. Cross-section of the cell.

### 3．結果および考察

図 4 に，流体のセル入口温度を 25±2 °C として測定した *I*–*V* カーブを示す．カソード温度の上昇に伴い，予想通り開放電圧は増大したとともに，電流値も増大した．後者は，温度上昇により流路中の電解液の粘度が低下し，イオンの物質輸送が促進されたためと説明できる．図 4 では $V<0$ の領域まで走査しており，–400 mV 付近で拡散律速による限界電流に至った．我々はこの限界電流の値を用いて，電極間の物質移動抵抗の解析解を導出した[3]．また，図 5 には，図 4 の実験中に計測したナイキスト線図を示す．これを Randles の等価回路モデルに当てはめた解析から，カソード温度の上昇により電荷移動抵抗が顕著に低下すること，溶液抵抗はいずれも小さいことが見いだされた．また，発電性能の電解液流量への依存性およびその支配メカニズムを明らかにした．

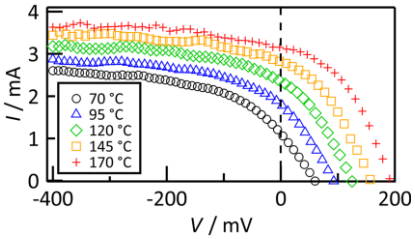



Fig. 4. *I*–*V* curves (incl. $V<0$ region) for different cathode temperatures at the liquid flow rate of ca. 0.5 mL/s.

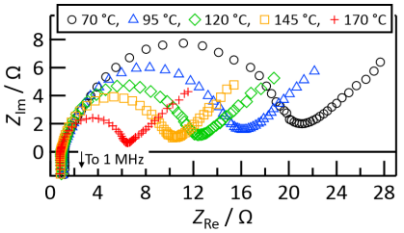



Fig. 5. Nyquist plots obtained in the experiments of Figure 4.

さらに，本研究では，ある流量範囲で，セルへ作動流体を通過させるのに必要なポンプ仕事を上回る発電（ゲイン ＞1）を達成し，本提案コンセプトの妥当性を示した[3,4]．詳細は大会にて報告する．

(1) T. I. Quickenden and Y. Mua, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3985 (1995).
(2) M. F. Dupont, D. R. MacFarlane and J. M. Pringle, *Chem. Commun.* **53**, 6288 (2017).
(3) Y. Ikeda, K. Fukui and Y. Murakami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 25838 (2019). DOI: 10.1039/c9cp05028k
(4) 東京工業大学プレスリリース 2019 年 11 月 18 日 URL: https://www.titech.ac.jp/news/2019/045598.html

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O16

## イオン液体を電解液に用いた中低温作動リチウム金属電池の $FeS_2$ 正極の挙動

○原口隆太郎，黄珍光，松本一彦，萩原理加（京都大）

Behaviors of $FeS_2$ Positive Electrode in Intermediate-temperature Operating Lithium Metal Batteries using Ionic Liquid Electrolyte

Ryutaro Haraguchi, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, and Rika Hagiwara (Kyoto Univ.)

### １．目的

リチウム二次電池は日常のさまざまな場面で利用されているが、将来的にEVや定置用電源の蓄電池として用いる場合、電池のエネルギー密度および安全性の向上が必要となる。Li[FSA]–[$C_2C_1$im][FSA] (FSA: bis(fluorosulfonyl)amide, $C_2C_1$im: 1-ethyl-3-methylimidazolium)イオン液体が高いリチウムイオン伝導率を示し、安全な二次電池への応用が期待されている[1,2]。近年我々は、このイオン液体中でリチウム金属が良好に溶解析出することを見い出し、リチウム金属負極を用いた中低温領域で作動する二次電池の開発について報告をしてきた[3]。リチウム金属負極は3860 mAh $g^{-1}$の高い容量を示すが[4]、電池としてのエネルギー密度をさらに向上させるには、正極についても容量あるいは電極電位の高いものを選ぶ必要がある。中低温域で安定かつ大容量な正極材料として期待されているものにPyrite型$FeS_2$がある(理論容量894 mAh $g^{-1}$(充電状態、四電子反応))[5]。本研究では、イオン液体電解液中における$FeS_2$正極のサイクル特性および電気化学的挙動について報告する。

### ２．実験

$FeS_2$とAcetylene Black(AB)を、それぞれ大気下で混錬後、NMPを溶媒、PVDFをバインダーとして、$FeS_2$/ABと混合してスラリーを作製した。このスラリーをアルミニウム箔に塗布し乾燥させ、電極を作製した。対極にLi箔、電解質にLi[FSA]–[$C_2C_1$im][FSA]イオン液体を用いて、2032コインセルで定電流充放電試験を行った。充放電試験は、温度90 °C、電位範囲を1.5–2.5 Vとし、充放電レートを400 mA $g^{-1}$として行った。

### ３．結果および考察

電解液中のリチウム分率が 50 mol%、20 mol%で 100 サイクル充放電したときの放電容量とクーロン効率を Fig. 1 に示す。Li[FSA]=50 mol%における放電容量は初めの 30 サイクルまでにおいて急激に減少し、30 サイクル以降は 200 mAh $g^{-1}$程度となった。100 サイクル目の放電容量は、216 mAh $g^{-1}$であり、エネルギー密度は 418 Wh $g^{-1}$であった。初回の 30 サイクルでは、放電時に生成する Fe や S が、電極中で凝集したり、電解液中へ溶解したりすることが原因で容量が急に減少すると考えられる。また、電解液中の Li[FSA]を 10–50 mol%まで変化させてサイクル特性を比較すると、リチウム分率が大きいほど容量が維持されることが分かった。これは、リチウム分率が大きくなることにより活物質である硫黄が電解液中に溶けにくくなるためと考えられる。

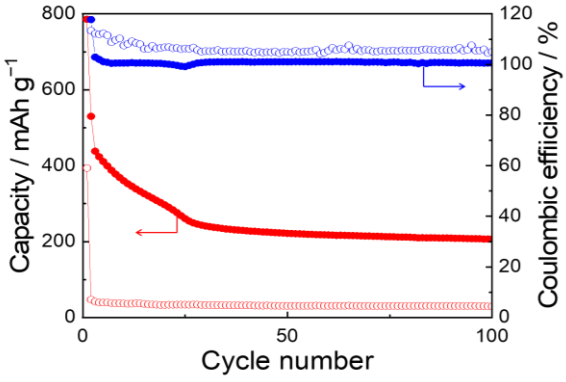



**Fig. 1** Cycling performance of the Li/$Li_x[C_2C_1im]_{1-x}$[FSA]/$FeS_2$ cell (●; x=0.5, ○; x=0.2) at 90 °C, Cutoff voltage: 1.5–2.5 V, Charge-discharge rate: 400 $mAg^{-1}$.

(1) M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **162**, 658 (2006).
(2) H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **160**, 1308 (2006).
(3) J. Hwang, H. Okada, R. Haraguchi, S. Tawa, K. Matsumoto, and R. Hagiwara, *J. Power Sources*, submitted.
(4) L. Li, S. Li, and Y. Lu, *Chem. Commun.*, **54** 6648 (2018).
(5) T. Evans, D. M. Piper, S. C. Kim, S. S. Han, V. Bhat, K. H. Oh, and S. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 7386 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O18

## 単カチオンイオン液体中におけるカリウムイオンのグラファイトへの挿入・脱離挙動

○山本大樹[2]，窪田啓吾[1]，陳致堯[1]，松本一彦[2]，萩原理加[2]（ChEM-OIL，産総研[1]，京大院エネ科[2]）

Intercalation/deintercalation of potassium cation into/from graphite in single cation ionic liquid
Hiroki Yamamoto,[2] Keigo Kubota,[1] Chih-Yao Chen,[1] Kazuhiko Matsumoto,[2] Rika Hagiwara,[2] (ChEM-OIL, AIST[1], Graduate School of Energy Science, Kyoto University[2])

### １．緒言

リチウムイオン二次電池を始めとする金属イオン二次電池では、多くの場合溶媒にシャトルイオンを含む電解質を溶解させたものが電解液として使われる。近年、この電解質濃度を増加させることで、サイクル特性等の性能が向上することが報告されている[1]。これは相対的には溶媒の割合を減少させていると言うことができる。そこで本研究では、溶媒や有機イオン液体を含まない、金属イオン塩を溶融させた電解液である単カチオンイオン液体に着目した。単カチオンイオン液体は、カチオン種として金属イオンのみを含み、金属イオンの濃度を非常に高くすることができるため、その電解液としての特性を調べることは興味深い。そこで、カリウムの豊富な資源量と $K^+/K$ の卑な酸化還元電位からポストリチウムイオン電池として期待されているカリウムイオン電池について、単カチオンイオン液体を調整し、その電解液としての性能を調べた。カリウム塩としては、K[FSA] （カリウム ビス（フルオロスルホニル）アミド）と K[FTA]（カリウム（フルオロスルホニル）(トリフルオロメタンスルホニル）アミド）の 2 種類を混合することで、融点の低下を図った。この 2 種類のカリウム塩を様々な比で混合して熱挙動を調べることで組成の最適化を行い、その組成における物理化学特性として、イオン伝導率、粘性率、密度を測定した。さらに、この単カチオンイオン液体中で黒鉛電極に対して充放電試験を行い、電気化学的なカリウムイオンの挿入脱離挙動を調べた。

### ２．実験方法

K[FSA]と K[FTA]の混合塩は、所定のモル比の単塩を混合することで調製した。示差走査熱量分析（DSC）により、10 °C $min^{-1}$ の速度で走査することでこの混合塩の熱挙動を調べ、共晶組成を決定した。

黒鉛電極は、重量比 80:20 の天然黒鉛（粒径 10μm）とポリフッ化ビニリデン（PVDF）を、*N*-メチルピロリドン中で撹拌してスラリーとしたのち、これを銅箔上に塗布して真空乾燥させることで作製した。充放電試験は、対極をカリウム金属、電解液を K[FSA]–K[FTA]（共晶組成）、作動温度を 80°C として、2.5-0.1 V vs. $K^+/K$ の作動電位範囲で行った。充電では、定電流（CC）充電と（レート 0.3 C）、0.1 V vs. $K^+/K$ での定電圧（CV）充電を組み合わせ、放電は CC で行った。

### ３．結果と考察

DSC 測定により、様々な混合比の K[FSA]と K[FTA]の混合塩の熱挙動を調べ、K[FSA]:K[FTA]=55:45（モル比）に共晶組成を有し、共晶温度が 67°C であることが分かった。以下の充放電試験では、この $K[FSA]_{0.55}[FTA]_{0.45}$ を電解液として用いた。

Fig.1 に黒鉛電極の充放電試験の結果を示す。理論容量が 279 $mAh \cdot g^{-1}$ であるのに対して、初回充電では 640 $mAh \cdot g^{-1}$ と、電解液の分解由来と思われる不可逆容量が見られたものの、2 サイクル目以降では大きく減少し、10 サイクル目では 295 $mAh \cdot g^{-1}$、50 サイクル目では 254 $mAh \cdot g^{-1}$ と、徐々に電解液の分解が抑制されたことがわかった。一方放電容量については、1 サイクル目は 273 $mAh \cdot g^{-1}$ と理論容量の 98%が得られ、10 サイクル目で 263 $mAh \cdot g^{-1}$ で、50 サイクル目でも 230 $mAh \cdot g^{-1}$ の容量を維持した。また、充電後の電極の X 線回折測定を行ったところ、第１ステージのカリウム-黒鉛層間化合物の生成が確認され、カリウムイオンの挿入反応が十分に進行していることがわかった。

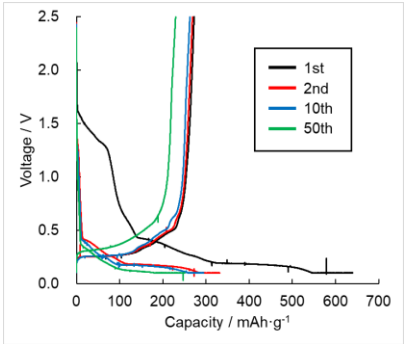



Fig.1 Charge-discharge curves of the graphite electrode in $K[FSA]_{0.55}[FTA]_{0.45}$ at 80°C

参考文献
1) J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, C. H. Chiang, Y. Tateyama, and A. Yamada, *Nat. Commun.* **7**, 12032 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

# セッション6（一般講演/学生講演）

2020年3月17日(火) 16:15 ～ 17:00 D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

[1O19(一般講演)] 水和物溶融体の$^{1}$H qNMRの信号強度に対するイオン間相互作用と水和構造の影響

○牧 秀志[1]、水畑 穣[1]（1. 神戸大学）

16:15 ～ 16:30

[1O20(一般講演)] CVと ESRを用いたイオン液体中のニトロキシラジカルの並進・回転拡散挙動

○田原 弘宣[1]、井村 航[1]、北川 覚[1]、相樂 隆正[1]（1. 長崎大学）

16:30 ～ 16:45

[1O21(学生講演)] レーザー干渉顕微鏡を用いたリチウム電析時における濃度分布のその場測定

○三木 昭典[1]、西川 慶[2]、Rosso Michel[3]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]（1. 北海道大学大学院工学院、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、3. エコール・ポリテクニーク）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1O19

## 水和物溶融体の $^1$H qNMR の信号強度に対するイオン間相互作用と水和構造の影響

○牧 秀志，水畑 穣（神戸大）

Influence of interionic interaction and hydration structure on $^1$H qNMR signal intensity of hydrate melt

Hideshi Maki 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などに関する知見は、溶融塩の化学的性質および電解質の溶液化学の観点から非常に重要である。それらの理解には、溶質や電解質の活量値を用いたイオン間相互作用の平衡論的な取扱いや、充分な水和圏が構成されていない高濃度電解質水溶液中での溶液内の分子論的相互作用やそれらの動的挙動などを捉える必要があるが、その知見は未だ十分ではない。我々は最近、高濃度電解質水溶液系における水の $^1$H NMR の面積強度がイオン対生成やそれに伴う水和構造の破壊により変化することを見出した[1]。本研究では、溶媒の $^1$H NMR の面積強度に影響を及ぼす要因を明らかにするため、水和物溶融体や濃厚電解質溶液の $^1$H 定量 NMR（qNMR）による水分子の定量、ならびに $^1$H NMR 緩和時間観測などを行い、イオン水和構造や水分子間および水―イオン間の相互作用に関する議論を行う。

### ２．実験

$MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ 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 20℃にて $^1$H qNMR 観測を行った。さらに、$^1$H 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 $^1$H 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。イオン間相互作用と水和構造の温度依存性を確認するため、$CaCl_2$ 濃厚水溶液については 50℃および 80℃での測定を行った。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に $MgCl_2$ と $CaCl_2$ 濃厚水溶液系における $^1$H qNMR 測定によって検出された $H_2O$ 量の電解質濃度依存性を示した。化学種濃度と NMR シグナルの面積強度との間には直線関係が成立することが知られている。$^1$H qNMR で検出された $H_2O$ 量（●,●）は、試料溶液の密度測定から計算された検出されるべき理論存在量（○,○）よりも明らかに減少することが分かった。さらにその減少は単調ではなく、比較的希薄な電解質濃度領域（0.6 mol L$^{-1}$ 以下）では水の検出量は急激に減少するが, 0.6 mol L$^{-1}$ と 4 mol L$^{-1}$ を境にその減少率は低下する。Fig. 1 の破線は、0.6 mol L$^{-1}$ 以下における水の検出量の電解質濃度依存性の外挿を示している。この破線の傾きの絶対値は８程度と、概ねイオンの水和数に相当しており、水和圏に束縛される水分子は運動性が極めて制限された結果 $^1$H NMR では検出できないことを示唆している。電解質濃度が 0.6 mol L$^{-1}$ 程度になると自由水が減少するため Solvent-separated ion pair (SSIP)が形成し始める。その結果イオン水和水が自由水となって定量 $^1$H NMR による水の検出量が増大する。さらに電解質濃度が 4 mol L$^{-1}$ 以上になると Contact ion pair (CIP)の形成が顕著となって自由水が一層増大する。$H_2O$ 検出率は $MgCl_2$ < $CaCl_2$ であり、イオン半径の小さな $Mg^{2+}$の水和エネルギーの強さを反映しており、また構造破壊性の強い $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$では上記の減少は著しく抑制された。

さらに SSIP, CIP 形成における熱力学的挙動を考察するため、高温領域で測定した結果、80℃では 4 mol L$^{-1}$ を境に水の検出量が急激に増加に転じ、CIP 形成が促進されることが分かった。CIP 形成時におけるカチオン－アニオン間の直接的で強い静電的相互作用および必要とされる脱水和エネルギーは、CIP 形成が熱的に不利であることを予想させるものであるが、複数水分子の脱溶媒和によるエントロピー増大効果が系の自由エネルギーの低下に大きく寄与したと考えられる。

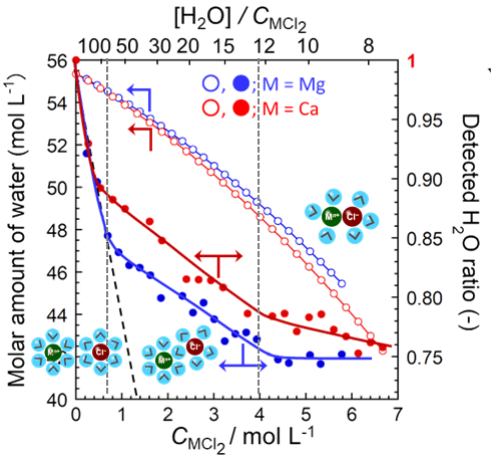



Fig. 1 Detected $H_2O$ amount by $^1$H qNMR in $MgCl_2$- and $CaCl_2$-$H_2O$ systems at 20 ℃. Open symbols; calculated $H_2O$ amount from the density measurement of sample solution. Closed symbols; Detected $H_2O$ ratio by $^1$H qNMR.

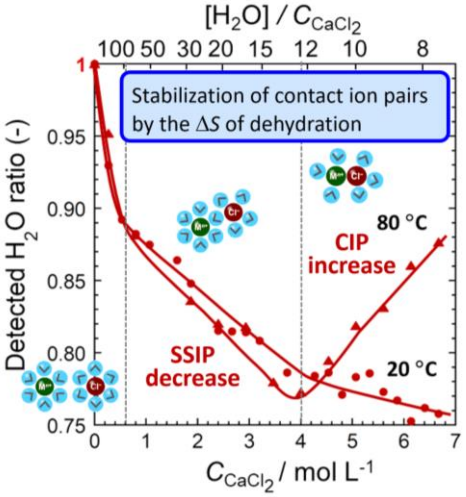



Fig. 2 Temperature dependence on the detected $H_2O$ amount by $^1$H qNMR in $CaCl_2$-$H_2O$ system.

[1] H. Maki, et al., *Electrochemistry*, **87**, 139 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O20

## CV と ESR を用いたイオン液体中のニトロキシラジカルの並進・回転拡散挙動

○田原 弘宣，井村 航，北川 覚，相樂 隆正（長崎大院工）

CV and ESR study on rotation and translation diffusion behavior of nitroxyl radicals in ionic liquids.
Hironobu Tahara, Wataru Imura, Akira Kitagawa, and Takamasa Sagara
(Graduate School of Engineering, Nagasaki University)

### １．目的

ビオロゲン型イオン液体(VILs)は，電子ホッピングによる電気伝導性を有する酸化還元活性イオン液体である．VILs の電子ホッピング機構を理解するためには, VILs を構成しているビオロゲンや対アニオンのダイナミクスを把握する必要がある．これまでに多くのグループが，イオン液体のダイナミクスを解析するために，ニトロキシラジカルである TEMPO 誘導体をスピンプローブや酸化還元プローブとした電子スピン共鳴(ESR)やサイクリックボルタンメトリー(CV)を実施し，TEMPO 誘導体の回転拡散や並進拡散に関する議論を展開してきた．VILs は，典型的なイオン液体であるイミダゾリウム型や四級アンモニウム型のイオン液体と異なって粘度が高く，カチオンのサイズも大きく，さらに分子形状の非対称性が高い．そのため, VILs 中に溶解したサイズの小さな溶質分子の並進や回転拡散挙動が Stokes-Einstein の流体力学モデルから外れてきたり，拡散の異方性を示しうる. 本研究では, VILs のダイナミクスを調べる目的として種々の TEMPO 誘導体を VIL に溶解させ, ESR や CV から TEMPO 誘導体の並進や回転拡散について考察を行った．

### ２．実験

スピンプローブかつ酸化還元プローブである TEMPO 誘導体(TEMPO-X, Fig. 1)は市販品もしくは合成品を用いた．VIL は $[C_4VC_7][TFSI]_2$を用い，比較のためにイミダゾリウム型イオン液体である[BMIM][TFSI]も用いた．ESR 用に 0.5 mM, CV 用に 20 mM の TEMPO-X 溶液を準備し，測定の直前まで溶液を真空ポンプで減圧加熱乾燥した試料を用いた．CV 測定では, Au マイクロ電極($d$ = 10 μm)を作用極，白金板を対極兼参照極である 2 電極構成とした．ESR 測定では，ガラスキャピラリに溶液を封入して測定を行った. いずれの測定でも，温度制御下で実験を実施した．

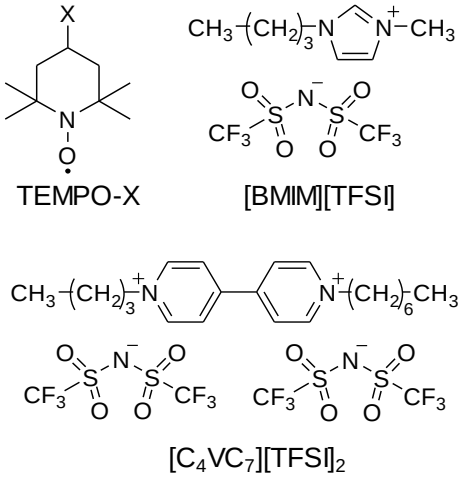



Fig.1. Chemical structures of TEMPO derivatives and ionic liquids in this study. X = -H, -OH, -COOH, -COOK, $-N^+(CH_3)_3$.

### ３．結果および考察

Fig. 2 に典型的な TEMPO 誘導体の CV と ESR として，$[C_4VC_7][TFSI]_2$ 中のヒドロキシ TEMPO (TEMPO-OH)の CV と ESR を示した．Fig. 2(a)のように, 1 mV/s 程度の低速電位掃引によって反応電子数 1 の可逆なシグモイド波形が得られ，限界電流から並進拡散係数が得られた．しかし，一部の TEMPO 誘導体の CV はシグモイド波形から崩れ，可逆な波形を得ることが出来なかった．Fig. 2(b)の ESR のように，回転相関時間が $10^{-9}$ s を越える遅い回転運動を示す ESR 波形が得られた．CV や ESR から得られる TEMPO 誘導体の並進や回転拡散係数の大きさと温度依存性は, TEMPO 誘導体の種類や$[C_4VC_7][TFSI]_2$中と[BMIM][TFSI]中とで様相が異なった．発表では，溶質と溶媒の大きさの関係を考慮した Gierer-Wirtz 準流体力学モデルと比較しつつ，TEMPO 誘導体のダイナミクスについて述べる．

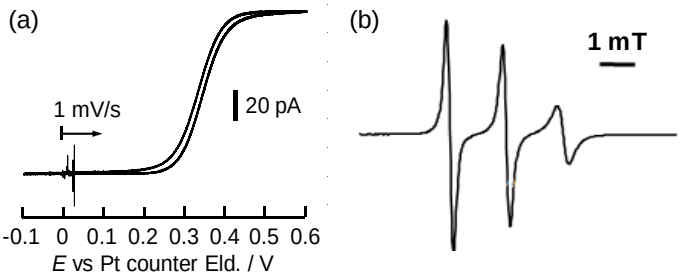



Fig.2. (a) CV and (b) ESR spectrum of TEMPO-OH in $[C_4VC_7][TFSI]_2$ at 60 °C.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1O21

## レーザー干渉顕微鏡を用いたリチウム電析時における濃度分布のその場測定

○三木昭典[1]，西川慶[2]，Rosso Michel[3]，松島永佳[1]，上田幹人[1]
（北海道大学大学院[1]，国立研究開発法人物質・材料研究機構[2]，エコール・ポリテクニーク[3]）

In situ measurement of concentration profile during lithium electrodeposition using a laser interference microscope

Akinori Miki,[1] Kei Nishikawa,[2] Michel Rosso,[3] Hisayoshi Matsushima,[1] and Mikito Ueda,[1]
(Hokkaido Univ.,[1] National Institute for Materials Science,[2] École Polytechnique,[3])

### １．目的

高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池は、電気自動車やスマートフォンなど様々な用途で使用されている。さらに次世代型電池として全固体電池などの研究開発が盛んに行われており、金属 Li 負極の電気化学特性と、表面形態変化の解明が重要になる。特に金属の電析現象は、電極表面濃度に代表される反応イオン種の物質移動現象が重要な因子となる。実際の測定手法として、電気化学プローブ顕微鏡やラマン顕微鏡による電極近傍でのイオン濃度の観察手法などがあるが、Li 電析に関して未だに十分な知見は得られていない。我々は、これまでにレーザー干渉顕微鏡を用いて磁場中における銅電析過程の $Cu^{2+}$濃度変化を報告した [1]。本研究ではこの測定技術と吸光度測定を利用し、Li 電析過程における電解液中の溶液特性の変化をリアルタイムで測定し、電極近傍の $Li^+$の物質移動と電析メカニズムを解明することを目的とした。

### ２．実験

干渉計測定では作用極に純 Cu 板（厚さ 400 μm）、対極に純 Cu 板と純 Li 板（それぞれ厚さ 200 μm）を重ね合わせたものを使用した。吸光度測定では両極に Cu 板(厚さ 1 mm)を用い、対極の電極表面には金属 Li を貼ったものを使用した。板断面を電極面とし、電極双方をスライドガラスで挟み込み、両極間に電解液を充填し、いわゆる準 2 次元電解セルとした。電解液には LiTFSA とテトラグライム（以下 G4）のモル比を 1.2 : 1 で混合した溶液を使用した。実験は定電流電解（1、3、5 $mA/cm^2$）で行い、レーザー光を作用極表面に平行に入射させた。干渉計では、電析に伴う電極近傍の屈折率変化をその場測定した。この屈折率変化から、電解液中の $Li^+$濃度分布を求めた。吸光度測定では、電析に伴う電極近傍の濃度境界層をその場測定した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 は、LiTFSA と G4 のモル比 1.2 : 1 の電解液中において、3 $mA/cm^2$ で Li を電析させたときの、LiTFSA と G4 のモル比分布の時間変化である。時間の経過とともに Li 電析が進行し、電極表面の $Li^+$濃度が低下することが確認された。また、バルクに対して 0.1%濃度変化したところを濃度境界層と定義し、その時間発達も同様であることが確認された。一般に、濃度境界層は時間の平方根に比例して成長していくが、それに当てはまる範囲は 100 秒程度までだった。それ以降は飛躍的に濃度境界層が成長していった。これは電析が進行するにしたがって、$Li^+$との溶媒和が切れた G4 が電極表面に増加することで、自然対流が誘起されたことが要因だと考えられる。しかし、電極を垂直方向に対向させて行った吸光度測定では、上記のような特異的な濃度境界層の発達は確認できず、時間の平方根に比例し成長する結果が得られた。当日はこれら実験結果の詳細について報告する。

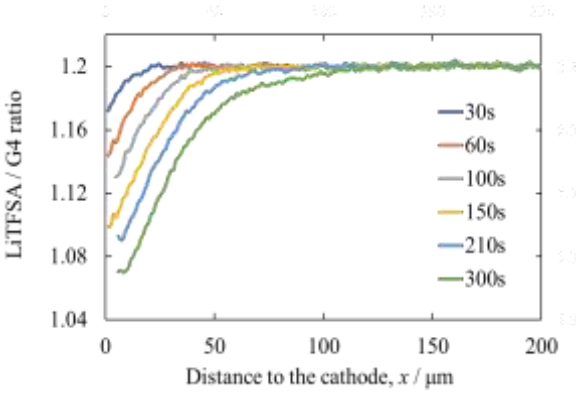



**Fig. 1** Time variation of the $Li^+$ concentration profile in the vicinity of the electrode

(1) K. Nishikawa, T. Saito, H. Matsushima, M. Ueda, *Electrochim. Acta*, **297**, 1104 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

# 【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】

## セッション1（一般講演）

2020年3月17日(火) 09:45 ～ 10:30 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：腐食専門委員会

[1P01(一般講演)] 防錆剤含有の融雪剤の水溶液における SM400鋼の腐食挙動

○熊谷 剛彦[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、中村 広美[2] （1. 北海道大学、2. NEXCO東日本）

09:45 ～ 10:00

[1P02(一般講演)] 発錆炭素鋼に生成するさび層の構造と電気化学特性に及ぼす金属塩の影響

○土谷 博昭[1]、焦 京鈺[1]、金 暻泰[1]、花木 宏修[1,2]、山下 正人[1,2]、藤本 慎司[1] （1. 大阪大学、2. 京都マテリアルズ）

10:00 ～ 10:15

[1P03(一般講演)] 液中イオン銃による鉄表面の局部硫化反応の定量評価

○伏見 公志[1]、中辻 慧[1]、北川 裕一[1]、長谷川 靖哉[1] （1. 北海道大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

# 1P01

## 防錆剤含有の融雪剤の水溶液における SM400 鋼の腐食挙動

○熊谷剛彦，松島永佳，上田幹人（北大院工）
中村広美（NEXCO 東日本）

Corrosion behavior of SM400 steel in snow melting agent solutions containing inhibitor

Takehiko Kumagai, Hisayoshi Matsushima and Mikito Ueda (Hokkaido Univ.,)
Hiromi Nakamura (NEXCO EAST)

### １．目的

北海道など降雪地帯における冬期間の道路には融雪剤が散布されている。その主原料は塩化ナトリウムを含む岩塩である。この融雪剤によって雪が溶かされる一方で、橋や自動車における金属部分では、腐食を加速させる要因となる[1)]。そのため腐食損傷の軽減を目的として、融雪剤に防錆剤を混合し散布する対策が採られている[2,3)]。

本研究では、現在使用されている数種類の防錆剤含有融雪剤について、それらを溶解させた水溶液中で SM400 鋼の腐食挙動を調べた。

### ２．実験

塩化ナトリウムに防錆成分が含まれる融雪剤を蒸留水に溶解し、3.0wt%に調製して試験溶液とした。防錆成分を含まない原塩(A)と、2 種類(B,C)の融雪剤による計 3 種類の試験溶液を作製した。試験に供する鉄鋼試料は、一般構造用鋼である SM400 鋼であり、長さ 30mm、幅 8mm、厚さ 2mm に切り出した。作用極に鋼試料、対極に白金電極、参照極に Ag/AgCl 電極を用いた。

腐食試験は鋼試料を試験溶液に 24 時間、あるいは 168 時間浸漬した後、蒸留水による洗浄、乾燥の後、表面観察を行った。電気化学測定では、Liner Sweep Voltammetry(LSV)、および浸漬電位の測定を行った。試験後の試料の表面は目視と SEM による観察、分析には EDS、FT-IR を用いた。

### ３．結果および考察

24 時間の腐食試験の結果について、試料 A，B，C の表面の様子を Fig.1 に示す。防錆成分を含まない原塩溶液（A）では試験片のほぼ全面に錆の生成が認められた。一方、防錆成分を含む B，C では錆の生成は認められなかった。B の表面全体に、薄い皮膜の生成が確認されたため、EDS 分析を行ったところ、P（リン）の存在が確認された。さらに同試料の FTIR の反射スペクトル測定結果では 990-1180$cm^{-1}$ に吸収が見られたことから、P-O 結合を含む皮膜の形成が示唆された。試料 C は試験前の表面と同じ外観であり、EDX の結果からは Fe と C 以外検出されなかった。FT-IR 測定からもピークは観察されなかった。試料 A，B，C の 168 時間の腐食試験後の結果を Fig.2 に示す。いずれの試料にも錆の生成が認められた。試料 B の 24 時間の浸漬で確認された皮膜は保持されず、腐食が進行したものと考えられる。

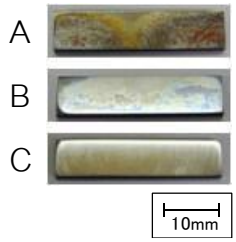



Fig. 1 . Photos of SM400 steels after 24hr corrosion test in snow melting agent solutions.

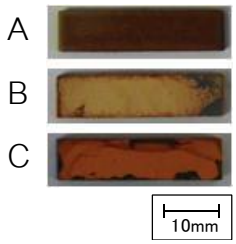



Fig. 2 . Photos of SM400 steels after 168hr corrosion test in snow melting agent solutions.

試料 B，C に関して得られた LSV 測定では、原塩 A との間に分極曲線の差はほとんど見られなかった。また、浸漬電位の測定において、試料 A，B，C における電位はいずれも浸漬した直後に約-0.4V を示し、その後直ちに降下した。A と C はそれぞれ、約-0.6V、および-0.5V まで降下した後、ほぼ一定の値を示した。B における電位も同様の降下を示したが、約-0.6V まで降下した後、緩やかに上昇した。今回の浸漬による腐食試験の結果から防錆剤は浸漬初期に効果が示されるものと考えられる。

参考文献：1）三沢俊平: 日本金属学会会報. 24, 201(1985).
2）近田昭一ら、第47回材料と環境討論会, B-215(2000).
3）川村文夫, 材料と環境. 63, 199(2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1P02

## 発錆炭素鋼に生成するさび層の構造と電気化学特性に及ぼす金属塩の影響

○土谷博昭[1]，焦　京鈺[1]，金　曝泰[1]，花木宏修[1,2]，山下正人[1,2]，藤本慎司[1]（阪大[1]，京都マテリアルズ[2]）

Effect of Metallic Salts on the Structure of Rusts on Carbon Steel and Their Electrochemical Properties
Hiroaki Tsuchiya[1]，Jingyu Jiao[1]，Kyung-Tae Kim[1]，Koushu Hanaki[1,2]，Masato Yamashita[1,2], Shinji Fujimoto[1]
（Osaka Univ.[1]，Kyoto Materials[2]）

### １．目的

橋梁などの社会インフラに使用される鉄鋼材料は大気中においてさびの生成を伴い腐食する。鋼にPやCu、Crなど合金元素を添加した耐候性鋼において大気腐食特性が改善されることは古くから知られている。一方、我々の研究グループは鋼に生成したさび層に金属カチオンを添加することによっても、さびの構造が変化し耐食性を向上できることを明らかにしてきた。しかしながら、腐食は電気化学反応であるにも関わらず、さび層の構造が電気化学反応に及ぼす影響は明らかではない。そこで本研究では、さび層の構造および電気化学特性に及ぼす金属カチオンの影響を明らかにすることを目的とし研究を実施した。

### ２．実験

供試材には表面を、硫酸アルミニウムもしくは硫酸ニッケルを加えた樹脂膜で被覆したSS400炭素鋼を使用した(それぞれ$Al^{3+}$添加試料、$Ni^{2+}$添加試料と呼称する)。また樹脂膜を被覆しない、すなわち金属カチオンを添加しない炭素鋼(カチオン添加なし試料)および福井県小浜市の海浜地域に 3 か月間屋外暴露してさび層を形成させた炭素鋼(大気暴露試料)を参照試料とした。樹脂膜で被覆した炭素鋼および被覆なし炭素鋼をSAE J2334(1 サイクル 湿潤過程 ; 100 %R.H. / 50 °C / 6 h、浸漬過程 ; 0.5 % NaCl + 0.1 % $CaCl_2$ + 0.075 % $NaHCO_3$ / 15 min.、乾燥過程 ; 50 % R. H. / 60 °C / 17h 45 min.)に準拠した乾湿繰り返し試験に供したのち、表面観察、さび層の定性・定量分析をそれぞれSEM、XRDを用いて行った。電気化学特性はSAE J2334における浸漬過程で用いた溶液内で得たカソード分極曲線を用いて評価した。

### ３．結果および考察

乾湿繰り返し1サイクル目の湿潤過程においてカチオン添加試料表面には褐色のさび層が形成し、その後、3 サイクル終了後には黒色のさび層へと変化した。カチオン添加なし試料では褐色のさびと点状の黒色さびが生成した。一方、大気暴露試料では厚いオレンジ色のさび層が生成した。これら炭素鋼に形成したさび層に対して行ったXRD測定から、いずれの試料においてもさび層は$Fe_3O_4$、α-FeOOH、β-FeOOH、γ-FeOOHから構成されることが分かった。各さび層における上記 4 種類のさび成分の構成割合を評価した結果、大気暴露試料ではγ-FeOOHが主成分であったのに対して、乾湿繰り返し試験でイオン添加なし試料に生成したさび層では$Fe_3O_4$の割合が高くなった。一方、$Al^{3+}$添加試料に生成したさび層ではα-FeOOHの割合がその他の$Fe_3O_4$、α-FeOOH、β-FeOOH、γ-FeOOH と比較して乾湿繰り返し初期から顕著に高く、$Ni^{2+}$添加試料では $Fe_3O_4$ の割合が高くなることが分かった。カチオンを添加した試料に生成したさび層ではカチオン添加なし試料と比較して、保護性が高いとされるα-FeOOHの割合が高くなり、これらから金属カチオンにはα-FeOOH生成を促進する働きがあることが明らかとなった。上述したさび層の外観を考慮すると、黒色のさび層は $Fe_3O_4$ であると考えられる。大気暴露試料を脱気した 0.5 % NaCl + 0.1 % $CaCl_2$ + 0.075 % $NaHCO_3$ 中にて-800 mVAg/AgClで定電位カソード分極すると、分極時間の経過に伴いさび層は黒色へと変化したことから、FeOOHが還元され$Fe_3O_4$が生成し、その割合は時間の経過とともに高くなったと考えられる。このことは上述したXRDによるさび層の定性・定量分析結果とも一致した。所定の時間、脱気した 0.5 % NaCl + 0.1 % $CaCl_2$ + 0.075 % $NaHCO_3$ 中で定電位カソード分極を行ったのち、カソード分極を継続した状態で溶液内に空気を導入するとカソード電流密度が増加した。この増加分はさび層での酸素還元電流であり、酸素還元電流は定電位カソード分極時間、すなわちさび層の還元時間の経過とともに増大したが、還元時間が 2000 s 以降では減少した。これは還元初期にはさび層の還元により導電性の高い $Fe_3O_4$ の割合が高くなるため酸素還元速度は増大するが、さび層の還元時間が長くなると$Fe_3O_4$の割合は更に高くなり、そのことにより$Fe_3O_4$の緻密性が高くなり反応面積が低減し、その結果、見かけの酸素還元速度が低下したと考えられる。またさび層の還元速度および酸素還元速度はカチオン添加試料では抑制されることも分かった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1P03

## 液中イオン銃による鉄表面の局部硫化反応の定量評価

○伏見公志，中辻　慧，北川裕一，長谷川靖哉（北大）

Quantitative Evaluation for Sulfidation of Iron Surface with Liquid Phase Ion-Gun

Koji Fushimi, Satoshi Nakatsuji, Yuichi Kitagawa, and Yasuchika Hasegawa (Hokkaido Univ.)

### １．目的

油井・ガス井用鋼管材料の硫化水素耐性評価のため、安全・簡便な硫化水素雰囲気での迅速・正確な新しい電気化学測定法の開発が要求されている。前報 [1] において、走査型電気化学顕微鏡を応用した局部酸性化法を用いて硫化ナトリウム水溶液中に硫化水素環境を局所的に形成できる（液中イオン銃）ことを示した。さらにこの液中イオン銃を Cr 鋼に適用し、硫化腐食耐性が添加 Cr 量とともに増加することを明らかにした。しかし、電流規制法を用いた液中イオン銃実験であったため、硫化水素の副生成物（$S_2O_8^{2-}$）の相補的効果が懸念されていた。ここでは電位規制法による液中イオン銃実験を試み、局所濃化した硫化水素環境のみで鉄表面が硫化するか否かについてとその硫化反応機構について検討する。

### ２．実験

前報[1]に倣い、鏡面研磨した純度 99.9%鉄を試料（sub 電極）、直径 100 μm の白金円盤電極を液中イオン銃（tip 電極）とする走査型電気化学顕微鏡を組み立てた。溶液には脱気した 1 - 100 mM の $Na_2S$ を含む $Na_2SO_4$ 水溶液（ただし、$Na^+$総濃度は 0.2 M にて統一）を用い、tip 電極を 2 V vs. SHE 未満の所定電位にて定電位分極する間の sub 電極の自然浸漬電位を記録した。なお、tip-sub 電極間距離は 50 μm にて一定に保った。

### ３．結果および考察

各 $Na_2S$ 水溶液中、直径 100 μm の自作 pH センサー（アノード酸化したタングステン電極）を sub 電極として tip 電極を定電位分極した際、sub 電極の電位は貴化し、tip 電極直下局所溶液が酸性化することを示した。tip 電極に流れる電流が同じでも sub 電極表面での局所溶液 pH は過電圧の増加あるいは用いた水溶液中に含まれる $Na_2S$ 濃度の減少により大きく減少することが、明らかとなった（Fig. 1）。

1 mM $Na_2S$ 水溶液中、1.2 V vs. SHE での tip 電極の定電位分極により、鉄試料 sub 電極の電位は微かに貴化した後、比較的少量の tip 電極消費電気量にて大きく変動した。電位変動後の鉄試料表面には鉄硫化物（FeS, $Fe_2S$）の形成することをラマン分光顕微鏡にて確認した（Fig. 2）。一方、100 mM $Na_2S$ 水溶液中、同じ tip 電極電位にて鉄試料表面は大量の tip 電極電気量を消費した後硫化した。これらの tip 電極電位は 2 V 以下であり、鉄の硫化が溶液酸性化により形成した $H_2S$ 環境により誘導されることを明示する。しかし、鉄硫化反応の迅速な誘導のためには、$Na_2S$ 濃度よりも低 pH 環境の形成が重要であることが明らかとなった。

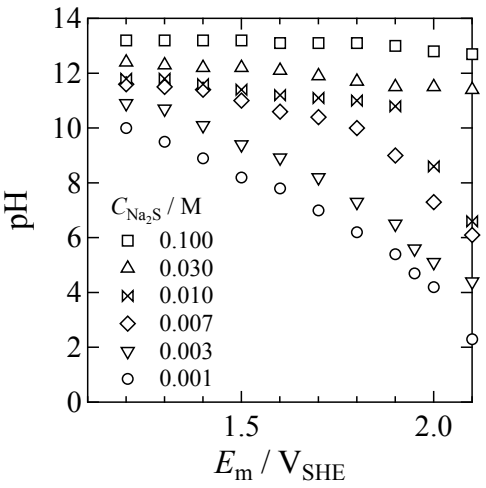



Fig. 1　Local pH as a function of microelectrode potential $E_m$.

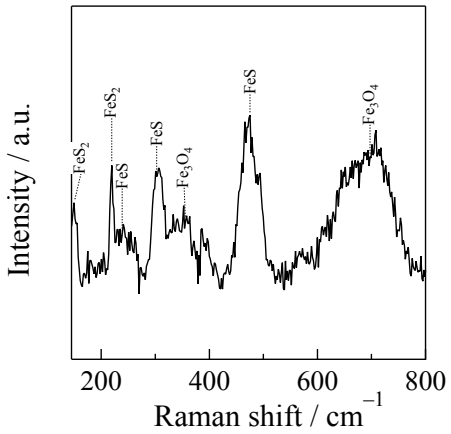



Fig. 2　Raman spectrum of the iron surface located in the vicinity of the microelectrode.

(1) K. Fushimi, S. Nakatsuji, J.-S. Lee, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Baba, and S. Tsuri, *J. Electrochem. Soc.* **165**, C618 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

# セッション2（一般講演）

2020年3月17日(火) 10:30 ～ 10:45 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：腐食専門委員会

## [1P04(一般講演)] Al 合金表面に形成した２層構造を持つ自己修復性表面処理層の開発とその防食能

○千葉 誠[1]、柳本 はるの[1]、冨岡 弓乃[1]、辻 湧貴[1]、河村 弥季[1]、平澤 晃大[1]、奥山 遥[1]、兵野 篤[1]、高橋 英明[1] （1. 旭川高専）

10:30 ～ 10:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1P04

## Al 合金表面に形成した２層構造を持つ自己修復性表面処理層の開発とその防食能

○千葉 誠[1]、柳本 はるの[1]、冨岡 弓乃[1]、辻 湧貴[1]、河村 弥季[1]、平澤 晃大[1]、奥山 遥[1]、
兵野 篤[1]、高橋 英明[1]（[1]旭川高専）

Formation of two layers with self-healing property on Al alloy surface for corrosion protection of substrate
Makoto Chiba[1], Haruno Yanagimoto[1], Yumino Tomioka[1], Tsuji Yuki[1], Mitsuki Kawamura[1], Kota Hirasawa[1], Haruka Okuyama[1], Atsushi Hyono[1], Hideaki Takahashi[1] ([1]National Institute of Technology, Asahikawa College)

### １．緒言

金属材料の防食には広く塗装が用いられているが，これに欠陥が生じると欠陥部で露出した下地金属で腐食が進行し，長期利用における大きな問題となっている．そこで我々の研究グループでは，次の機構により塗膜に欠陥が生じたさいになんの処置をしなくとも欠陥部が修復される，自己修復性塗膜の開発を行っている．これは塗膜修復剤内包カプセルを分散させた塗膜で，これに欠陥が形成すると，カプセルに内包した修復剤が流出し，これが空気中の水分と反応することで塗膜を自動的に修復するものである．このような塗膜修復機構を考えると，塗膜の自己修復性は欠陥時に流出する塗膜修復剤量ならびに形成する修復構造の形態により大きく変化することが予想される．そこで，本研究では高い自己修復性を有する塗膜開発を目指し，Al 合金表面に形成させたポーラス型アノード酸化皮膜細孔を利用した２層構造を有する２種類の防食用構造表面層の開発に着手した． １つ目は，酸化物皮膜細孔内に腐食抑制剤／グリセロール混合溶液を内包させたのち外層に自己修復性塗膜を形成させたハイブリッド表面層である．これは，欠陥形成後，速やかに内層から腐食抑制剤溶液が流出し，下地 Al 表面で吸着層を形成し，その後外層に分散されたカプセルが破損し，流出した修復剤がグリセロールと反応することで修復構造が形成される．また，内層である酸化物皮膜細孔内に塗膜修復剤を内包させたのち，表面に自己修復性塗膜を形成することで，自己修復性ダブルレイヤーを形成すると，欠陥が生じたさいにも，塗膜に分散させたカプセルからだけでなく，アノード酸化皮膜内の細孔からも塗膜修復剤が欠陥部に流出することで，高い修復性が期待される．ここでは，ハイブリッド表面層，およびダブルレイヤー形成による自己修復性を評価した結果について報告する．

### ２．実験方法

酢酸 / 過塩素酸溶液中で電解研磨した 1050–Al 合金をシュウ酸溶液中で定電流アノード酸化することで表面にポーラス皮膜を形成した．その後，ハイブリッド表面層形成試料においては，インヒビターとグリセロールの混合溶液，ダブルレイヤー形成試料においては塗膜修復剤中で浸漬することでこれらを細孔内に充填させた．また，TDI とグリセロールをシクロヘキサノン溶媒に溶解させ，24 h 反応させ合成したプレポリマーに修復剤となる IPDI，ならびにカプセル内部の固化阻害溶媒としてのキシレンを加えた混合液をグリセロールが溶解させた SDS 水溶液に撹拌しながら滴下し，カプセルを合成した．このような環境下では油滴-水相界面でのみシェル形成反応が進行するため，ポリウレタンシェルに修復剤を内包したカプセルの懸濁液が形成される．これをろ別，乾燥後，作製したポーラス皮膜表面上に修復剤内包カプセル分散塗膜液を塗布し，48 h エイジングすることで自己修復性ダブルレイヤーを作製した．このように作製した塗膜に欠陥を形成したのち，欠陥部付近の構造を走査型電子顕微鏡（SEM）より観察した．

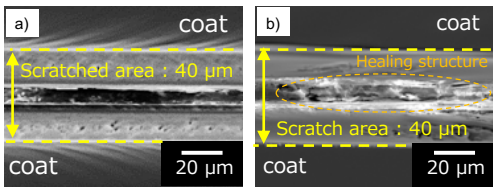



Fig. 1 SEM image anodized Al alloy surface scratched with 7 N of load
a) covered with Normal coating
b) covered with Hybrid surface layer

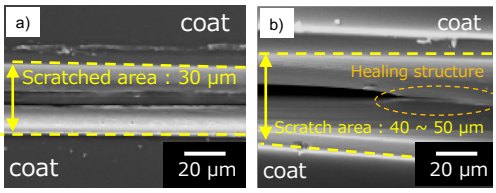



Fig. 2 SEM image anodized Al alloy surface scratched with 3 N of load
a) covered with Normal coating
b) covered with double surface layer

### ３．結果と考察

Fig. 1 は通常塗膜（-a）およびハイブリッド表面層を形成した試料（-b）に 7 N の負荷で形成した欠陥部付近を SEM により観察すると，通常塗膜においては欠陥が観察されるのに対し，ハイブリッド表面層形成試料では欠陥底部に修復構造が見られる．また，ダブルレイヤー形成試料に 3 N の負荷で形成した欠陥部付近を観察する（Fig. 2-b）と Fig. 1-b とは形態は異なるものの欠陥部にやや不完全ではあるが修復構造が観察される．このようにいずれの表面処理層を形成した試料においても自己修復性が実現されることが明らかとなった．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

# セッション3（学生講演）

2020年3月17日(火) 10:45 ～ 11:00 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：腐食専門委員会

## [1P05(学生講演)] 層状複水酸化物含有アクリルゲルシートを用いた鉄の腐食抑制の最適化

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

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1P05

## 層状複水酸化物含有アクリルゲルシートを用いた鉄の腐食抑制の最適化

○歌門　孝太[1],松井　雅樹[1],牧　秀志[1],水畑　穣[1](神戸大学[1])

Optimisation of iron corrosion suppression by acrylic gel sheet containing layered double hydroxide

Kota Kamon[1], Masaki Matsui[1], Hideshi Maki[1], Minoru Mizuhata[1](Kobe Univ.[1])

### １．目的

構造材料を用途とする鉄材の $Cl^-$による腐食を解決する手段として、優れた塩化物結合能力を有する材料により金属表面の $Cl^-$を吸収する方法が長年検討されている。その材料の一つとして層状複水酸化物(LDH)が注目されている。LDH は金属カチオン層の間にアニオンを保有する構造を有し、その優れたアニオン交換能のために $Cl^-$の吸収剤としての効果が期待されている[1]。さらに、あらかじめ層間に防腐食能を持つ $NO_2^-$等を挿入し、$Cl^-$とのイオン交換と耐酸化性イオンの放出により、効果的な腐食抑制効果が期待される。取扱を容易にするため、ポリアクリル酸ナトリウムに $NO_2^-$を導入した LDH を含有するゲルシート内に分散させ、$NO_2^-$含有 LDH の金属に対する腐食抑制効果について検討を行った。

### ２．実験

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ に 20 wt% $NH_3$ aq.を加えて得られた β-$Ni(OH)_2$ を 10 mol $L^{-1}$ HF に溶解させた溶液を LPD 反応母液とした[2]。pH を調整した母液にヒュームドアルミナと $Al(NO_3)_3$ 水溶液を添加し、50 ˚C にて 24 時間 LPD 反応を行った。生成した沈殿物を濾過、乾燥させたものを Ni-Al LDH とした。この LDH を約 6 mol $L^{-1}$ の KOH に 24 時間浸漬させた試料を $OH^-$-LDH、その後さらに $NaNO_2$ 水溶液に 24 時間浸漬させたものを $NO_2^-$-LDH とした。この試料を 60℃, 24h 乾燥後, 所定の含有量になるようにポリアクリル酸ナトリウム及び水と混合しゲルシートを合成した。SEM, EDX, XRD, ICP 及び中和滴定を用いて物性を評価し、合成したゲルを約 3.5 wt%NaCl 水溶液に浸漬させた後に、CompactStat(Ivium 社製)を用いて電位掃引実験を行った。得られたターフェルプロットの酸化電流及び還元電流の直線部分の交点から腐食電流($i_{corr}$)と腐食電位($E_{corr}$)を求め、腐食抑制効果について検討した。掃引実験は LDH の含有量やゲルの厚み、NaCl 濃度を変え最適化した。

### ３．結果および考察

合成した as-dep LDH の SEM 観察より、Fig.1 に示すような Ni-Al LDH の特徴的な網目構造が確認された。SEM-EDX による元素分析及び ICP による濃度定量の結果より試料中に Ni、Al の元素が存在することが確認され、また XRD 回析スペクトルより Ni-Al LDH に帰属される典型的なピークが確認された。これらの結果より、ヒュームドアルミナ上に Ni-Al LDH が析出したことが確認された。$NO_2^-$-LDH を 2wt%含有 Fig するゲルシートを用いて電気化学測定を行った結果をより Fig.2 に示した。NaCl を含有するアクリルゲルの系に比べ明確な不動態領域が見られ、腐食電流も $OH^-$-LDH を含む系で約 40 %、$NO_2^-$-LDH を含む系で 50 %減少したことが確認され、LDH による $Cl^-$の吸収に起因する腐食抑制効果があることが示唆された。$NO_2^-$-LDH を混合した系において特に、腐食電流の値が減少したことから、$Cl^-$の吸収に加え、アニオン交換により放出された $NO_2^-$による腐食抑制効果も確認された。これらの結果より $NO_2^-$-LDH には高い腐食抑制効果があることが明らかになった。また、アニオン交換を行った後の時間経過による腐食抑制効果への影響を確認したところ、1 ヶ月経過したものでも腐食電流値はそれほど大きく変化せず、高い抑制効果が維持されることが明らかになった。これは、自己分解性の高い $NO_2^-$が LDH 内では安定して存在していることを示唆する結果であり、$NO_2^-$-LDH は長期間効果が発揮される腐食抑制剤として期待できる。

**参考文献** 1) Z.Yang et al, *Mater. Corros*, **64**,1066 (2013).　2) A.B.Béléké et al, *J. Power Sources*, 195, 7669 (2010)

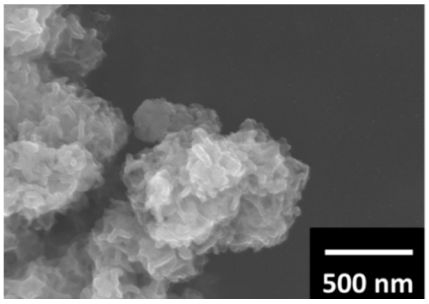



Fig.1. SEM image of Ni-Al LDH thin film synthesized on fumed alumina particles.

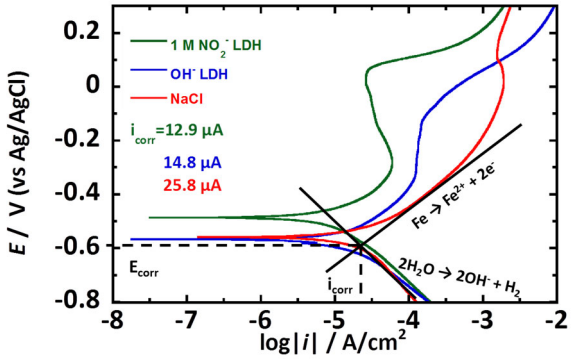



Fig.2. Tafel plots of 2wt% $NO_2$-LDH acrylic gel composite.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.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（学生講演）

2020年3月17日(火) 11:00 〜 11:15 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：腐食専門委員会

## [1P06(学生講演)] Simultaneous fabrication of Ni micro-strips and micro-rods using multicapillary Sf-MDC

○Muhammad Bilal[1]、坂入 正敏[1] （1. Hokkaido University）

11:00 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

## 1P06

Simultaneous fabrication of Ni micro-strips and micro-rods using multicapillary Sf-MDC

Bilal Muhammad,[1] and Masatoshi Sakairi[1] (Hokkaido Univ.,[1])

### 1. Introduction

Maskless fabrication of localized surface patterns using electrochemical droplet cell (EDC) technique can be been applied in various nano-devices, microelectrochemical systems, and electronics. One type of EDC, i.e. scanning droplet cell, uses a silicon gasket at the tip of capillary to precisely control the reaction area[1)]. However, the electrolyte composition changes with time during the reaction, and it is difficult to move the droplet during scanning. To solve this problem, a dual capillary solution flow type microdroplet cell was developed. This type of cell has been used for local anodizing of Al[2)] and electrodeposition of Ni and Cu microstructures[3)]. Longer fabrication time and difficulty to fabricate complex droplet cells with multiple capillaries was a drawback of this technique.
In this research, 3D printing was applied to fabricate a multi-capillary solution flow type microdroplet cell (Sf-MDC). Sf-MDC was used for simultaneous local electrodeposition of Ni on Cu substrate. The surfaces and cross-sections of the specimens were observed using optical and scanning electron microscopes.

### 2. Experimental

Sf-MDC was designed using computer-aided design (CAD) software. Photopolymer resin was used for 3D-printing the cell. For electrodeposition, a Cu plate was used as a substrate. The specimen was mechanically polished using SiC paper (4000 grit size) and cleaned in ethanol and in doubly distilled water with an ultrasonic bath. The specimen was set on a computer controlled pulse-XYZ stage. Using the Sf-MDC, a droplet of electrolyte was allowed to form at the tip of the inner capillary tube by adjusting the solution flow rate to $2.1\times10^{-9}$ $m^3$ $s^{-1}$ and a vacuum pressure of 90 kPa at the vacuum pump. 0.31 $kmolm^{-3}$ $NiSO_4$/0.40 kmol $m^{-3}$ $H_3BO_3$ solution (pH = 3.4) was used for Ni electrodeposition at a constant current of 1 mA.

### 3. Results and discussion

Th Sf-MDC was successfully fabricated using 3D printer and applied for simultaneous Ni electrodeposition. Various patterns such as dots, strips or rods were simultaneously formed on the specimen using Sf-MDC. Fig. 1 shows the optical microscope image of specimens after Ni electrodeposition. Fig. 1 (a) shows the image of Ni dots deposited on Cu at three different deposition times. A linear relation was found between the deposition time and volume of deposit. Fig. 1 (b) shows the image of Ni strips simultaneously formed on Cu at two different speeds. By increasing the speed from 2$\mu ms^{-1}$ to 4 $\mu ms^{-1}$, the width of Ni lines slightly decreased and volume of deposit reduced to half. Minimum line width of 800 µm was achieved with currently used Sf-MDC. This technique can be applied for fast fabrication of desired metallic patterns on the specimen with good reproducibility.

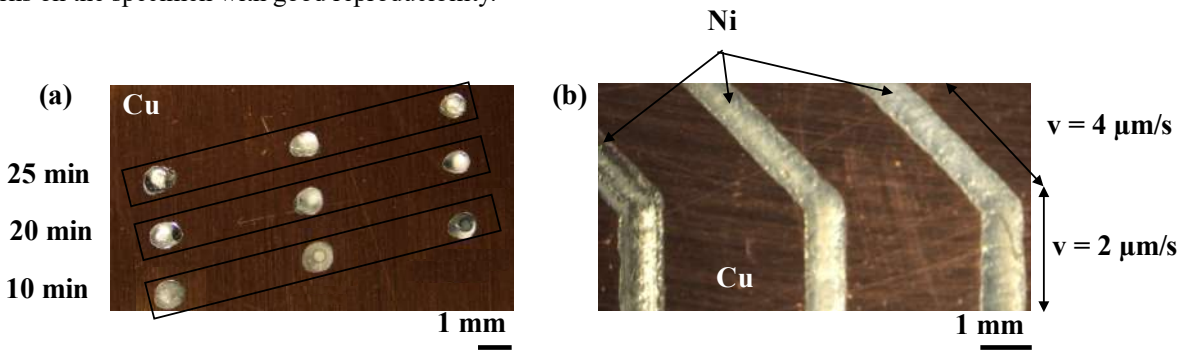



Fig. 1 Optical microscope images of Ni microdots, (a), and Ni microstrips, (b), formed by Sf-MDC

### References

(1) G, Schimo, A.W. Hassel, Electrochem. Commun. 69 (2016) 84-88
(2) M. Sakairi, F. Nishino, and R. Itzinger, Surface and Interface Analysis, 48, 921 (2016)
(3) M. Sakairi, F. Sato, Y. Gotou, K. Fushimi, T. Kikuchi, H. Takasashi, Electrochim. Acta 54 (2008) 616–622

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

# セッション5（一般講演）

2020年3月17日(火) 11:15 ～ 11:45 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：腐食専門委員会

## [1P07(一般講演)] 二層陽極酸化による半導体ナノスルーホールメンブレンの形成

○柳下 崇[1]、中村 貴紀[1]、益田 秀樹[1] （1. 首都大学東京）

11:15 ～ 11:30

## [1P08(一般講演)] Mg合金のジンケート処理中に見られる振動現象の解析

○安住 和久[1]、池田 和樹[1]、渡邉 純平[1]、山本 裕之[1] （1. 北海道大学）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1P07

## 二層陽極酸化による半導体ナノスルーホールメンブレンの形成

○柳下　崇，中村貴紀，益田秀樹（首都大都市環境）

Preparation of Semiconductor Through-Hole Membranes by Tow-Layer Anodization

Takashi Yanagishita, Takaki Nakamura, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

**１．目的**　陽極酸化によって形成される種々の金属酸化物からなる規則性ナノホールアレーは，様々な応用が期待できる機能性材料である．このようなナノホールアレーの重要な利用法の一つに，スルーホールメンブレンとしての応用があげられる．我々は，これまでに，$Al_2O_3$ あるいは $TiO_2$ からなる高規則性スルーホールメンブレンを効率的に作製するための手法として，二層陽極酸化法を提案し報告してきた[1]．本手法では，陽極酸化によって，溶解性の異なるポーラス層が二層積層した試料を形成し，後処理により溶解性の高い試料の底部を選択的に溶解除去することで，メンブレンの剥離とスルーホールを同時に行うことが可能となる．また，残存地金の表面には，剥離処理したメンブレン底部の細孔配列に対応した規則的な窪み配列の保持が可能であり，各窪みは陽極酸化初期において細孔発生点として機能するため，本プロセスを繰り返し行うことで，規則的なスルーホールメンブレンの高効率形成を実現することができる．本報告では，各種金属（Ti, Ta）の陽極酸化条件と得られる皮膜の溶解性に関する検討と，それらの知見に基づいた二層陽極酸化による半導体スルーホールメンブレンの形成を行った結果について報告する．

**２．実験**　図１に実験プロセスを示す．本実験には，Ti, Ta 等の金属板を出発材料として用いた．あらかじめ，アセトン中で脱脂処理を行った金属板に適切な条件下で陽極酸化を行い，規則的なナノホールアレーの形成を行った．その後，電解液を替えて，再度，陽極酸化を行うことで，溶解性の異なる酸化皮膜が積層した二層構造を得た．最後に，エッチング処理を施すことによって，2 回目の陽極酸化で形成した溶解性の高い酸化物層を選択的に溶解除去し，スルーホールメンブレンを形成した．剥離処理後の残存地金に対して，本プロセスを繰り返すことで，スルーホールメンブレンの繰り返し形成を試みた．

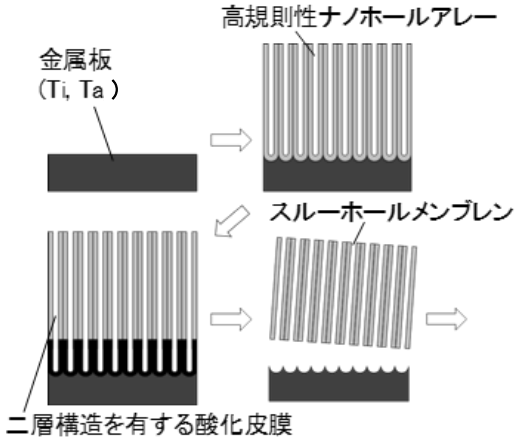



図１　実験プロセス

**３．結果および考察**　図２には，本検討で得られた二層構造を有する陽極酸化 $TiO_2$ の破断面 SEM 像を示す．図２に示したポーラス $TiO_2$ の作製には，1 層目の陽極酸化に $NH_4F$, 二層目の陽極酸化に $NH_4F$ と $H_2SO_4$ を含む電解液を用いた．図２の SEM 像より，電解液を替えた二回の陽極酸化によって，二層構造を有するポーラス皮膜が形成されている様子が観察された．図３には，本検討で得られた $TiO_2$ スルーホールメンブレンの観察結果を示す．二層構造を有する試料にエッチングを行った結果，皮膜底部が選択的に溶解除去され，スルーホールメンブレンが得られることが示された．このほか，出発材料に Ta を用いた場合においても陽極酸化条件の最適化を行うことで，溶解性の異なる二層構造の形成が可能であり，規則的なスルーホールメンブレンが得られることが示された．

参考文献
[1] T. Yanagishita and H. Masuda, Electrochim. Acta, **184**, 80 (2015).

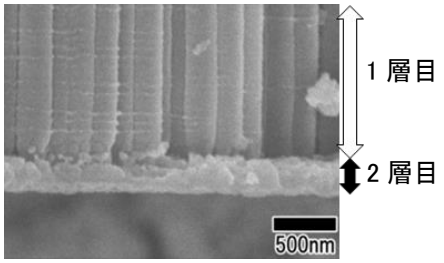



図２　二層構造を有するポーラス $TiO_2$

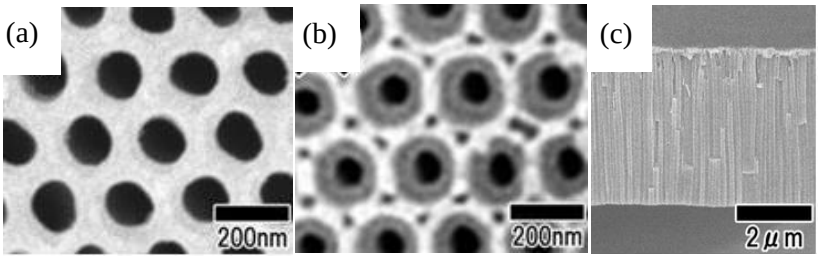



図３　スルーホールメンブレン (a)表面，　(b)裏面, (c)断面

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1P08

## Mg 合金のジンケート処理中に見られる振動現象の解析

○安住 和久、池田 和樹、渡邉 純平、山本 裕之（北海道大学）

Analysis of Oscillation Phenomena Observed in the Zincate Process of Mg Alloys

Kazuhisa Azumi, Kazuki Ikeda, Junpei Watanabe, and Hiroyuki Yamamoto (Hokkaido Univ.)

### １．目的

Mg 合金は軽量.高強度であるが耐食性に著しく劣るため,実用のためには耐食コーティングが必須である。難めっき材である Mg 合金表面へのめっき膜の直接電析は困難なため，前処理として Mg 合金表面を亜鉛で置換するジンケート処理が用いられる。我々は，AZ31 合金にこの処理を施した際，処理浴中で電位振動現象が見られ，また処理後の表面に微細なピラー構造が形成されることを見出した。このような表面構想の成因と電位振動現象との関係を解析した。

### ２．実験

AZ31 試料を切断(30x6x5mm)，機械研磨，洗浄したのち電極面以外を被覆し，酸洗(0.25% HF+0.25% HCl, 20s, 室温)，活性化処理(以下数値は mol dm$^{-3}$)(0.26 $K_4P_2O_7$+0.14 $Na_2CO_3$+0.08 KF+ 0|0.3|0.9 |3.0x10$^{-3}$ $CuSO_4$•$5H_2O$, 65℃, 120s, 攪拌)，ジンケート処理 (0.16 $ZnSO_4$·$7H_2O$+0.42 $K_4P_2O_7$+0.05 $Na_2CO_3$+0.1 KF, pH10.4, 40℃, 攪拌)，Zn 溶解除去 (5.8 NaOH + 0.61 ZnO, 室温, +0.3V vs. Zn)を施した。各処理中，試料電位を測定した。またジンケート処理中に定電流交流インピーダンスを測定した。各処理後の試料表面を SEM 観察した。

### ３．結果および考察

各種前処理を施した AZ31 合金のジンケート処理中における浸漬電位の経時変化を Fig. 1 に示す。浸漬初期の電位降下は Mg が溶解し電子が合金内部に残留することによるもので，電位降下の結果カソード反応（水素発生および Zn 析出）が促進される。表面が Zn で被覆されるにつれて電位が上昇し，100s～200s 程度で定常電位となる。この定常電位に至る境界領域において，周期が数 s 程度の電位振動が現れ，その波数や周期は前処理条件やジンケート浴温度に依存する。処理後の試料表面から析出した Zn をアノード溶解除去し，斜め上方向から観察した表面 SEM 像を Fig. 2 に示す。表面には凹凸が見られ，凸部は Zn が析出していたために溶解から保護されていた部分であり，Zn 未析出表面は溶解が進行して凹部となる。連続した凸部は Zn が優先析出した粒界である。粒内は多数のピラー構造物が見られ，それぞれ Zn 粒子が析出していた部分となる。このような微細構造の形成過程と先の電位振動との関係について考察した。

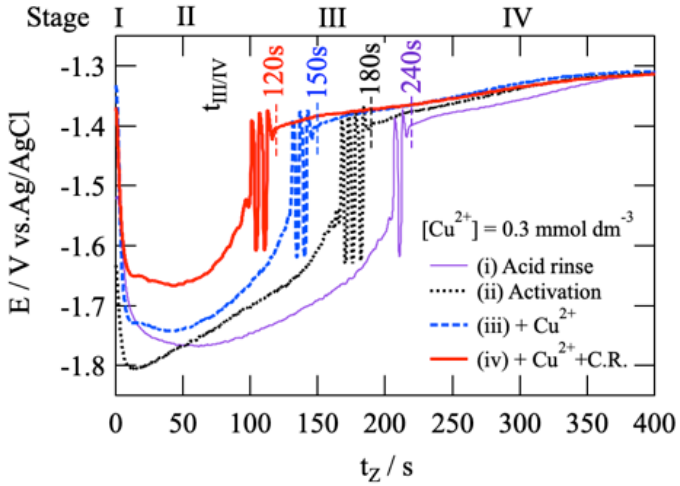



**Fig. 1**. Transition of the open circuit potential of AZ31 alloy in the zincate process.

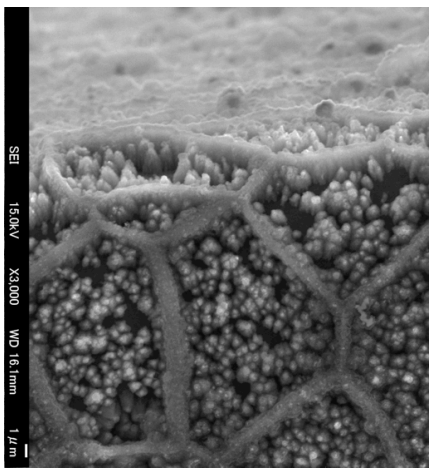



**Fig. 2**. SEM image of AZ31 alloy after the zinc stripping.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

# セッション6（招待講演）

2020年3月17日(火) 13:00 〜 14:00 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：腐食専門委員会

## [1P09(招待講演)] ハイブリッドめっきを活用した次世代高安全性大容量 Liイオン電池電極材料の創製

○呉 松竹[1]（1. 名古屋工業大学）

13:00 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 1P09

## ハイブリッドめっきを活用した次世代高安全性大容量 Li イオン電池電極材料の創製

○呉　松竹（名古屋工業大学）

Fabrication of Electrode Materials for Next-Generation High-Safety and Large Capacity Li-Ion Batteries by Utilizing Hybrid Electrodeposition

Song-Zhu S. Kure-Chu (Nagoya Institute of Technology)

### １．目的

地球環境の配慮を背景に，自動車産業は，従来の化石燃料車からハイブリッド車(HEV)と電気自動車(EV)へ急速に進展しており，動力源としたリチウムイオン二次電池（LIB）の安全性改善と容量向上に関するニーズが益々高まっている．従来型の LIB には，負極材料として集電体銅箔上に活物質の炭素材料(C)，正極材料として集電体 Al 箔上に活物質コバルト酸リチウム($LiCoO_2$)をバインダーと導電助剤などを混ぜて塗布・焼結したものが使われているので，製造工程は複雑で製造コストが高い．また，負極では C と Li との電位差が僅か～0.2 V となるため，高速充放電の際に Li 金属析出により発火事故につながる重大な安全性の問題が懸念されている．さらに，現在の炭素系負極材料はその理論容量 (372 mA h/g) にほぼ達しているため，新しい高エネルギー密度活物質の開発および実用化が求められている．

本研究では，次世代大容量且つ高安全性の LIB 電極材料の創製を目指し，水系の電解液中で電気めっきと泳動電着を組合せた新規なハイブリッドめっき法により，Cu 板および Al 板上にナノ空間を持つ大表面積のナノポーラス複合めっき層を直接に形成させ，集電体上に LIB 電極の活物質成分と導電性成分を一体化した新規な高密着性ナノポーラス複合膜を創製し，電極反応効率を向上させるとともに，電極材料の製造工程の簡素化によりコストを大幅に低減させ，LIB の高安全性と大容量化の両立を実現することを目的とする．

### ２．実験方法

まず，容量向上の視点で，Sn の電気めっきと $Ti^{3+}$イオン電気泳動電着とを組合せたハイブリッドめっき法を活用し，Cu 基板上にナノ鱗片状の Sn-$SnO_2$-$TiO_2$/$Cu_6Sn_5$ 複合膜を創製し，バインダーと導電助剤なしの LIB 負極材料として評価した（Fig.1a）[1,2]．また， LIB 正極材料の創製に目指して Al 基板上に Li-V-Mn-Ni-O ハイブリッドめっき膜を直接形成し，種々の電気化学評価を行った（Fig.1b)。そして，安全性改善視点で，Ti の酸化反応と窒化反応を同時に実現するスマートアノード酸化により Ti 板上にナノポーラス $TiO_2$-TiO-TiN 複合酸化皮膜を創製し，LIB 負極材料として評価した（Fig.1c）[3]．さらに，LIB の高安全性と大容量化の両立を実現するために，金属イオンの電気化学還元反応と部分的酸化還元反応を利用するハイブリッドめっき法を活用し，ナノポーラス $TiO_2$-TiN 複合アノード酸化皮膜の中に理論容量の高い Sn 系物質または Mo 系酸化物を導入し，種々の Ti/Sn(Mo)系複合酸化膜を創製した（Fig.1d)．

上述の各種ハイブリッドめっき膜に対して，FE-SEM(EDS), XRD, XPS, GD-OES, TEM などにより微細構造と化学組成分析を行った．また，LIB 電極材料としての特性を評価するために、各種の複合膜を作用極とし，対極に Li 金属，電解液に 1M $LiPF_6$ /EC+EMC+DMC(1:1:1 vol%)を用いて半電池セルを組立て，サイクリックボルタンメトリー（CV）測定，インピーダンス（EIS）測定および定電流充放電試験などを行った．

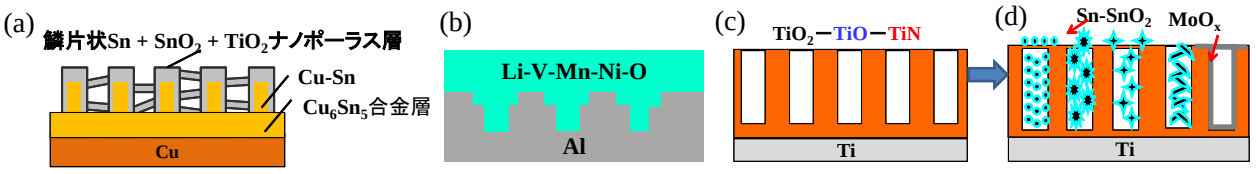



Fig.1 LIB 電極材料に向けたハイブリッドめっきを活用して作製した各種複合めっき膜断面構造の模式図.

### ３．結果および考察

Table 1. 各種複合めっき膜の放電容量に関する測定例.

| Sn-$SnO_2$-$TiO_2$/$Cu_6Sn_5$ | $TiO_2$-TiO-TiN | $TiO_2$-TiN/Sn-$SnO_2$ | $TiO_2$-TiN/$MoO_2$-$MoO_3$ |
|---|---|---|---|
| 1227 mA h $g^{-1}$ | 440 μA h $cm^{-2}$ | 2300 μA h $cm^{-2}$ | 1127 μA h $cm^{-2}$ |

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

# セッション7（学生講演）

2020年3月17日(火) 14:00 〜 14:15  D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：腐食専門委員会

## [1P10(学生講演)] ハイブリッド電解法による TiO-TiN/$MoO_x$複合膜の創製および LIB負極としての特性評価

○河合 光[1]、呉 松竹[1]、陳 雪文[1]、井上 貴斗[1]、日原 岳彦[1]、八代 仁[2]（1. 名古屋工業大学、2. 岩手大学）

14:00 〜  14:15

©公益社団法人 電気化学会

# 1P10

# ハイブリット電解法による $TiO_2$-TiN/$MoO_x$ 複合膜の創製 および LIB 負極としての特性評価

○河合 光[1], 呉 松竹*[1], 陳 雪雯[1], 井上 貴斗[1], 日原 岳彦[1], 八代 仁[2]（名古屋工大[1], 岩手大[2]）

Fabrication and characterization of $TiO_2$-TiN/ $MoO_x$ composite film by hybrid electrodeposition and as LIB anodes

Hikaru Kaai, [1] Song-Zhu Kure-Chu*, [1] Xuewen Chen, [1] Takato Inoue, [1] Takehiko Hihara, [1] and Yashiro Hitoshi[2]
(Nagoya Institute of Technology,[1] Iwate University [2])

## １．目的

Ti アノード酸化によって形成させたナノポーラス $TiO_2$ 皮膜は大きいな表面積を持ち，Li に対する 1.75 vs. という高い作動電位があるため，次世代型高安全性 LIB の負極活物質材料として期待されている．著者らは過去の先行研究では，硝酸系電解液中でアノード酸化により，Ti 板上に $TiO_2$-TiN 複合アノード酸化皮膜を作製し，バインダーと導電助剤なしの LIB 負極として利用できることが確認された．しかし, $TiO_2$の理論容量は 170~330 mAh/g と報告され，現行の炭素系材料（372 mA h/g）よりも低いため、高いエネルギー密度の LIB に不向きである。そこで，本研究では，電気めっきと泳動電着を組み合わせたハイブリット電析法により，ナノポーラス $TiO_2$-TiN 複合アノード酸化皮膜に理論容量の大きい Mo 酸化物($MoO_2$-838 mAh/g, $MoO_3$-1117 mAh/g)を導入することにより，LIB 負極としての安全性と放電容量を同時に向上させることを目的とする．

## ２．実験方法

前処理した純Ti板(純度99.5%)を硝酸系溶液中でアノード酸化を行い, Ti板表面にナノポーラス$TiO_2$-TiN複合皮膜を生成した．続いて，モリブデン酸アンモニウムなどを含む水系電解液を用いてカソード電析を行い, $TiO_2$-TiN複合膜の細孔中に Mo系酸化物を導入し、電析条件による影響を調べた。また、作製した試料の表面状態FE-SEM，化学組成をEDS, XPS, GD-OESにより調べた．さらに，LIB負極材料としての特性評価するために，上述の複合膜を作用極とし，対極にLi金属，有機系電解質を用いてフラットセルで半電池を作製し，サイクリックボルタンメトリー（CV）測定，インピーダンス（EIS）測定および定電流充放電試験を行った．

## ３．結果および考察

Fig.1 a は Ti 板上の $TiO_2$-TiN 膜に Mo 酸化物を電析した複合膜の破断面 FE-SEM 写真である．膜表面付近の部分に膜厚約 0.7μm の緻密層，その下には膜厚約 1μm の多孔質複合体の層が Ti 板上に形成されたことがわかる．また、Fig.1b の GD-OES 測定結果から，表面付近Iの部分は Mo 酸化物であり，その下のIIの部分はTi, Mo, O が同時に検出さらたことから，$TiO_2$-TiN 内部に Mo が導入できたことが推察である. また, XPS 分析では，導入した Mo が $Mo^{4+}$, $Mo^{6+}$の二つの結合状態を有し，$TiO_2$-TiN/$MoO_2$-$MoO_3$ 複合膜を形成できたことが明らかにった．

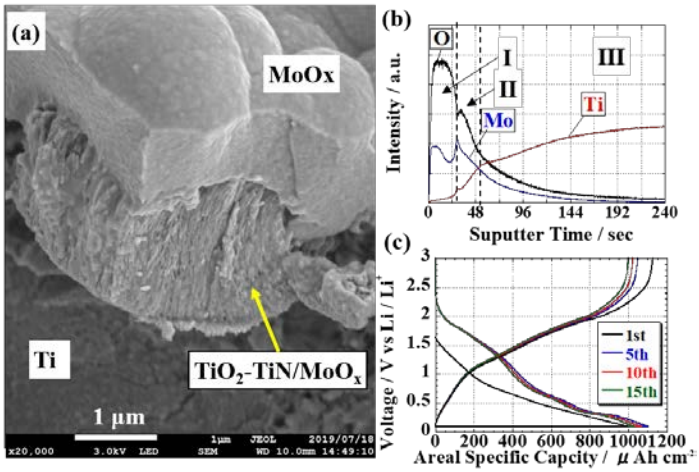



**Fig.1** $TiO_2$-TiN/$MoO_2$-$MoO_3$ 複合膜の(a) FE-SEM 破断面写真; (b) GD-OES 測定結果；(c) 定電流充放電曲線.

Fig.1c には，250℃で 1 時間加熱処理後の $TiO_2$-TiN/$MoO_2$-$MoO_3$ 複合膜を作用極とした定電流充放電試験の結果である．初期での放電容量は約 1127 μA h/cm$^2$ であり，15 サイクル後でも約 1000 μA h/cm$^2$ の高い放電容量を示し，約 90%の容量保持率が得られた。これに対して，Mo 電析前の $TiO_2$-TiN 複合アノード酸化皮膜は、初期の放電容量がわずか約 225 μA h/cm$^2$ であり，15 サイクル後の放電容量は約 127 μAh/cm$^2$ となり, 容量保持率は約 56%であった。すなわち、理論容量の高い Mo 系酸化物を $TiO_2$-TiN 複合皮膜への導入することにより，放電容量を約 900 μAh/cm$^2$ 増加し，サイクル特性も顕著に改善された．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

# セッション8（一般講演）

2020年3月17日(火) 14:15 〜 14:45 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：腐食専門委員会

## [1P11(一般講演)] アルカリ水電解に用いる酸素発生用 Co-Zn合金電極の活性に及ぼす熱処理の影響

○高橋 脩[1]、佐藤 寛之[1]、千葉 賢太郎[1]、橋本 功二[1]、加藤 善大[1] （1. 東北工業大学）

14:15 〜 14:30

## [1P12(一般講演)] 海水電解用酸素発生陽極を用いた新規なイオン交換膜法の検討

○金井 琴乃[1]、柴田 玄太[1]、橋本 功二[1]、加藤 善大[1] （1. 東北工業大学）

14:30 〜 14:45

©公益社団法人 電気化学会

# 1P11

## アルカリ水電解に用いる酸素発生用 Co-Zn 合金電極の活性に及ぼす熱処理の影響

○髙橋　脩，佐藤寛之，千葉賢太郎，橋本功二，加藤善大
（東北工業大学）

Influence of heat treatment on the activity of Co-Zn alloy electrode for oxygen evolution in alkaline solution

Shu Takahashi, Hiroyuki Sato, Kentaro Chiba, Koji Hashimoto and Zenta Kato
(Tohoku Institute of Technology)

### １．目的

私たちは、地球温暖化および化石燃料の枯渇を防ぐために、再生可能エネルギー由来の電力を用いて水を電気分解して水素を製造することを想定している。水素は輸送手段および燃焼施設がないため、火力発電所などから回収した二酸化炭素と反応させてメタンの形で世界に供給するエネルギーシステム実現を目指している。水素製造には、最もエネルギー効率が良いアルカリ水電解を行うことを想定している。

これまでの研究から水素発生に対し反応機構上最高活性を備えた電析 Ni-Fe-Co-C 合金陰極の創製に成功している。電解電圧のさらなる低減のためには、高活性の酸素発生陽極の創製も不可欠である。これまでの研究において、Ni 基板上に形成した Co-Zn 電極がアノード電解による Zn の溶出による表面積の増大および合金化により高い活性および耐久性を示すことが分かっている。なかでも、電解中の Zn の溶出を抑えることが、高活性を維持する鍵となると考えられる。

本研究では、Ni 基板上に Co-Zn 合金めっきをしたのち、種々の温度で熱処理を施して Co-Zn 酸化物を予め形成した電極を作製し、アノード分極曲線を測定して電極活性を調べた。

### ２．実験

Ni 板を 10 mm×10 mm に切り取り、15 cm に切り取った Ni 線をスポット溶接して基板電極とした。これを 80 ℃の硫酸と硝酸中で 30 秒間化学エッチングを施した。Co-Zn めっき浴中(浴組成　0.23M KCl、0.19M $CoCl_2$、1.19M $CoSO_4$、0.49M $H_3BO_3$、0.18M $ZnSO_4$、pH2.0、40℃)にエッチングを施した Ni 電極を浸し、300 $Am^{-2}$ で 10 分間通電して電析した。そののち、200 ℃、400 ℃、600 ℃および 800 ℃で 30 分間熱処理を行った。アノード分極測定を行う前に 4.5M KOH 溶液中に上記電極を浸漬し、6000 $Am^{-2}$ で 72 時間通電させることにより予備電解を行った。そののち、6000 $Am^{-2}$ から低電流側にシフトさせ、十分に安定した電位を調べてアノード分極曲線とした。溶液抵抗は、カレントインタラプタ法により補正した。電解前後の合金中の元素分析は、EPMA を用いて調べた。

### ３．結果および考察

図 1 は Co-Zn 電極を種々の温度で熱処理させたときの酸素発生に対する電流と電位の関係を示している。熱処理温度 200 ℃および 400 ℃においては、熱処理を行わない電極と同様の挙動を示している。これに対して、600 ℃および 800 ℃で熱酸化した電極は、熱処理を行わない電極に比べて 50-100 mV 程度高電位側にシフトしており、電極の活性が低下していることがわかる。

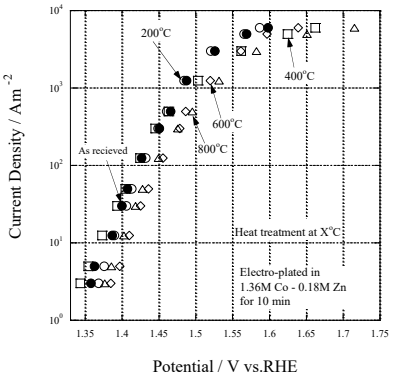



図 1 種々の熱処理温度におけるアノード分極曲線

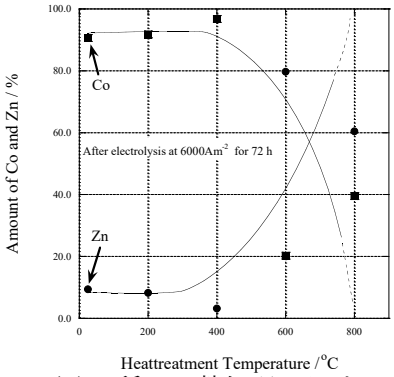



図 2 種々の熱処理における電解後の電極組成

図 2 は、熱処理温度における電解後の Co および Zn の電極組成を示している。なお、熱処理したままの電極組成は Zn の割合が 70-90 at%、Co の割合が 10-30 at%となり、熱処理をしないものとほとんど変わらなかった。電解後の組成は、Zn の溶出により Zn の割合が低下していることがわかる。600 ℃および 800 ℃においては、Zn の溶出に加えて Co の溶出も生じているものと考えられる。

これらのことから、200、400 ℃での熱処理においては、熱処理における活性の向上は見られないものの、熱処理しない電極とほぼ同様の活性を示すことがわかった。600、800 ℃では、Zn の溶出に加えて Co の溶出も生じるため、活性は低くなるものと考えられる。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 1P12

## 海水電解用酸素発生陽極を用いた新規なイオン交換膜法の検討

○金井琴乃，柴田玄太，橋本功二，加藤善大，（東北工業大学）

Ion exchange membrane method using Oxygen evolution anode for seawater electrolysis

Kotono Kanai, Genta Shibata, Koji Hashimoto, and Zenta Kato (Tohoku Institute of Technology)

### １．目的

私たちの研究室では海水を直接電解しても塩素を発生させず酸素のみを生成する酸素発生電極の創製を行っている。これまでの研究から、模擬海水を陽極室に直接送り酸素発生（$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$）により pH を低下させた溶液を陰極室に送り、水素発生（$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$)により中和する方式が同一 pH で電解でき、最もエネルギーロスの少ない送液方法であることがわかっている。この酸素発生陽極の産業への活用として、製塩工程における採かんのイオン交換膜法への適用がある。従来のイオン交換膜法では、陰極室では $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$の反応が起こり、水素ガスおよび $Na^+$の移動により水酸化ナトリウムが生成する。このため、pH の上昇により、溶解度積の小さい水酸化マグネシウムは析出して陰極室の陽イオン交換膜の性能に影響を与える。これを防ぐため、工業的には大量の塩酸を加えることにより中和して析出を防いでいる。

本研究ではイオン交換膜法に用いる不溶性電極の代わりに酸素発生電極を用い、送液方法を検討することにより、イオン交換膜の劣化を防ぎ、さらにエネルギーロスの少ない新規なイオン交換膜を見出すことを目的とする。

### ２．実験

陰極には不溶性$Sn_{1+x}Ir_xO_2$複酸化物電極（Insoluble electrode : IE)、陽極に不溶性$Sn_{1+x}Ir_xO_2$複酸化物電極および$Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x}$複酸化物酸素発生電極（Oxygen evolution anode : OEA）を用いた。陽極室、脱塩室、濃縮室、脱塩室、陰極室と並んだ容積190mlの実証セル中で電解を行った。陽極室および陰極室にはpH測定室を設けた。なお、各室には、溶液を下から送液して上から出す取水口を取り付けた。イオン交換膜はAGCロジティクス株のセレミオンの陽イオン交換膜CSOと陰イオン交換膜ASVを用いた。模擬海水は中性の0.5M NaClを用い、電解電流密度は1000 $Am^{-2}$で固定して電解を行った。なお、送液速度は脱塩室においては7.2 $mLmin^{-1}$、陽極室および陰極室においては18 $mLh^{-1}$、90 $mLh^{-1}$、180 $mLh^{-1}$、1.8 $Lh^{-1}$で送液し、各送液速度における陰極室と陽極室のpHの変化および電解電圧を調べた。

### ３．結果および考察

図 1 は、陽極に不溶性 $Sn_{1+x}Ir_xO_2$ 複酸化物電極および $Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x}$ 複酸化物酸素発生電極を用い、送液速度 180 $mLh^{-1}$ としたさいの陽極室および陰極室の pH と電解時間との関係を示している。陽極に不溶性電極を用いた場合、陽極室から陰極室への送液量を変化させても陰極室の pH を下げることはできない。これは、陽極側で 70%程度の塩素が発生するため陽極室の pH 低下を阻害したためであると考えられる。これに対して、酸素発生電極を用いた場合、塩素の発生を 1%以下に抑えることができるため、陽極室の pH を十分に下げることができるようになる。このため、陰極室の中和が進み、陽極室および陰陽極でほぼ同一の pH 2 程度での電解が可能になる。しかし、酸素発生電極を用いた場合でも送液速度が 18 $mLh^{-1}$ 以下の場合においては中和が進まなかった。なお、いずれの電極を用いても、18 $mLh^{-1}$ で電解をすると pH の変動はほぼ送液しない場合に等しくなり、不溶性電極を使用したさいには約 45 min の電解で陽極室の海水が黄色に変化した。これは、陽極室の海水中の塩素濃度が高まったためであると考えられる。一方、酸素発生陽極を使用した場合、塩素の発生を抑えられていることから、6 h の電解を経ても無色のままで、塩素の刺激臭もほとんど無かった。

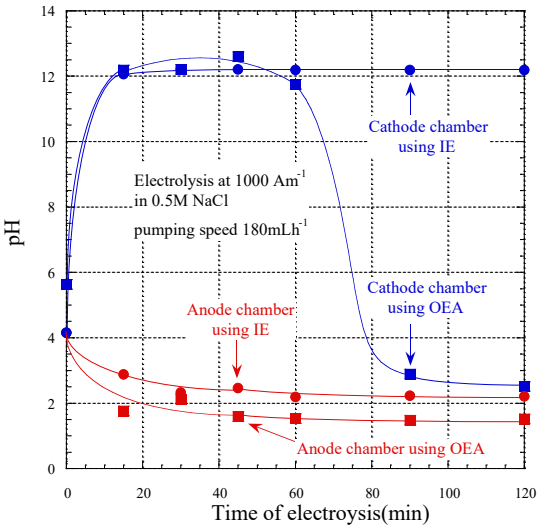



図 1 IE および OEA 電極における陽極室と陰極室の pH および電解時間の関係

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

記念講演

# 【記念講演】第39回加藤記念講演

2020年3月18日(水) 16:20 〜 17:00 授賞式・記念講演会場 (NITech Hall)

## [2AW01(記念講演)] 電気化学と錯体化学の交差点で育んだ配位プログラミングの科学

○西原 寛[1] （1. 東京大学）

16:20 〜 17:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2AW01

## 電気化学と錯体化学の交差点で育んだ配位プログラミングの科学

〇西原　寛（東大院理）

Science of One- and Two-dimensional Materials Observed at the Intersection of Electrochemistry and Coordination Chemistry

Hiroshi Nishihara (Univ. Tokyo)

---

### １．はじめに

大学院で有機金属錯体の合成と反応を研究し、慶応義塾大学の荒牧國次研究室の助教に着任してから腐食抑制剤の研究で電気化学を学んだ。その後、電気化学会で多くの研究者と交流しながら、電気化学と錯体化学の交差点で研究を行ってきた。本講演では、慶応義塾大学(1982−1996)および東京大学(1996−2020)での研究の流れを踏まえて、下記の 3 つのトピックスを中心に配位プログラミングの科学を述べる。

### ２．レドックス分子ワイヤの電子移動

1985 年頃から分子エレクトロニクスに興味を持ち、メタロセン被覆電極の研究をきっかけに導電性高分子やπ共役有機金属高分子の研究を行った。2005 年頃からは界面での逐次錯形成で合成したπ共役レドックス錯体ワイヤの電子移動機構・速度論を電気化学的に解析した。具体的には、金、シリコンなどの基板表面にアンカー配位子、金属イオンとπ共役架橋配位子を逐次的に錯形成することにより、任意の数、金属イオンや架橋配位子の組合せ、形状のレドックス錯体分子鎖が構築する手法を用いて、π共役ビス（テルピリジン）錯体の分子ネットワークを合成し、電気化学的な手法と理論解析によって、分子鎖内レドックス伝導、超長距離電子輸送能、表面ジャンクション効果、末端レドックスユニット効果、分子鎖形状効果など、π 共役レドックス分子ワイヤの電子移動・電子輸送特性を系統的に解析した。これらの結果は、分子回路を構成する各分子ユニットの組合せで電子特性を設計できることを示唆している。

### ３．生体光合成コンポーネント PSI を用いるバイオ共役フォトセンサの開発

1993 年から 3 年間、本多健一先生が領域総括のさきがけ研究 21「光と物質」領域に集ったのがきっかけとなり、2002 年から生物学や電子工学の研究者とともに、ユニークなバイオ共役フォトセンサを開発した。このセンサでは、好熱性シアノバクテリアのフォトシステム I （PSI）が可視光を吸収して励起された電子を PSI 反応中心のレドックス階段の途中から分子ワイヤを通して金ナノ粒子に移動させ、トランジスタで検出する方法を用いる。金ナノ粒子の単電子移動特性を増幅する疎水的環境や電極基板の微少化、レドックスカスケードに組み入れる人工レドックス分子構造のチューニングなどによる高感度化に成功し、室温で少数フォトンを検出できる系の開発に展開している。

### ４．有機・無機複合二次元物質、配位ナノシートの化学と物理

グラフェンやTMDCなどのナノシート状二次元物質は、電子デバイス等への応用が期待されている新材料である。2013年に、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て、多層から単層までの配位ナノシート (Fig. 1) を合成できることを示した。この合成法では、配位子と金属イオンの組合せで多種のナノシートの構築や物性・化学特性のチューニングができる。最初の例、ニッケラジチオレンπナノシートは、レドックス活性かつ金属的電子物性を示し、単層シートは導電性エッジ状態を持つトポロジカル絶縁体となることが理論予測されている。引き続いて、エレクトロクロミック特性、発光特性、電気化学触媒活性などを示す配位ナノシートも開発した。

### ５．おわりに

様々な物質を対象とする電気化学と、様々な構造や性質を対象とする錯体化学は縦糸と横糸の関係にあり、相性が良い。両方のソサイエティでの活動を共にした仲間にに深く感謝する。

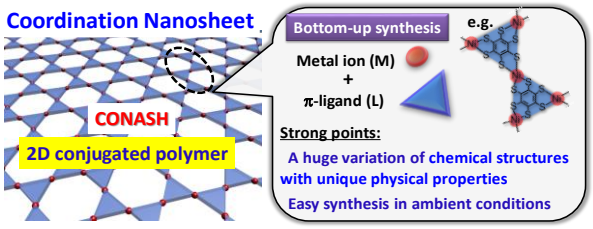



**Fig. 1**. Concept of coordination nanosheet

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

# 【燃料電池の展開ー材料からシステムまで（ AFC、 PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、 PAFC）】

## セッション9（一般講演）

2020年3月18日(水) 09:00 ～ 10:15 A1会場(燃料) (2311)

主催：燃料電池研究会

[2A01(一般講演)] 過酸化水素生成を抑制し水素酸化反応を阻害しない有機物修飾 Pt単結晶電極

○星 永宏[1]、鷹屋 祥平[1]、中村 将志[1] （1. 千葉大学）

09:00 ～ 09:15

[2A02(一般講演)] ヘテロポリ酸を燃料極反応媒体に用いた PEFCの発電特性評価

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

09:15 ～ 09:30

[2A03(一般講演)] PEFCアノードにおける金属酸化物と複合化した Pt触媒の不純物被毒耐性の第一原理計算

○尾澤 伸樹[1]、久保 百司[1] （1. 東北大学）

09:30 ～ 09:45

[2A04(一般講演)] 急速昇温により焼成した固体高分子形燃料電池のアノード用 Pt-Ru/C触媒の性能の評価

○熊谷 寿暉[1]、宇井 幸一[1]、金田 康雄[2]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学大学院、2. 株式会社ジュークス）

09:45 ～ 10:00

[2A05(一般講演)] Pd-Sn/Nano-C複合ナノ材料の創製および DEFC電極触媒としての特性評価

○呉 松竹[1]、高橋 克典[1]、劉 嘉成[1]、日原 岳彦[1]、Fang Shaoli[2]、Wang Yue[2] （1. 名古屋工業大学、2. テキサス大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

# 2A01

## 過酸化水素生成を抑制し水素酸化反応を阻害しない有機物修飾 Pt 単結晶電極

○星　永宏，鷹屋祥平，中村将志（千葉大）

Pt Single Crystal Electrodes Modified with Organic Species That Reduce the Formation of $H_2O_2$ without Preventing Hydrogen Oxidation Reaction

Nagahiro Hoshi, Shohei Takaya and Masashi Nakamura (Chiba Univ.)

### 1．目的

燃料電池のカソードからアノードに透過した $O_2$ が $H_2O_2$ に還元され，高分子膜を劣化させることが自動車会社の共通の問題となっている．この問題を根本的に解決するには，$H_2O_2$ を生成せず水素酸化反応(HOR)を阻害しないアノード用電極触媒の開発が必要である．

Pt 単結晶電極の表面構造規整により，$H_2O_2$ 生成速度が変化することは過去の研究で示されている [1]．また，電極表面を疎水性の有機物で修飾することにより，酸素還元反応(ORR)の活性が大きく変化することも報告されている [2-6]．

この研究では，$H_2O_2$ 生成を抑制し HOR を阻害しない Pt 単結晶電極と有機物の組み合わせを検討する．

### 2．実験

単結晶電極は自作した基本指数面(Pt(111), Pt(100), Pt(110))と Pt(210) = 2(100)-(110)面を用いた．剛体球モデルを Fig. 1 に示す．疎水性の有機物には，ORR 活性の増大に効果がある四級アンモニウムカチオン($THA^+$)[4] とメラミン [5,6] を用いた．

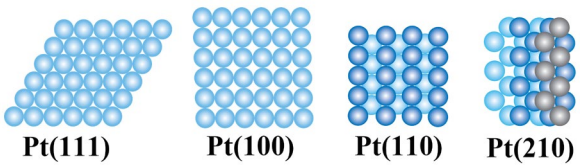



Fig. 1. Hard sphere models of single crystal electrodes examined.

$O_2$ の 2 電子還元($H_2O_2$ 生成)の割合 $x$ と 4 電子還元($H_2O$ 生成)の割合 $y$ は $O_2$ 飽和した 0.1 M $HClO_4$ 中で Levich プロットにより電荷移行数 $n$ を求め，$x + y = 1$, $2x + 4y = n$ の連立方程式を解くことにより算出した．HOR 活性は $H_2$ 飽和した 0.1 M $HClO_4$ 中で交換電流密度 $j_0$ を測定することにより評価した．

### 3．結果および考察

0.1 V(RHE)での 2 電子還元と 4 電子還元の選択率を Fig. 2 にまとめる．裸の単結晶面の 4 電子還元選択率は Pt(111) < Pt(100) ～ Pt(110) < Pt(210)であり，Pt(210)の $H_2O_2$ 選択率が最も低い．$THA^+$は Pt(111)の ORR 活性を 8 倍増大させるが [4]，ほとんどの結晶面で $H_2O_2$ 選択率が上昇し，Pt(110)面でのみ $H_2O_2$ 生成を抑制する．メラミンは Pt(100)面上での $H_2O_2$ 生成を抑制し，Pt(210)面の $H_2O_2$ 選択率を低いまま保持している．

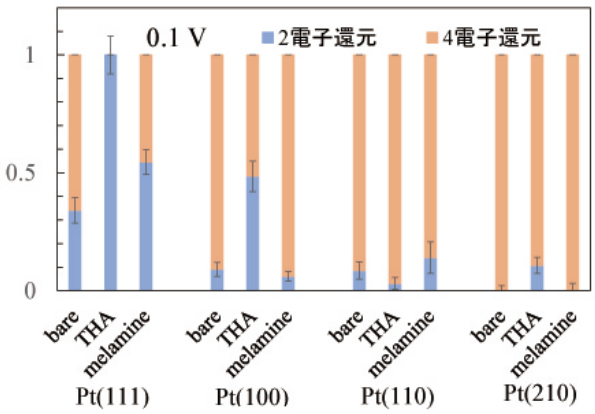



Fig. 2. Structural effects on the ratio of $H_2O_2/H_2O$ formation on bare and organic modified single crystal electrodes of Pt at 0.1 V(RHE).

$H_2O_2$ 生成を抑制しても HOR を阻害しては意味が無いので，疎水性有機物修飾前後の単結晶面上で HOR 活性を測定した．$H_2O_2$ 選択率が低下するメラミン/Pt(100)では $j_0$ は裸よりも低下したが，$THA^+$/Pt(110)では $j_0$ は増加した．$H_2O_2$ 選択率がほぼ 0 のメラミン/Pt(210)でも $j_0$ は裸より増大した．以上のことから，$H_2O_2$ を抑制し HOR を阻害しない現時点での最良の組み合わせは，Pt(210)面とメラミンである．

(1) N. M. Marković, and P. N. Ross Jr. *Surf. Sci. Rep*. **45**, 117 (2002) 117.
(2) K. Miyabayashi, H. Nishihara, and M. Miyake, *Langmuir* **30**, 2936 (2014).
(3) K. Saikawa, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrochem. Commun*. **87**, 5 (2018).
(4) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, and M. Nakamura, *Nat. Commun*., **9,** 4378 (2018).
(5) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, and T. Ioroi, *J. Electrochem. Soc*. **166**, F498 (2019).
(6) N. Wada, M. Nakamura, and N. Hoshi, *Electrocatalysis* accepted for publication.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2A02

## ヘテロポリ酸を燃料極反応媒体に用いた PEFC の発電特性評価

○成瀬晨司，室山広樹，松井敏明，江口浩一（京大院工）

Power Generation Characteristics of PEFCs Using Heteropolyacids as Anode Reaction Mediators

Shinji Naruse, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, and Koichi Eguchi (Kyoto Univ.)

### １．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の Pt 使用量低減を目的として，ヘテロポリ酸(HPA)を燃料極反応媒体に用いた PEFC が報告されている(1)．現在，発電に必要な還元型 HPA の効果的な生成方法が未開発であり，高い出力密度および長時間継続運転が実現できていない．本研究では，酸化型 HPA の効果的な還元方法を確立するために，様々な金属片を酸化型 HPA の還元に使用し，HPA の還元度や PEFC の発電性能を評価・比較した．

### ２．実験

$H_3PW_{12}O_{40}$・$28H_2O$ ($PW_{12}$)，$H_2SO_4$ を超純水に加えて酸化型 $PW_{12}$ 水溶液(0.01 M $PW_{12}$–0.5 M $H_2SO_4$)を調製した．この水溶液について定電流電解(1.00 mA $cm^{-2}$)または金属片(Al, Ni, Fe, Co)添加によって還元処理を施し，還元型 $PW_{12}$ 水溶液を得た．

電解質として Nafion®膜, 燃料極に Carbon black, 空気極に Pt/C を使用した膜–電極接合体を作製した．セルの作動温度は 80 ºC とし，空気極には $O_2$ (Relative humidity: 100%)を供給した．燃料極には，Ar バブリングを行いながら，還元型 $PW_{12}$ 水溶液を送液ポンプにより供給した．この単セルを用いて，電流–電圧(*I–V*)測定および定電流通電試験(5.00 mA $cm^{-2}$)を行った．

### ３．結果および考察

定電流電解および金属片を用いて前処理した還元型 $PW_{12}$ 水溶液を燃料極反応媒体とする PEFC の *I–V* 測定結果を Fig. 1 に示す．Co 片の場合，金属片を添加した中で開回路電圧および電流密度(at 0.2 V)が最も大きかった．*I–V* 曲線の推移を見ると，Fe, Co 片の場合は 0.6 V 付近から *I–V* 曲線の傾きが急になっている．これは，前処理時の溶出 Fe, Co 量の多さに起因すると考えられる(Fe: $8.63\times10^{-3}$ mol, Co: $9.63\times10^{-3}$ mol, Al: $4.82\times10^{-4}$ mol)．このとき，$PW_{12}$ の濃度(0.01 M)に対し，Fe カチオン濃度は 0.10 M，Co カチオン濃度は 0.05 M であるため，Fe, Co 片を用いた際に $PW_{12}$ 水溶液中の金属カチオンが燃料極および Nafion®膜中に多量に存在し，発電に悪影響を及ぼした可能性が考えられる．

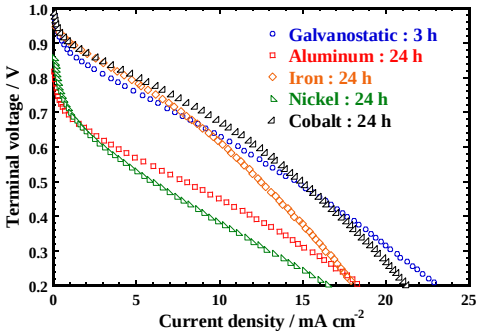



**Fig. 1** *I–V* characteristics of PEFCs using $PW_{12}$ as an anode redox mediator. Operating temperature: 80 ºC, anolyte: 0.01 M $PW_{12}$–0.5 M $H_2SO_4$ solution reduced by various treatments, anode gas: Ar, cathode gas: humidified $O_2$, scanning rate: 5 mV $s^{-1}$, liquid transfer rate: 100 mL $min^{-1}$.

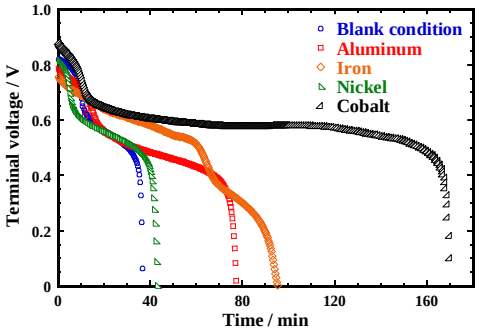



**Fig. 2** Time courses of terminal voltage of PEFCs during galvanostatic operation. Operating temperature: 80 ºC, current density: 5.00 mA $cm^{-2}$, anolyte: 0.01 M $PW_{12}$–0.5 M $H_2SO_4$ solution without/with metal pieces, anode gas: Ar, cathode gas: humidified $O_2$.

定電流電解後の還元型 $PW_{12}$ 水溶液を燃料極に供給し，金属添加・無添加条件で定電流通電(5.00 mA $cm^{-2}$)を実施した時の端子電圧の経時変化を Fig. 2 に示す．無添加条件の場合，還元型 $PW_{12}$ が消費されて端子電圧が低下し，37 min で 0 V になった．Al, Fe, Co 片を添加した場合，無添加条件と比較して約 2 倍以上の時間，通電を実施でき，金属片が燃料種として還元型 $PW_{12}$ の再生に関与していることが示唆された．

(1) 中田真太郎，電気化学会第 82 回大会 3B09.

謝辞　本研究は，JSPS 科研費 18H03852 の助成を受けた．関係各位に深く感謝する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2A03

## PEFC アノードにおける金属酸化物と複合化した Pt 触媒の不純物被毒耐性の第一原理計算

○尾澤伸樹，久保百司（東北大）

First-Principles Study on Impurity Tolerance of Pt/Metal Oxide Composite in PEFC Anode

Nobuki Ozawa and Momoji Kubo (Tohoku Univ.)

### １．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)において，燃料中に含まれる CO，$NH_3$，$H_2S$ といった不純物による被毒が原因で性能が劣化することが問題となっている．そこで，高い不純物被毒耐性を有するアノード触媒が強く要求されている．近年，酸化物と複合化した Pt 触媒が，高い CO 被毒耐性を有することが実験的に明らかにされている[1-2]．ここで，高耐久性を有するアノード触媒材料を理論的に設計するためには，酸化物との複合化が Pt 触媒の不純物被毒耐性に与える影響を解明する必要がある．本研究では，第一原理計算手法を用いて $RuO_2$ と複合化した Pt(111)上における CO の吸着状態および酸化除去反応について検討した．

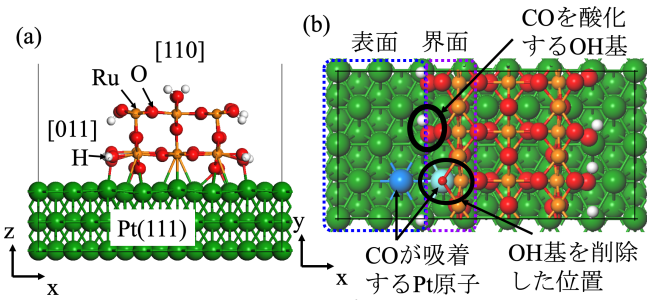



Fig. 1 (a) $RuO_2$/Pt(111) モデルと (b) 還元された $RuO_{2-x}$/Pt(111)モデル

### ２．計算方法

本研究では密度汎関数理論に基づく第一原理計算プログラム DMol[3] を使用した．また，$RuO_2$ と複合化した Pt(111)のモデルとして，$RuO_2$ の(110)面が露出するように Pt(111)上に配置し，構造を最適化した(Fig. 1). また，モデル全体を中性にするため，$RuO_2$ を H 原子で終端した．

### ３．結果および考察

$RuO_2$/Pt(111)上における CO 吸着状態を明らかにするため，Fig. 1a に示す Pt(111)の表面上に CO を配置し，吸着エネルギーを計算した．その結果，吸着エネルギーは 35.96 kcal/mol となり，純 Pt(111)表面上における CO の吸着エネルギー値である 38.05 kcal/mol よりも低い値をとった．これは $RuO_2$ との複合化により CO が吸着しにくくなる実験結果と一致する[1]. また，CO 吸着エネルギーが変化した原因を検討するため，$RuO_2$/Pt(111)上および純 Pt(111)上における Pt 原子の状態密度を解析した結果，それぞれの d-band センター-の値は−7.87 eV および−8.01 eV となった．このように，$RuO_2$ との複合化によって Pt の電子状態が変化し，CO の吸着エネルギーが低下することを明らかにした．また，水素環境で還元された $RuO_2$ と Pt の複合触媒において，低電位で CO が酸化することが実験的に明らかにされている[2]．そこで，Fig. 1a の $RuO_2$/Pt(111)モデルにおいて OH 基を一つ取り除き，界面部分に CO の吸着サイトを有する $RuO_{2-x}$/Pt(111)モデルを作成した(Fig. 1b)．$RuO_{2-x}$/Pt 触媒における CO の酸化除去反応活性を検討するため，水素終端された $RuO_2$ の OH 基によって CO が COOH に酸化される反応経路を解析した．$RuO_2$ と Pt(111)の界面部分に吸着した CO と Pt(111)の表面上に吸着した CO の酸化反応に対する活性化エネルギーはそれぞれ 15.15 kcal/mol および 24.97 kcal/mol となった．この結果は，還元によって生成した界面部分において，Pt 表面上よりも CO がより酸化されやすいことを示す．以上より，$RuO_2$ との複合化による電子状態の変化によって Pt 上に CO が吸着しにくくなり，また還元によって $RuO_2$ と Pt の界面部分に CO が酸化されやすいサイトが生成することを示唆した．

### ４．謝辞

本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援によって実施されたことを記し，ここに感謝の意を表する．

1) T. Saida, et al., Electrochim. Acta **55**, 857–864 (2010).
2) P.Y. Olu, et al., J. Electroanal. Chem. **810**, 109–118 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2A04

## 急速昇温により焼成した固体高分子形燃料電池アノード用の Pt-Ru/C 触媒の性能の評価

○熊谷寿暉[1], 宇井幸一[1], 金田康雄[2], 竹口竜弥[1] (岩手大院理工[1], JUKES[2])

Performance evaluation of Pt-Ru / C catalyst calcined by rapid temperature rise for polymer electrolyte fuel cell anode

Kazuki Kumagai[1], Koichi Ui[1], Yasuo kaneta[2], and Tatsuya Takeguchi[1]
(Graduate school of science and engineering, Iwate University[1], JUKES Inc.[2])

### １．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は低環境負荷および高理論効率の点で注目を浴びている．その中でアノード用触媒に用いられている Pt は，水素酸化反応(HOR)の活性が高いが，燃料ガスである $H_2$ 生成時に含まれる CO により Pt 表面が被毒され，活性が大きく低下するという問題がある．この問題への対策として，Pt と Ru の合金化が挙げられる[1]．これにより CO が OH と反応し，$CO_2$ に酸化脱離することで HOR 活性の低下を抑制することができる．しかし，Pt は高価なので，PEFC の広い普及のためには価格を抑えるために Pt の使用量の削減が求められる．そこで本研究では，異なる金属量で Pt および Ru を高比表面積炭素表面に担持した後，急速な焼成により粒子径を抑えた Pt-Ru/C 触媒を作製し，発電特性に及ぼす影響を評価した．

### ２．実験

エタノール還元法[2]を用い， Pt と Ru を炭素上に異なる金属担持量で担持した．Pt と Ru の物質量比は 1.0 : 1.3 で固定した．担持した Pt と Ru を，$H_2$/Ar 雰囲気下で 880 °C まで 2 分で昇温させ，880 °C に達した後，急速に冷却することで焼成した．調製した触媒を粉末 XRD 測定，透過型電子顕微鏡(TEM)により評価した．カーボンペーパー上に，作製した Pt-Ru/C 触媒および市販 Pt-Ru/C 触媒(Pt: 39 wt.%)を 0.5 $mg_{\text{-Pt alloy}}$，市販 Pt/C 触媒(Pt: 35 wt.%)を 0.5 $mg_{\text{-Pt}}$ ずつ塗布し，それぞれアノード，カソードとした．電解質に Nafion®膜を用いて 135 °C で 20 分プレスし,膜-電極複合体(MEA)を作製した．アノード，カソードに各々燃料ガスとして，$H_2$，$O_2$ を一定の流速で流入し I-V 特性を測定した．また，$H_2$ ガスに CO を混入させることによる電圧の低下を測定することで CO 耐性を評価した．

### ３．結果および考察

作製した触媒を XRD 測定した結果，いずれの担持量においても，67°付近の Pt のピークが高角側へシフトしていた．このことから Pt と Ru が合金化していることが示唆される．XRD 測定の結果からシェラー式を用いて粒子径を求めた結果，約 10 分で 880 °C まで昇温させ焼成した触媒と比較し，粒子径が小さくなっていた．

Fig. 1 にアノードに Pt-Ru/C 触媒を用いた I-V 特性の結果を示す．いずれの担持量においても，0.2 A $cm^{-2}$ においては電圧に大きな差は観測されなかった．このことから，いずれの金属担持量の触媒においても，HOR が円滑に進行していることが示唆される．また，粒子径が小さいことにより，担体である炭素の細孔の閉塞が起こりにくくなるため，CO 酸化反応の進行が阻害されにくくなり，CO 耐性の向上が期待される．

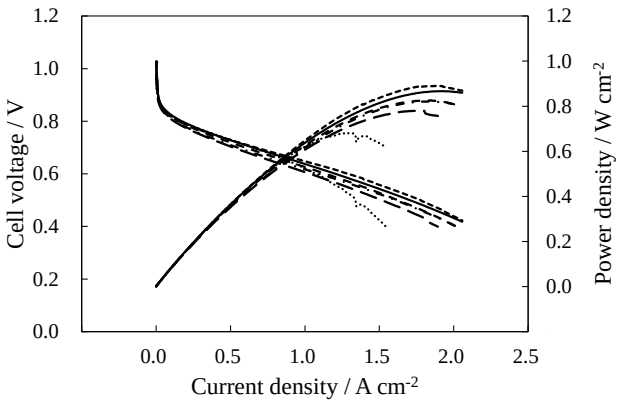



Fig. 1 I-V curves of Pt-Ru/C catalyst.
Pt: 30 wt.% Pt: 50 wt.%
Pt: 40 wt.% Pt: 55 wt.%
Pt: 45 wt.%
Commercial Pt-Ru/C (Pt: 39 wt.%)

**参考文献**

1) M. Watanabe, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 267 (1975).
2) 竹口竜弥 他，第 56 回電池討論会講演要旨集, 1B07 (2015).

**謝辞**

本研究の一部は NEDO の助成を受けて行いました．また，国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)の NIMS 連携拠点推進制度を利用いたしました．関係各位に深く感謝いたします．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

## 2A05

# Pd-Sn/Nano-C 複合ナノ材料の創製および DEFC 電極触媒としての特性評価

○呉 松竹[1],高橋 克典[1],劉 嘉成[1],日原 岳彦[1],Fang Shaoli[2],Wang Yue[2] (1.名古屋工業大学、2.テキサス大学)

Creation of Pd-Sn / Nano-C composite nanomaterials and evaluation of their properties as DEFC electrocatalysts

Song-Zhu Kure-Chu*,[1] Katsunori Takahashi,[1] Jiacheng LIU,[1] Takahiko Hihara,[1] Fang Shaoli[2] and Wang Yue[2] (Nagoya Institute of Technology, [1] Texas University at Dallas[2])

### １．目的

直接型エタノール燃料電池は燃料の貯蔵・運搬が容易で安全なことやエネルギー密度が高いこと，再生可能エネルギーが利用できるという利点があるため注目されている．従来，電極触媒として高価な白金触媒が使用されており，Pt 代替材料の研究が盛んに行われている．著者らは過去の研究において，ナノポーラスアルミナアノード酸化皮膜を担体とし，Pd-Ni ナノ粒子を無電解めっきにより担持させることでナノポーラス Ni-Pd/$Al_2O_3$ 多層膜を創製し，エタノール酸化反応の優れた触媒性能を有すること報告した[1]．また，カーボンナノ材料は，軽量でかつ優れた導電性と熱安定性などを持つため，様々な材料とを複合化させて複合材料として活用することが期待されている．本研究では，カーボンナノ材料を触媒担体とし，無電解めっきを活用して触媒性金属ナノ粒子を担持させてナノ複合材料を創製し，エタノールの酸化特性に対する表面処理条件の影響を調べることを目的とする．

### ２．実験

市販のカーボン繊維(CF, Φ6 μm）を供試材とし、前処理としてアセントンおよび 10 vol% HCl 水溶液で超音波洗浄を行った．その後，$SnCl_2$ 溶液および $PdCl_2$ 溶液中で連続的にめっきすることにより，Sn および Pd のナノ粒子 C 材料表面に担持した。その際に、めっき条件などの変動により Sn と Pd の担持量および Sn と Pd の組成比を制御し，様々の Pd-Sn-$SnO_2$/CF 複合材料を作製した．また、各種複合材料に対して FE-SEM, EDS, XPS, TEM などを調べた．また，1 M NaOH + 1 M EtOH の電解液を用い，Cyclic Voltammetry(CV)およびインピーダンス(EIS)によりエタノール酸化に対する触媒活性を測定し，めっき条件などによる影響を調べた．

### ３．結果および考察

Fig.1A は，カーボン繊維を $SnCl_2$ 溶液と $PdCl_2$ 溶液中で連続処理を行った試料の表面 FE-SEM 像である．CF 全体に 10~50 nm のナノ粒子が担持されていることが分かる．また，EDS 分析の結果から多量の Pd と少量の Sn，および O が検出され，各段階での処理時間により Sn と Pd の担持量および Pd/Sn 比を制御できることがわかった。また，XPS 分析により，Pd は金属状態、Sn は $SnO_2$ と Sn として存在し，C 繊維上に Pd-Sn-$SnO_2$ として担持されたことが判明された．更に TEM 観察から Pd と Sn が合金化していることが明らかとなった．

Fig.1B はエタノール酸化反応に対する Sn めっき時間の影響を CV 測定により評価した結果である．Sn 処理時間が長いほど担持粒子における Sn の比率が増加し，エタノール酸化反応に対して $Pd_{85}Sn_{15}$, $Pd_{80}Sn_{20}$, $Pd_{70}Sn_{30}$ の酸化開始電位は-0.51, -0.508, -0.5 V で順次に低電位側にシフトした．これは Pd-Sn 合金の Sn 比率が高いほどエタノール酸化反応速度が向上すると考える.また，Fig.1C はエタノール酸化反応に対する Pd 処理時間の影響を CV 測定により評価した結果である．エタノール酸化反応に対する $Pd_{60}Sn_{40}$, $Pd_{65}Sn_{35}$, $Pd_{70}Sn_{30}$ の最高電流密度は 27.6, 17.2, 5.9 mA/mg となり，Pd/Sn の比率が高いほどエタノール酸化に対する触媒活性を大幅に向上することがわかった．

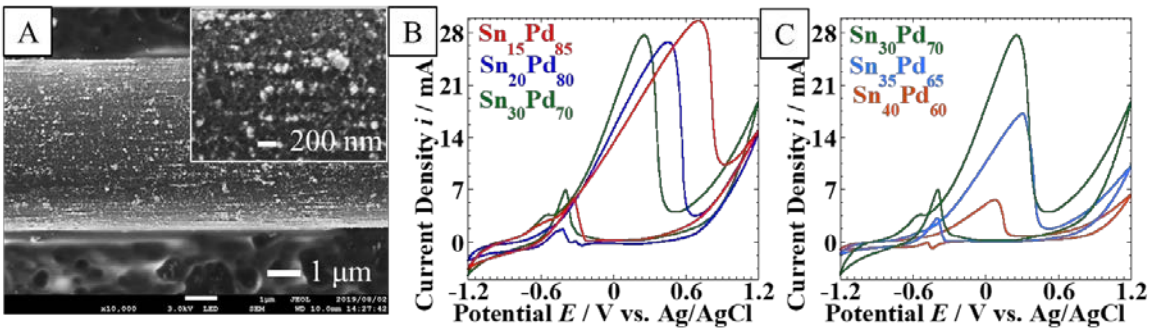



Fig.1 (A) FE-SEM images; (B) and (C) cyclic voltammograms of Pd-Sn-$SnO_2$/CFs composite materials.

1） Katsunori Takahashi, Song-Zhu Kure-Chu, 3rd International Symposium on AST2019 June 2-5, P-13.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

# セッション10（特別講演）

2020年3月18日(水) 10:15 〜 11:00 A1会場(燃料) (2311)

主催：燃料電池研究会

## [2A06(特別講演)] 鉄道総研における燃料電池鉄道車両開発の取組み

○米山 崇[1]、小川 賢一[1]、山本 貴光[1]、柏木 隆行[1]、須藤 貴幸[1] （1. 公益財団法人鉄道総合技術研究所）

10:15 〜 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2A06

## 鉄道総研における燃料電池鉄道車両開発の取組み

〇米山　崇[1]，小川賢一[1]，柏木隆行[1]，山本貴光[1]（鉄道総合技術研究所[1]）

Development of Fuel Cell Train in Railway Technical Research Institute
Takashi Yoneyama,[1] Kenichi Ogawa,[1] Takayuki Kashiwagi,[1]and Takamitsu Yamamoto[1]
(Railway Technical Research Institute[1])

### １．はじめに

鉄道車両は自動車などに比べて二酸化炭素排出量が少ない乗り物であるが、さらなる排出量削減が求められている。鉄道総研は、持続可能なエネルギー社会を見据え省エネルギー化や二酸化炭素排出量削減などの環境負荷低減に貢献する、次世代に相応しい鉄道車両として水素をエネルギー源とした燃料電池鉄道車両の開発に取り組んでいる。本報告では、その開発の概要について報告する。

### ２．鉄道総研での燃料電池鉄道車両開発の経緯

鉄道総研での燃料電池の利用に関する研究開発は、1990 年代に超電導磁気浮上式鉄道の車上電源用としてスタートした。その後、2000 年から在来方式鉄道への応用検討を開始し、2004 年に 30kW 級の燃料電池による鉄道車両の台車駆動試験を実施し（図 1）、2006 年に 100kW 級燃料電池を電源とする試験車両を開発した。2008 年には燃料電池とリチウムイオンバッテリーによるハイブリッド電源構成により、鉄道車両駆動に関する基本的な走行確認を行うことを目的とした試験電車を開発し、所内試験線での走行試験等を実施した。この試験走行を通じて、燃費や効率の測定、燃料電池の劣化や、水素利用の安全性等について確認を行った。

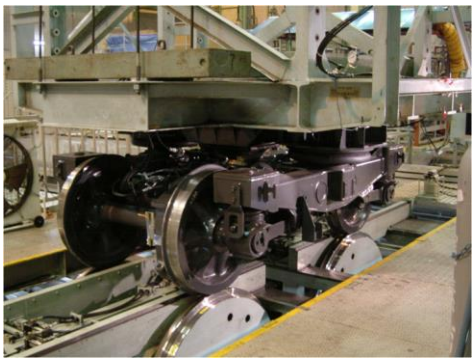


Fig.1 Bogie running test by fuel cell power in 2004

今回、搭載機器の小型化・高性能化により室内空間を確保するとともに、編成出力を 1.5 倍とし、起動加速度を高めた実用に近い試験電車の開発を行い、2019 年に試験車両を完成させ（図 2）、走行試験を開始した。今後は、所内試験線や車両試験台での走行試験により、ハイブリッドシステムの制御方法を改良しエネルギー効率の向上を目指すことや、燃料電池への負担が小さい制御方法などの研究開発を行う予定である。

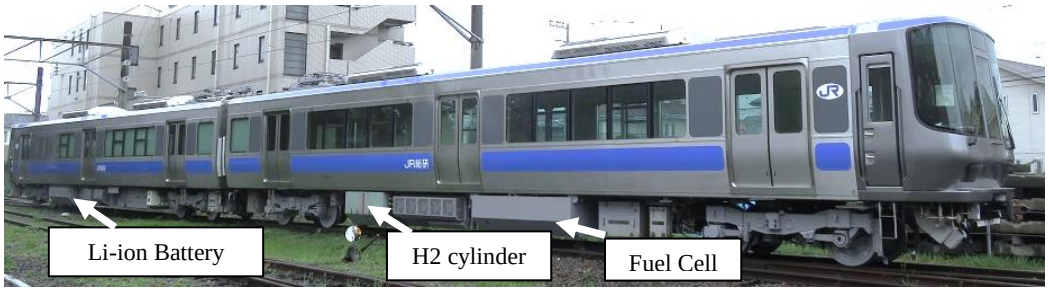



Fig.2　Exterior of the FC test railway vehicle

### ３．おわりに

本報告では鉄道総研における燃料電池鉄道車両の研究開発の経緯について紹介した。一方、海外では欧州のアルストムが供する燃料電池鉄道車両がドイツ国内で商用運転を始めているほか、ジーメンスも開発に取り組んでおり、バラードやハイドロジェニクスなどの燃料電池メーカーが燃料電池の供給を行っている。中国においても燃料電池路面電車の開発が報告されており、今後ますます世界規模で燃料電池鉄道車両の開発が活発化していくと考えられる。これらの状況を踏まえながら、今後も実用化に向けた研究開発を継続するとともに、国内外の燃料電池自動車・鉄道車両開発動向に注視していく。

本研究の一部は、国土交通省の鉄道技術開発費補助金を受けて実施した。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

# セッション11（授賞式）

2020年3月18日(水) 11:00 〜 11:15  A1会場(燃料) (2311)

主催：燃料電池研究会

## [2A-AW1] 授賞式

11:00 〜　11:15

©公益社団法人 電気化学会

11:00 〜 11:15 (2020年3月18日(水) 11:00 〜 11:15 A1会場(燃料))

# [2A-AW1] 授賞式

©公益社団法人 電気化学会

S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

# セッション12（特別講演）

2020年3月18日(水) 11:15 〜 12:00 A1会場(燃料) (2311)

主催：燃料電池研究会

## [2A07(特別講演)] 高性能・高耐久 PEFC用の電極触媒開発

○内田 裕之[1]（1. 山梨大学）

11:15 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2A07

## 高性能・高耐久 PEFC 用の電極触媒開発

○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 Electrocatalysts for High-Performance and Durable PEFCs
Hiroyuki Uchida (Clean Energy Research Center, University of Yamanashi)

### １．目的

燃料電池自動車(FCV)や定置用 FC の広範な普及には、更に高性能で高耐久な固体高分子形燃料電池(PEFC)開発が必須である。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電極触媒には、Pt 質量当たりの活性（質量活性 *MA*）と負荷変動等に対する耐久性が高いことに加え、運転中に発生する不純物に強いことや、電解質を劣化させない機能も求められる。本講演では、我々の最近の研究成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, 2)]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 $HClO_4$ 電解液とチャンネルフロー二重電極法 [1, 2)]を用いた。

### ３．結果および考察

3.1 Pt スキン–PtCo/C のナノ構造とカソード触媒作用

ナノカプセル法で組成と粒径を均一に制御した PtCo/C に数原子層厚さの Pt スキンを制御析出した $Pt_{xAL}$–PtCo/C を合成し、高い *MA* と耐久性の両立に成功した [3)]。この触媒は更に有用な特徴を持つことがわかった。PEFC 運転中に PFSA 電解質が徐々に分解して硫酸イオンが生じ、これが Pt 系触媒に強く吸着して ORR 活性サイトをブロックする。その阻害効果は、最近注目されている PFSA アイオノマーのそれよりもずっと大きく、$H_2O_2$ 生成率も増加する。例えば、50 mM $H_2SO_4$ を含む 0.1 M $HClO_4$ 中, 80℃, 0.85 V での市販 Pt/C の ORR 活性はブランクの 66%まで低下した。他方、$Pt_{xAL}$–PtCo/C は 87%の高い活性を維持し、$H_2O_2$ 発生率は殆ど増加しなかった [4)]。最近の解析により、室温で電位掃引による安定化後に $Pt_{xAL}$–PtCo は完全な不規則構造に相変化することが分かった [5)]。in situ XAFS により、Pt スキンの結晶性は極めて高く、$H_{ad}$ や CO 吸着により Pt-Pt 結合長は殆ど変化せず、Pt-CO の配位数や結合距離が Fitting できないほど CO 吸着が弱められていた [6)]。

3.2 Pt スキン–PtCo/C のアノード触媒作用と $H_2O_2$ 生成の抑制

上記の $Pt_{xAL}$–PtM/C (M = Fe, Co, Ni) 触媒は市販 Pt/C の約 2 倍の HOR 質量活性、改質燃料ガスに含まれる CO に対する高い耐性と耐酸化性も併せ持つことを明らかにした [7)]。最近、この触媒の新機能を見出した。PEFC の電解質膜（PEM）を透過した酸素がアノード触媒上の吸着水素 $H_{ad}$ と反応して $H_2O_2$ が副成する。$H_2O_2$ が $Fe^{2+}$等の不純物と接触し OH ラジカルが発生して PEM を分解する。これを抑制するために $Ce^{3+}$等のラジカル捕捉剤が PEM に添加されている。しかし、運転中のカソード側への移動による捕捉効果の低下と電池出力低下の問題があった。我々は、アノード触媒での $H_2O_2$ 発生速度 $j(H_2O_2)$自体を抑制することが本質的な解決法と考え、まず、HOR 中の $j(H_2O_2)$の測定法を開発した。そして、0 V vs. RHE（単セルの OCV に相当）における $Pt_{xAL}$–PtCo/C の $j(H_2O_2)$が市販 Pt/C の半分以下に抑制されることを明らかにした。これと同等の $j(H_2O_2)$を有する $PtCo/C_{HT}$ 触媒（田中貴金属工業(株)で量合成）をアノードに用いた単セルで加圧 OCV 試験を行い、市販 Pt/C アノードを用いたセルに比べて PEM の寿命が 4 倍以上に向上することを確認できた [8)]。

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, J. M. Song, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8372 (2008).
3) M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, and H. Uchida, *J. Electrochem. Soc*, **163**, F455 (2016): Open Access.
4) H. Nishikawa, H. Yano, J. Inukai, D. A. Tryk, A. Iiyama, and H. Uchida, *Langmuir*, **34**, 13558 (2018).
5) H. Yano, N. Takao, M. Arao, M. Matsumoto, T. Itoh, H. Imai, A. Iiyama, J. Inukai, and H. Uchida, *ACS Appl. Nano Mater*., **2**, 7473 (2019): Open Access.
6) G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, M. Matsumoto, H. Tanida, M. Arao, H. Imai, J. Inukai, A. Iiyama, and H. Uchida, *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 6124 (2017).
7) G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, and H. Uchida, *ACS Catal*., **7**, 267 (2017).
8) G. Shi, D. A. Tryk, T. Iwataki, H. Yano, M. Uchida, A. Iiyama, and H. Uchida, *J. Mater. Chem. A*, DOI: 10.1039/c9ta12023h : Open Access

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

# 【光電気化学とエネルギーの変換】

## セッション7（一般講演）

2020年3月18日(水) 09:30 ～ 10:15 A3会場(光) (2321)

主催：光電気化学研究懇談会

[2C01(一般講演)] 逆型有機薄膜太陽電池のカソードを剥離させることにより得られる可視光誘起高利得光アノード

○長井 圭治[1]、桑原 貴之[3]、アーマド モファド ファイルス[2,1]、辛川 誠[3]、當摩 哲也[3]、中野 正浩[3]、高橋 光信[3] （1. 東京工業大学、2. マレーシア大学ペルリス校、3. 金沢大学）

09:30 ～ 09:45

[2C02(一般講演)] 共有結合性有機構造体の光電気化学反応への応用

○細川 智哉[1]、都司 柾貴[1]、神谷 和秀[1,2]、原田 隆史[2]、中西 周次[1,2] （1. 大阪大学、2. 太陽エネルギー化学研究センター）

09:45 ～ 10:00

[2C03(一般講演)] スピンコート法により作製した $TiO_2$ / $WO_3$ 複合電極の光電気化学特性

○元辻 みのり[1]、松田 泰明[1]、東本 慎也[1] （1. 大阪工業大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

# 2C01

## 逆型有機薄膜太陽電池のカソードを剥離させることにより得られる可視光誘起高利得光アノード

○長井圭治 (nagai.k.ae@m.titech.ac.jp)[1]・桑原貴之[2]・モハド ファイルス アーマド[1,3]・中野正浩[2]・辛川 誠[2]・當摩哲也[2]・高橋光信[2]（東工大[1]，金沢大[2]，マレーシア大ペルリス[3]）

High Gain Visible Light Photoanode Prepared from Active Inverse-type Organic Photovoltaic Cell
Keiji Nagai,[1] Takatuki Kuwabara,[2] Ahmad Mohd Fairus,[1,3] Masahiro Nakano,[2] Makoto Karakawa,[2] Tetsuya Taima,[2] and Kohshin Takahashi[2] (Tokyo Tech.,[1] Kanazawa Univ.,[2] Malaysia Univ. Perlis [3])

### 1．目的

逆型有機薄膜太陽電池は電子捕集側に透明電極がホール捕集側に金属電極が用いられる点が通常の有機薄膜太陽電池と異なる．この構造は通常の場合よりもやや光エネルギー変換効率が落ちるが，光安定性は格段に高く 100 時間の擬似太陽光照射後も 2.3%のエネルギー変換効率が得られている[1]．透明電極上に無機 n 型層を挿入することにより安定性が強化され，製造を大気下で行うことが可能となる．さらに，金沢大学で開発された逆型有機薄膜太陽電池は金電極を機械的に剥離させることが容易であり，この剥離法は劣化機構の検証にも供されている[2]．一方で，有機材料を基盤とする光触媒は，材料の自由度や加工性に優れるといった利点を持つ一方で，安定性や効率に多くの課題があり，これは有機薄膜太陽電池と共通する課題である．この二つ観点から，逆型有機薄膜太陽電池をそのまま母材とした可視光応答光触媒の作成を試み，その特性を明らかにしたのでここに述べる[3]．

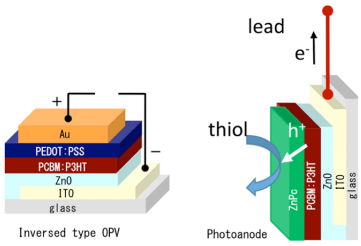



**Fig. 1** The structure of the inversed type organic photovoltaiic device (left) and photoanode prepared from it as removing the hole collecting electrode and covered with co-photocatalyst ZnPc.
©Nagai et al. 2019 CC-BY [3]

### 2．実験

ここでは ZnO を挿入した場合[4]を述べる．太陽電池特性については，擬似太陽光に対する電流電圧曲線として引用文献[3]の電子サポート情報に掲載したように *Jsc*, *Voc*, *FF*, PCE はそれぞれ 9.50 mA/cm$^2$, 0.58 V, 0.61, 3.35 %となった．この電極の金側を力学的に剥離させ，Fig. 1 右のように光電極として用いた．

### 3．結果および考察

Fig. 2 は電子供与体となる 2-mercaptoethanol を含む電解質水溶液中の電流電位曲線である．左は金電極を剥離させ，そのまま電解質に浸した場合であり，光照射（赤）暗時（黒）の違いがあまりなくどちらも電流値が小さい．ここに ZnPc を 8 nm 蒸着法により被覆した場合は右のように暗時（黒）に対して可視光照射で著しく電流値が増大した（赤）．またこの際の電流の立ち上がり電位は銀塩化銀参照電極に対して-0.35 V となった．この電流は 2-mercaptoethanol の酸化によるものであり，単層の ZnPc 電極でも+0.1 V の閾値から光照射なしで起こる．ZnPc は 2-mercaptoethanol の酸化の触媒として働いており，これがない場合は正孔が存在しても酸化反応が起こらないと考えられる．この電極においては電位閾値が特に負側に位置している．当日は，ケルビンプローブ力顕微鏡で求めた表面電位のデータと合わせて考察する．

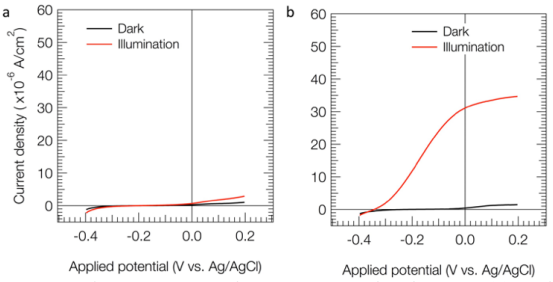



**Fig. 2** Linear sweep voltammograms for the BHJ (a) and ZnPc coated BHJ (b) electrodes. Concentration of thiol, 10 mM (pH = 11); light intensity, 70 mW/cm$^2$ (Fig .S4); scan rate, 0.5 mV/s. ©Nagai et al. 2019 CC-BY [3]

(1) T. Kuwabara, H. Sugiyama, M. Kuzuba, T. Yamaguchi, K. Takahashi, *Org. Electron.*, **11** 1136 (2010).
(2) M. Karakawa, K. Suzuki, T. Kuwabara, et al., *Org. Electr.*, **76**, 105448 (2020).
(3) K. Nagai, T. Kuwabara, M. F. Ahmad, et al., *Chem. Commun.* **55**, 12491 (2019).
(4) T. Kuwabara, K. Yano, K. Takahashi, D. Son, K. Marumoto, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 5274 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2C02

## 共有結合性有機構造体の光電気化学反応への応用

○細川智哉[1]，都司柾貴[1]，神谷和秀[1]，原田隆史[1]，中西周次[1]（大阪大学[1]）

Application of metal doped covalent organic frameworks for the photoelectrochemical reactions
Tomoya Hosokawa,[1] Masaki Tsuji,[1] Kazuhide Kamiya,[1] Takashi Harada,[1] Shuji Nakanishi[1] (Osaka Univ[1] )

### １．目的

環境・エネルギー問題に対する懸念を背景に無尽蔵な太陽エネルギーを用いることができる光―化学エネルギー変換系への期待は益々高まっている．共有結合性有機構造体(COF)は、多孔質の結晶性高分子であり、その構造設計性の高さや、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を有する．さらに、発表者らはこれまで、COF がその細孔内に 3d から 5d までのあらゆる金属種を配位結合を介して単一状態で保持することが可能であり、その金属中心由来の多様な電極触媒活性を発現することを見出してきた[1-2]．これらの特性を考え合わせると、金属担持 COF は光―化学エネルギー変換系の基盤材料になると期待される．本研究では金属担持 COF の光―化学エネルギー変換系への応用を志向して、銅イオン担持 COF での酸素還元をモデル反応系に用い、その光電極触媒特性を光電気化学反応ならびに *in situ* Cu K-edge X-ray absorption near-edge structure(XANES)により評価した．

### ２．実験

COF 薄膜は既報に従って合成した[3]．得られた膜厚 200 nm の薄膜を 5 mM の塩化銅(Ⅱ)水溶液に 12 時間含浸することで Cu-COF 薄膜を得た．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．また XANES スペクトルの変化をアルゴン雰囲気下で 440 nm 以上の可視光を照射し、光を遮断後、空気を導入することによって観察した．

### ３．結果および考察

得られたCu-COF薄膜は800 nmまでの広い領域で可視光吸収を有することを確認している．-0.2 V vs.Ag/AgClの電位を印加し、400～730 nmまでの単色光照射によりCOFの吸収スペクトルに対応した還元光電流が生成し、この光電流は銅を担持することで大幅に増加した．続いて、実際に銅イオンへの光誘起電子移動ならびにそれに続く酸素還元反応の進行を*in situ* XANES測定により追跡した．Figure 1に示す銅のK端のXANESスペクトルより光照射前はCu-COF中の銅イオンは2価の状態で存在していることが確認された．このCu-COFに酸素非存在下で可視光を照射することで吸収端の低エネルギーシフトが観測された(Figure 1左)．これは低価数の銅イオンの生成を示している．続いて、酸素に暴露することにより、銅イオンは可逆的に2価に戻ることが確認された(Figure 1右)．光電気化学および*in situ* XANESの結果はFigure 2に示すように光励起されたCOF中の電子が銅イオンへ移動し、それに続く銅イオン上での酸素還元反応により、消費されたことを示している．

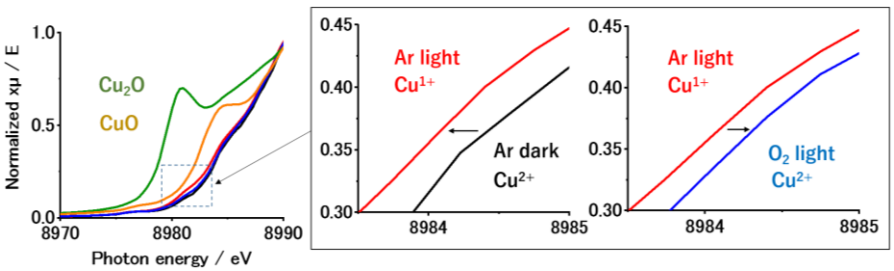



Figure 1 Cu-K-edge XANES spectra for $Cu_2O$(green) and CuO(orange), and Cu-COF under Ar/dark (black line),Ar/light (red line), and O2/light (blue line)

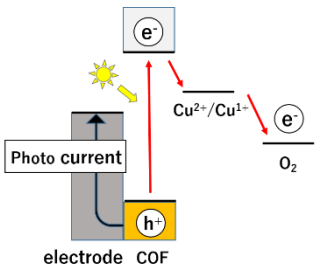



Figure 2 Proposed mechanism of photocathodic current generation

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

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2C03

## スピンコート法により作製した $TiO_2$ / $WO_3$ 複合電極の光電気化学特性

○元辻 みのり[1]，松田 泰明[1]，東本 慎也[1]（大阪工業大[1]）

Photoelectrochemical properties of $TiO_2$ / $WO_3$ composite electrode prepared by spin coating method

Minori Mototsuji,[1] Yasuaki Matsuda,[1] and Shinya Higasimoto[1] (OIT.[1] )

### １．目的

光触媒反応とインターカレーション反応を組み合わせた反応として光インターカレーション反応がある．この光インターカレーション反応は，$TiO_2$ / $WO_3$ 複合電極などでその挙動が検討されている[1]．光インターカレーション反応の効率的な進行には，光照射により $TiO_2$ 上に生成したホールと電子の再結合を抑え，電子を $WO_3$ へ効率的に移動させる必要があるため，電極作製条件の最適化が必要である．本研究では，薄膜電極の作製が容易なスピンコート法で，活物質の塗工回数や種々の条件を変化させて $TiO_2$ / $WO_3$ 複合電極を作製し，その光電気化学特性について評価を行った．

### ２．実験

電極に用いる $TiO_2$ / $WO_3$ 複合粉末の合成は，液相を介して合成した．$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$･$5H_2O$ 粉末 1.3 g を 28 % アンモニア水溶液 20 mL に溶解させた後，光触媒である $TiO_2$（P-25）粉末 1.71 g と $TiO_2$（ST-01）粉末 0.091 g を加え､200 ºC で 30 min. 加熱撹拌した.この溶液をビーカーからアルミナルツボに移し，電気炉で 400 ºC, 1 h 焼成した後、得られた試料を乳鉢と乳棒で粉砕した. $TiO_2$ と $WO_3$ は、重量比 6 : 4 とした．電極は、$TiO_2$ / $WO_3$ 複合粉末 1.0 g をポリエチレングリコール 0.1 g 、トリトン X - 405 0.133 mL、アセチルアセトン 0.167 mL，pH 3 に調整した硝酸水溶液 1.0 mL 中で混合してペースト状にした．これをフッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス上に面積 1 $cm^2$ となるように塗布し，2200 rpm で 2 min. スピンコートした後，400 ºC, 1 h 焼成して電極を作製した．この作業を繰り返し 4 回まで塗工回数を増やした．相同定は，粉末 X 線回折測定で行った。光電気化学測定では、作製した電極、対極に Pt 電極、参照電極に Ag / AgCl 電極、電解液に 0.1 M となるよう $LiClO_4$ をメタノールに溶解させた溶液を用いて評価を行った．光源からの距離は 5 cm とした．

### ３．結果および考察

図 1 に合成した $TiO_2$ / $WO_3$ の粉末 X 線回折図形を示す．回折図形には，$TiO_2$ と $WO_3$ に帰属される反射が観測され，目的物質の生成が確認された．塗工回数を変化させて作製した電極の X 線回折図形では，$TiO_2$ / $WO_3$ の粉末量の増加に伴い，$TiO_2$ と $WO_3$ のピーク強度が増加し，FTO ガラスのピークが減少した．図 2 に塗工回数を変えて作製した $TiO_2$ / $WO_3$ 複合電極の光充放電曲線を示す．作製した全ての $TiO_2$ / $WO_3$ 複合電極は，光照射後に-0.02 V(vs.Ag / AgCl)への電極電位の変化が確認された．塗工回数 1 回の電極は、光照射後に自己放電による電位の低下が顕著だったが，塗工回数 3 回の電極は，光照射停止後も -0.02 V の電位を維持した．電極の膜圧の増加に伴い，電解液中の溶存酸素による自己放電が抑えられ電位を維持したと考えられる．放電時の容量は，活物質量の増加に伴い増加し，$WO_3$ 重量あたりの容量は，塗工回数 3 回の電極が最大となり，その放電容量は 11 C $g^{-1}$ となった．作製した $TiO_2$ / $WO_3$ 複合電極の光電気化学特性の詳細を当日報告する．

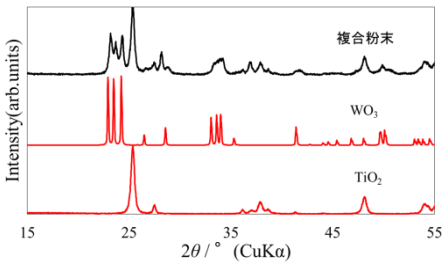



Fig. 1. X diffraction pattern of $TiO_2$ / $WO_3$ composite powder with a weight ratio of 6: 4.

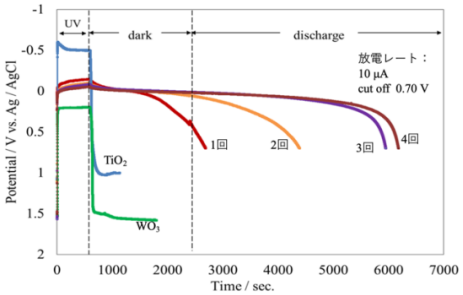



Fig. 2. Photoelectrochemical measurement of $TiO_2$ / $WO_3$ composite electrode.

(1) S. Higashimoto, et al., *Catalysis Letters*, **101**, 49-51(2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

# セッション8（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 10:15 ～ 11:00 A3会場(光) (2321)

主催：光電気化学研究懇談会

## [2C04(一般講演)] 電解オゾン水処理と紫外線照射による低環境負荷な繊維の処理法

○落合 剛[1,2]、石川 洋輔[3]、名倉 俊成[3]、木村 悟隆[4] （1. (地独)神奈川県立産業技術総合研究所、2. 東京理科大学、3. 日清紡テキスタイル(株)、4. 長岡技術科学大学院）

10:15 ～ 10:30

## [2C05(一般講演)] カーボン担体による水中における電気化学的 $CO_2$還元性能の向上

○佐藤 俊介[1]、斉田 謙一郎[2]、関澤 佳太[1]、前田 理[2]、森川 健志[1] （1. 豊田中央研究所、2. 北海道大学）

10:30 ～ 10:45

## [2C06(学生講演)] $CO_2$還元反応における助触媒担持 $TiO_2$の反応生成物選択性

○落合 弘也[1]、郡司 貴雄[1]、松本 太[1] （1. 神奈川大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2C04

## 電解オゾン水処理と紫外線照射による低環境負荷な繊維の処理法

○落合　剛[1,2]，石川洋輔[3]，名倉俊成[3]，木村悟隆[4]
（KISTEC[1]，東京理科大[2]，日清紡テキスタイル[3]，長岡技科大院[4]）

Environmentally Friendly Treatment of Textile Using Electrochemically Generated Ozone-water with UV Irradiation

Tsuyoshi Ochiai,[1,2] Yosuke Ishikawa,[3] Toshinari Nagura,[3] Noritaka Kimura[4]
(KISTEC,[1] Tokyo Univ. Sci.,[2] Nisshinbo Textile Inc.,[3] Nagaoka Univ. Technol.[4])

### １．目的

繊維製品の製造工程では，天然物由来の着色成分等を除去するため，界面活性剤や漂白剤，熱処理などが用いられている．講演者らは，より環境残留性やエネルギーコストの低い処理方法として，電解により生成させたオゾン水処理と紫外線照射とを組み合わせた促進酸化法(AOT)を検討した．オゾンを使用して繊維を漂白する手法は，これまでも報告してきたが，漂白後にアイロンで 1 分加熱すると，薄い茶色に変化してしまう現象(色戻り)が問題となっていた．本研究では，その色戻りの原因および対策についても検討した．

### ２．実験

Fig. 1 に示す通り，未処理の綿布に，電解オゾン水生成装置で調製したオゾン水をかけ流しながら，スポット UV 照射器で紫外線を照射した．オゾン水濃度と流量はそれぞれ 1.0 ppm，1.5 L/min，紫外線強度は 170 mW/cm$^2$ (@310-380 nm) とした．所定時間ごとに綿布の反射スペクトルを測定し，漂白効果を確認した．漂白後，アイロンと同等の温度(200℃) に設定したホットプレートで 1 分加熱し，色戻り現象を確認した．このとき，0.5 wt%ロンガリット水溶液 (pH4，100℃) 中で 1 時間処理した場合と比較し，色戻りの原因および対策について考察した．

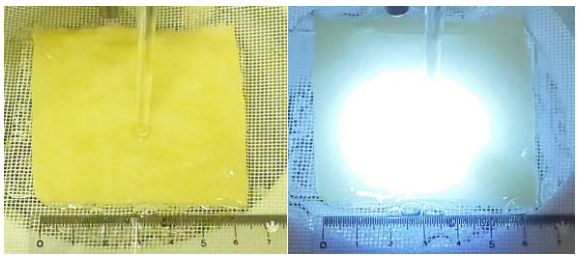


Fig.1. Cotton bleaching by Ozone-water treatment (left) and Ozone-water with UV irradiation (AOT, right).

### ３．結果および考察

Fig. 2 左に示す通り，1 時間のオゾン水処理とスポット UV 照射によって，従来の薬剤を用いる漂白法とほぼ同じ反射スペクトルと外観になった．また，精練前の綿布はろう分などの夾雑物によって高撥水性であるにもかかわらず，AOT 後の綿布は親水性を示し，かつ漂白されていた．この綿布は，200℃に設定したホットプレート上で 1 分加熱すると，薄い茶色に色戻りしてしまったが(Fig. 2 右，green line)，漂白後にロンガリット水溶液で処理しておくと，色戻りを防げることが分かった(Fig. 2 右，red line)．すなわち，従来法より環境負荷の少ない方法に代替できる可能性が示唆された．詳細は，講演にて報告する．

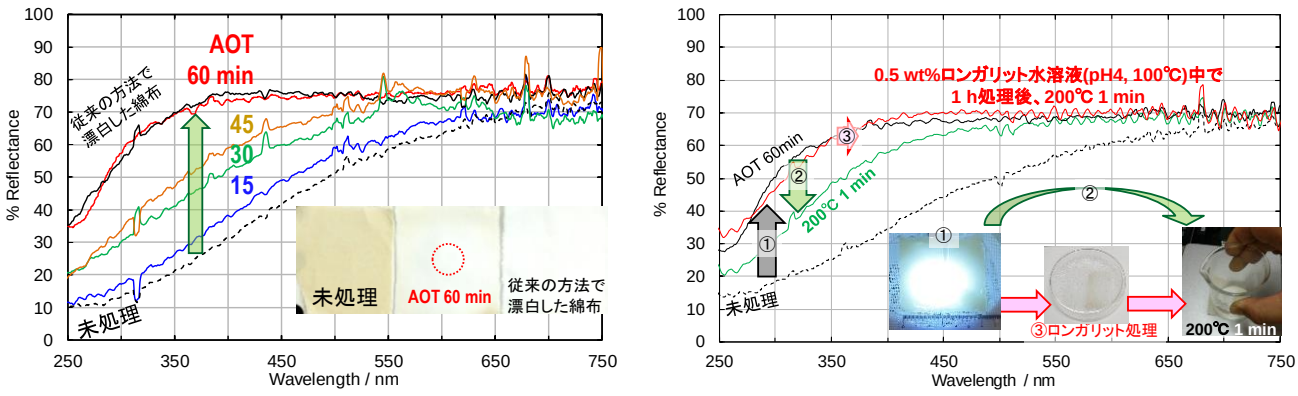



Fig. 2. Reflection spectra and photographs of cotton fabrics. (left) Comparison of AOT and conventional chemical bleaching. (right) Effects of rongalite-reduction for preventing of color-reversion by heating.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2C05

## カーボン担体による水中における電気化学的 $CO_2$ 還元性能の向上

○佐藤　俊介[1]・斉田 謙一郎[2]・関澤　佳太[1]・前田　理[2]・森川　健志[1]（豊田中研[1]・北大院理[2]）

Improvement of electrocatalytic CO2 reduction in water using carbon material support
Shunsuke Sato[1], Kenichiro Saita[2], Keita Sekizawa[1], Satoshi Maeda[2], Takeshi Morikawa[1] ([1]Toyota Central R&D Labs.,Inc, [2]Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University）

### １．目的

太陽光と水を用いて $CO_2$ を還元する研究は、$CO_2$ の再資源化および $CO_2$ 排出問題の解決にむけて重要である。我々は、半導体と錯体を組み合わせた半導体-錯体ハイブリッド $CO_2$ 還元光触媒と水を酸化できる半導体光触媒を組み合わせることで、水を電子源とした選択的な $CO_2$ 光還元反応に成功している[1-3]。更なる性能向上には、半導体と錯体触媒それぞれ性能向上が不可欠であるが、水中において $CO_2$ を還元できる錯体触媒の研究報告は少ない。そのため、水中で駆動する新たな $CO_2$ 還元触媒の開発は、この技術領域における１つの重要な柱である。しかし、水中での駆動において $CO_2$ 還元反応の高い選択性を発現させる触媒を開発することは容易ではない。そこで、触媒周辺の反応環境に着目した。すなわち、触媒の担体にカーボン材料を用い、純粋な水溶液中とは異なる反応環境を触媒に提供し、$CO_2$ 還元性能の向上を目指した。

### ２．実験

カーボンの効果を際立たせるため、$CO_2$ との反応性を落とした新たな Mn 錯体触媒を合成した。この触媒は、還元能力が低いため、通常の条件では $CO_2$ 還元触媒として駆動しないことを確認した。
次に、合成した Mn 錯体を塗布したカーボンナノチューブ修飾カーボンペーパー電極を作用電極とし、参照電極に Ag/AgCl、対電極に白金を用いた 3 電極方式で、バイアスをかけながら水中で $CO_2$ 還元反応を行った。得られた生成物は、気相はガスクロマトグラフ、液相はイオンクロマトグラフィーを用いて、分析を行った。

### ３．結果および考察

-0.39 V(vs RHE)のバイアスを印加し、電解質を含む水溶液中で開発した Mn 錯体触媒を用いて $CO_2$ 還元反応を行った。その結果、24 時間安定に CO が生成することを確認した(図 1)。そのファラデー効率は約 81%であった。他の生成物は $H_2$ であり、効率 17 %程度であった。従来の Mn 錯体による電気化学的な $CO_2$ 還元反応は、有機溶媒中かつ遮光条件で約 700mV の過電圧が必要であったが[4]、今回開発した Mn 錯体触媒は、水中でも低過電圧(100mV 以下)で動作し、遮光条件が必要無い事が特徴である[5]。この触媒性能は、カーボンの疎水性、電解質および電極の構成に強く依存しており、どれか一つでも条件を満たさないと水素発生がメインに進行することがわかった。発表では、DFT 計算の結果と組み合わせて、カーボン担体を用いることで触媒性能が向上する理由について述べる。

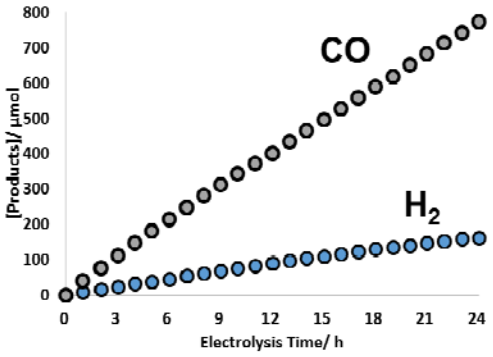



図 1. Mn 錯体触媒による水溶液中 $CO_2$ 電解反応 (電極面積約 $1cm^2$)

[参考文献]
(1) S. Sato et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010,** *49,* 5101.
(2) S. Sato et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** *133,* 15240.
(3) T. Arai et al. *Energy Environ. Sci.,* **2015,** *8,* 1998.
(4) M. Bourrez, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011,** *50,* 9903.
(5) S. Sato et al., *ACS Catal.* **2018,** *8,* 4452.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2C06

## $CO_2$ 還元反応における助触媒担持 $TiO_2$ の反応生成物選択性

○落合　弘也[1]，郡司　貴雄[1]，松本　太[1]（神奈川大[1]）

Photocatalytic Selectivity over co-catalyst Supported $TiO_2$ towards $CO_2$ Reduction Reaction.
Hiroya Ochiai[1], Takao Gunji[1], and Futoshi Matsumoto[1] (Kanagawa Univ.[1])

### １．目的

温室効果ガスの一因である $CO_2$ は光触媒を利用することによって、有用資源へと還元することができる。しかし、光触媒のみを使用した場合、光照射によって生じたホールと価電子帯が再結合をしてしまい効率的に反応が進行しないといった問題が残っている。この問題を改善するために、金属の助触媒を光触媒上に析出させることによって再結合を抑制する手法がある。本研究では、数種類の助触媒を $TiO_2$ に担持させ $CO_2$ 還元反応を行い、助触媒種と反応生成物の相関性と選択性の検討を行った。

### ２．実験

種々の助触媒(Cu, Pd, Ag)ナノ粒子担持光触媒の合成はエチレングリコールを還元剤と溶媒として使用し、マイクロ波ポリオール法で合成した。また、Sn ナノ粒子担持光触媒の合成は 2 種類の手法を用いた。どちらも $LiEt_3BH$ を還元剤、THF を溶媒、Ar 雰囲気下で行った。Sn の前駆体を還元する際に $TiO_2$ への担持を同時に行ったものを 1 段階、前駆体だけ還元させ後に $TiO_2$ へ担持させたものを 2 段階合成法とした。また、合成して得た懸濁液をメタノールで 2 回洗浄し、一晩真空下で乾燥させた。得られた粉末触媒を Ar 雰囲気下、100 °C でアニール処理を施した。光触媒反応は石英窓を有したセル内に触媒を水溶液中に分散させ $CO_2$ を 30 min バブリングを行った。その後、Xe ランプにて光照射を行い 4 h での生成物の経時変化を観察した。生成ガスはガスクロマトグラフィー(GC)、反応後の水溶液は液体クロマトグラフィー(LC)で解析を行った。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に Sn ナノ粒子担持光触媒を用いて反応を行った際の各炭化水素の生成量を経時変化で示す。生成した炭化水素は $CH_4$、$C_2H_4$、$C_2H_6$、$C_3H_8$ の 4 種類であった。$CH_4$ と $C_3H_8$ は合成法による活性の違いはほとんど見られなかったが、$C_2H_4$ と $C_2H_6$ では 1 段階で合成を行った方(a)が 2 段階で合成を行った方(b)より活性が高くなった。Fig. 2 に上記の光触媒反応により生成した CO と $HCOO^-$ の生成量を示した。CO においては 4 h の時点で 1 段階合成のほうが 2 段階よりも 2 倍近くの生成量を示した。一方で $HCOO^-$ においては 2 段階合成のほうが 5 倍以上の生成量を示した。これらのことから、Sn ナノ粒子担持光触媒では合成法によって生成物の生成量に違いが生まれ、選択性があることが分かった。

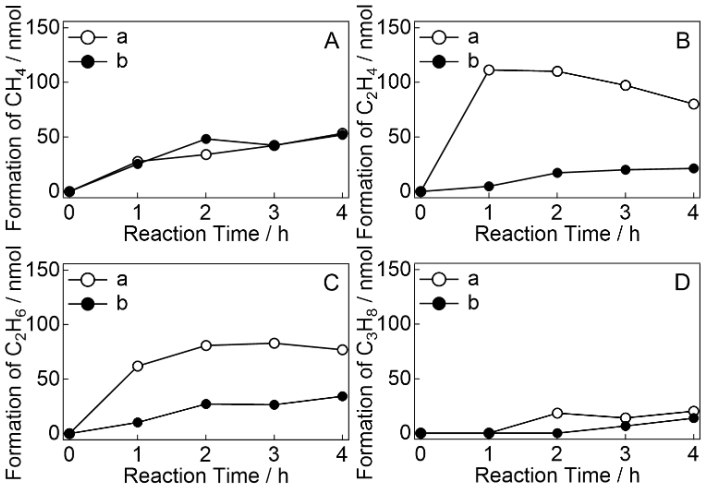



**Fig. 2** 各合成法(a)1 段階, (b)2 段階の Sn ナノ粒子担持光触媒により生成した各炭化水素 (A)$CH_4$, (B)$C_2H_4$, (C)$C_2H_6$, (D)$C_3H_8$ の生成量

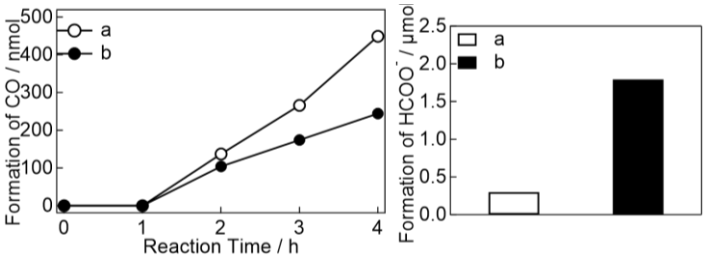



**Fig. 1** 各合成法(a)1 段階, (b)2 段階の Sn ナノ粒子担持光触媒により生成した CO と $HCOO^-$ の生成量

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

## セッション9（受賞講演）

2020年3月18日(水) 11:00 〜 11:30 A3会場(光) (2321)

主催：光電気化学研究懇談会

### [2C07(受賞講演)] 半導体および金属錯体光触媒を組み合わせた光電気化学系の開発

○熊谷 啓[1] （1. 東北大学）

11:00 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2C07

# 半導体および金属錯体光触媒を組み合わせた光電気化学系の開発

○熊谷　啓（東北大学）

Development of photoelectrochemical systems using semiconductor and metal complex photocatalysts

Hiromu Kumagai (Tohoku Univ.)

## １．目的

半導体および金属錯体からなる光触媒は，その特異な光増感能あるいは触媒能によって，吸収した光のエネルギーを利用した速度論的に困難な反応を進行させうる．更に，系の設計により電子移動の方向を適切に制御することで，通常熱力学的に困難な化学反応を実現しうる魅力的な研究対象である．本研究では，それぞれの光触媒の特性を活かした反応系の構築を目指し，これらを複合化し光電気化学系に落とし込むことによる電子移動・反応性の制御と，それによるエネルギー蓄積型の $CO_2$ 還元反応の実現を目指した．

## ２．実験

金属錯体光触媒を用いた光カソードは，NiO または $CuGaO_2$ 半導体単体電極上に，メチルホスホン酸基を用いた吸着，あるいはビニル基の電気化学的な還元重合により Ru(II)-Re(I)あるいは Ru(II)-Ru'(II)多核錯体を固定・複合化することで作製した．光電気化学反応は $CO_2$ 飽和下の 50 mM $NaHCO_3$ 水溶液中(pH6.6)で行い，三極式セルの反応では参照極に Ag/AgCl(飽和 KCl)電極，対極に Pt 線を用いた．二極式セルの反応では，対極に水の酸化を駆動する $BiVO_4$ 半導体光アノードを用いた．光源として 300 W Xe ランプを用い，生成物の定量はガスクロマトグラフィー，キャピラリー電気泳動，酸素センサーなどを用いた．

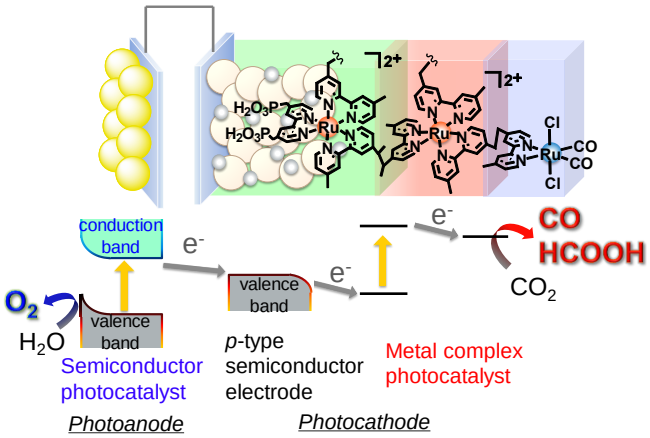



Fig.1. Schematic of $CO_2$ reduction with water oxidation by hybrid photoelectrochemical cell comprising a molecular photocathode and a semiconductor photoanode.

## ３．結果および考察

金属錯体光触媒は $CO_2$ の光還元反応に高い量子収率と選択性を示すが，光酸化力の不足から水を電子源としたエネルギー蓄積型の反応を進行させることができない[1]．これに対し，p 型半導体担体電極上に金属錯体光触媒を複合化することで光カソードとし，電極からの電子供給による光電気化学反応への適用を試みた．複合化された可視光照射下において光還元電流が観測され，光応答の波長依存性と光応答開始電位から，半導体電極の価電子帯から電極上の光励起した Ru(II)光増感錯体への電子注入に因ることが示された[2]．この光カソードは定電位・可視光照射下において触媒的に $CO_2$ 還元生成物である CO や HCOOH を生成した．また，配位子に導入したビニル基を用いて金属錯体を電気化学的に重合し作製した光カソードは優れた活性と安定性を示し[3]，Ru(II)-Ru'(II)多核錯体を用いた場合 24 h 以上安定に反応を駆動した．半導体担体の界面構造も電子移動の制御に重要な要素であり，Ag ナノ粒子の担持が活性の向上をもたらすことを見出した．

これらの知見を基に，開発した光カソードと $BiVO_4$ 半導体触媒を用いた光アノードとを組み合わせることで複合型光電気化学セルを構築した(Fig.1)．両電極に可視光を照射することで，両極間に電気的あるいは化学的なバイアスをかけることなく，水を電子源とした $CO_2$ 還元反応が 82%の高い選択性で進行した．従って，半導体光触媒（光アノード）において水の酸化により獲得した電子を，外部回路を通じて金属錯体光触媒（光カソード）に供給し $CO_2$ 還元反応を駆動する 2 段階励起系の構築が示された．この際の副生する $H_2$ を含めた全生成物での光エネルギー変換効率は $4.2\times10^{-2}$%であった．このように，金属錯体光触媒と半導体光触媒とを光電気化学系を用いて複合化することでそれぞれの光触媒能を繋ぎ，これまでに実現されていなかったエネルギー蓄積型の反応を達成した．

(1) Y. Yamazaki, H. Takeda and O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C* **25**, 106 (2015).
(2) G. Sahara, H. Kumagai, K. Maeda, N. Kaeffer, V. Artero, M. Higashi, R. Abe and O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14152 (2016).; H. Kumagai, G. Sahara, K. Maeda, M. Higashi, R. Abe and O. Ishitani, *Chem. Sci.* **8**, 4242 (2017).
(3) R. Kamata, H. Kumagai, Y. Yamazaki, G. Sahara and O. Ishitani, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 5632 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

# 【電解技術の新展開】

## セッション1（一般講演）

2020年3月18日(水) 09:00 ～ 09:15 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

主催：電解科学技術委員会

### [2D01(一般講演)] カーボンナノチューブを素材とした PGMフリー高性能電池触媒のデザイン

○中嶋 直敏[1]、西田 仁[1]、松田 潤子[1] （1. 九州大学）

09:00 ～ 09:15

©公益社団法人 電気化学会

# 2D01

## カーボンナノチューブを素材としたPGMフリー高性能電池触媒のデザイン

西田　仁[1]，松田潤子[2]，○中嶋 直敏[1]
（九大 I2CNER[1]，九大水素エネルギー国際研究センター[2]）

Synthesis of a Nanocarbon-based non-precious metal electrocatalyst with high performance

Jin Nishida,[1] Junko Matsuda,[2] and Naotoshi Nakashima[1] (Kyushu Univ.)

### １．目的

燃料電池や水分解触媒等触媒として Pt や Ir が利用されているが、これらの貴金属は高価であり、埋蔵量も限られている。従って、これらを使わない電池触媒開発に大きな期待が寄せられている[1-2]。我々は、タロシアニン鉄(II)/CNT 触媒[3、4]、並びに CNT/Ni-Co 型スピネル酸化物触媒[5]に関する研究を報告してきた。また近年、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。これらを踏まえ、本研究では、安価な Ni, 鉄を素材としたカーボンナノチューブ(CNT)/Ni-Fe 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

**ここでは、**CNT/Ni-Fe 逆スピネル酸化物触媒、並びに、CNT/PBI/Ni-Fe-LDH を合成した。CNT/Ni-Co 型スピネル酸化物触媒[5]と類似の方法で合成した。

### ３．結果および考察

CNT/Ni-Fe 酸化物触媒は、高分解電子顕微鏡観察より、粒径が数 nm の金属酸化物 CNT 上に固定されていることが確認された。また、CNT/PBI/Ni-Fe-LDH では、Ni-Fe LDH シートと CNT ハイブリッド構造が観察された。

合成した CNT/Ni-Fe 逆スピネル酸化物触媒、および CNT/PBI/Ni-Fe-LDH の電気化学触媒活性を評価するため、OER、ORR 測定を行った。CNT/Ni-Fe 逆スピネル酸化物触媒の OER は、10mA/cm$^{-2}$ での電位が 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 $IrO_2$/C の 1.53V とも同程度であった。一方、CNT/PBI/Ni-Fe-LDH 触媒の OER は、1.49V @10mA/cm$^{-2}$ と非常に高い性能を示した。しかしながら、これらの触媒の ORR 性能は Pt/C に比べて低く、ドーピング等による高性能化が必要である。

### 文献

(1) N. Nakashima (Editor), “Nanocarbons for Energy Conversion-Supramolecular Approach”, Springer, **2018**, pp. 1-564.
(2) J. Yang, P. Ganesan, A. Ishihara, N. Nakashima, “Carbon Nanotube-based Non-precious Metal Electrode Catalysts for Fuel Cells, Water Splitting and Zinc-air Batteries”, *ChemCatChem* (invited review), **2019**, *11*, 5929-5944.
(3) J. Yang, J. Tao, T. Isomura, H. Yanagi, I. Moriguchi, N. Nakashima, *Carbon*, **2019**, *145*, 565-571.
(4) J. Yang, F. Toshimitsu, T. Fujigaya, N. Nakashima, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 1184-1191
(5) J. Yang, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Sci. Rep.*, **2017**, *7*, art.no.45384.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

# セッション2（学生講演）

2020年3月18日(水) 09:15 ～ 10:30 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

主催：電解科学技術委員会

## [2D02(学生講演)] 電解二酸化マンガンの酸素還元活性に及ぼす粒径および熱処理の影響

○上田 祐司[1]、小林 大介[1]、藤本 航太朗[2]、中山 雅晴[1,3] （1. 山口大学、2. 東ソー（株）、3. ブルーエナジーセンター）

09:15 ～ 09:30

## [2D03(学生講演)] アルカリ水溶液中における銀修飾白金電極上でのグリセリン酸化反応機構の解析

## Analysis of Glycerol Oxidation Reaction Mechanism on Silver-Modified Platinum Electrodes in Alkaline Medium

○濱田 拓哉[1]、知久 昌信[1]、樋口 栄次[1]、井上 博史[1] （1. 大阪府立大学　大学院工学研究科）

09:30 ～ 09:45

## [2D04(学生講演)] $SnO_2$電極におけるオゾン生成に及ぼすドープ種の影響

○金内 貴文[1]、霞 裕幸[2]、轟 直人[1]、石井 智紘[3]、松本 聡[3]、今井 庸介[3]、和田山 智正[1] （1. 東北大学大学院　環境科学研究科、2. 東北大学　工学部、3. 石福金属興業株式会社）

09:45 ～ 10:00

## [2D06(学生講演)] アルカリ水電解の大規模気液二相流電気化学連成解析

○村上 直紀[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

©公益社団法人 電気化学会

# 2D02

## 電解二酸化マンガンの酸素還元活性に及ぼす粒径および熱処理の影響

○上田祐司[1]，小林大介[1]，藤本航太朗[2]，中山雅晴[1,3]
（山口大院創成科学[1]，東ソー株式会社[2]，ブルーエナジーセンター[3]

Effect of Particle Size and Heat-Treatment on Oxygen Reduction Reaction Activity of Electrolytic Manganese Dioxide

Yuji Ueda,[1] Daisuke Kobayashi,[1] Koutarou Hujimoto,[2] and Masaharu Nakayama[1,3]
(Yamaguchi Univ.,[1] Tosoh Co.,[2] Blue Energy Center[3])

### １．目的

工業的食塩電解の陰極反応は水素発生反応であるが，これを酸素還元反応(ORR)に置き換えた場合，理論上，標準状態で 1.23 V の分解電圧の低減が可能になる[1]。しかし，ORR は過電圧が大きく，実際には理論値よりも大きな分解電圧が必要となる。このため，食塩電解条件下で ORR を促進する電極触媒の開発が必要である。触媒材料の探索において，安価かつアルカリ中で良好な ORR 活性を有するマンガン酸化物に注目した。そこで，コスト，供給面での利点を考慮し，工業用電解二酸化マンガン(EMD)を ORR に適用した。EMD は異なる粒子径(16 と 0.5 μm)のものを使用した。本研究では，これらを熱処理することで，粒子径および熱処理が EMD の ORR 特性に及ぼす影響を調べた。

### ２．実験

市販の粒径 16 μm の EMD(=EMD-16)をフィルター処理することで 0.5 μm の EMD(=EMD-0.5)を得た。さらに，EMD-0.5 を空気中，500℃で 12 h 加熱処理を行った。生成物のキャラクタリゼーションは X 線回折(XRD)，X 線光電子分光法(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。触媒インクを回転電極上にキャストして，電気化学試験を行った。試験は酸素飽和した 1.0 M NaOH 中，リニアスイープボルタンメトリー(LSV)により行った。以後，EMD-16，EMD-0.5 を 500℃で 12 h 加熱処理したものをそれぞれ EMD-16-500，EMD-0.5-500 と略記する。

### ３．結果および考察

Fig. 1 は各 EMD サンプルと Pt/C の ORR に対する LSV である。EMD-0.5 と EMD-16 の反応開始電位($E_{onset}$)はほぼ同じだが，半波電位($E_{1/2}$)は EMD-0.5 の方が貴側に位置し，より優れた ORR 性能を示した。これは粒子径の減少による比表面積の増大によるものと理解される。どちらも 500℃で熱処理することにより反応開始電位($E_{onset}$)および $E_{1/2}$ が貴側にシフトし，ORR 性能が向上した。このとき，粒径の違いが熱処理後の ORR 性能に大きな差を与えることが分かった。EMD-0.5-500 の $E_{onset}$ および $E_{1/2}$ はそれぞれ 1.05 と 0.885 V (vs RHE)と見積もられ，EMD-16-500 (0.996 と 0.763 V)とよりもはるかに貴であり，ベンチマーク触媒である Pt/C (1.07 と 0.905 V)に近い。なお，EMD-0.5-500 と EMD-16-500 の平均粒径はそれぞれ 0.64，25.83 μm と見積もられた。また，ORR 活性の向上が見られた 500℃の熱処理の際，両 EMD は γ-$MnO_2$ から $Mn_2O_3$ に結晶相が変化した。以上より，EMD-0.5-500 の優れた ORR 性能は，小さい粒子径を維持したまま $Mn_2O_3$ に転換されたことによると考えられる。

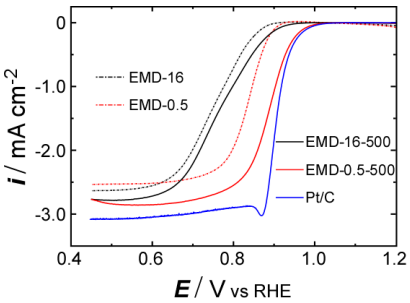



**Fig. 1** LSVs of EMDs (16, 0.5 μm) before and after heat-treatment at 500℃ and Pt/C taken at 5 mV/s in an $O_2$-saturated 1.0 M NaOH solution.

(1) T. Turek *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 1177-1194 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2D03

## アルカリ水溶液中における銀修飾白金電極上でのグリセリン酸化反応機構の解析

○濱田拓哉，知久昌信，樋口栄次，井上博史（大阪府立大）

Analysis of Glycerol Oxidation Reaction Mechanism on Silver-Modified Platinum Electrodes in Alkaline Medium
Takuya Hamada, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, and Hiroshi Inoue (Osaka Prefecture Univ.)

### １．目的

バイオアルコールを燃料として用いる直接型アルコール燃料電池は、水素を燃料として用いる燃料電池とともにクリーンな発電デバイスとして期待される。水素には輸送や貯蔵におけるコストや安全面での問題があるが、アルコールは従来のインフラが使えるためにそのような問題が大幅に軽減されるという利点をもつ。

グリセリンは、バイオディーゼルを合成する際の副生物であり、安価かつ低毒性で高い理論エネルギー密度を有する多価アルコールである。このカーボンニュートラルなグリセリンを直接型アルコール燃料電池用の燃料として用いることができれば、グリセリンの新規用途開拓という面からも有用である。当研究室では、直接型グリセリン燃料電池用アノード触媒の開発を行っており、これまでに Ag 修飾 Pt (Ag/Pt) 電極触媒がアルカリ水溶液中でグリセリン酸化反応（GOR）に高活性を示すことをすでに明らかにしている [1]。GOR は、OH 基の酸化に加えて C－C 結合の開裂のために反応機構が複雑であり、多種多様な GOR 生成物が得られる（Fig. 1）。本研究では、Ag/Pt 電極を用いて定電位電解を行い、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）による GOR による生成物の定性・定量分析から、Pt 上での GOR 生成物分布に及ぼす Ag 修飾の影響を明らかにし、GOR 機構について考察した。

### ２．実験

Pt 電極を用いて、Cu 原子のアンダーポテンシャル析出ならびに析出した Cu 原子と Ag のガルバニック置換により、被覆率が 0.5 または 0.8 の Ag 修飾 Pt 電極 (Ag(0.5)/Pt、Ag(0.8)/Pt) を作製した。Ag(0.5)/Pt 電極、Ag(0.8)/Pt 電極および Pt 電極を用いて、0.5 M グリセリンを含む 1 M KOH 水溶液中、−0.2、−0.1、0 および 0.1 V vs. Hg/HgO で定電位電解を行い、HPLC によって生成物の定性・定量分析を行った。

### ３．結果および考察

Ag(0.5)/Pt、Ag(0.8)/Pt、Pt 電極を用いて−0.1 V vs. Hg/HgO で定電位電解を 6 h 行ったときの通電量は、Ag(0.8)/Pt < Pt < Ag(0.5)/Pt の順に大きくなった。これは、Ag 被覆率が 0.5 の場合に最も酸化反応が進行したことを示唆しており、Pt と Ag による二元機能効果が発現する Pt と Ag の隣接したサイトが最も多かったためと考えられる。

−0.1 V vs. Hg/HgO での定電位電解において、いずれの電極においても Lactate、Glycerate、Tartronate、Oxalate、Glycolate、Formate が生成し、主生成物は Lactate であった。−0.2、−0.1、0 および 0.1 V の各電位で定電位電解を行った場合、設定電位を高電位にするほど Lactate の選択性は減少し、Glycerate の選択性が増加する傾向がみられた。また、Ag 被覆率を 0.8 に増加させた場合も Lactate の選択性は減少し、Glycerate の選択性が向上し、$C_1$ および $C_2$ 化合物の選択性もわずかに増加することが分かった。

以上の結果から、Ag 修飾は GOR 中間酸化生成物の酸化活性を向上させ、C－C 結合の開裂にも有効であることが分かった。また、これらの傾向は Ag 修飾量の増加によりさらに強められることが分かった。

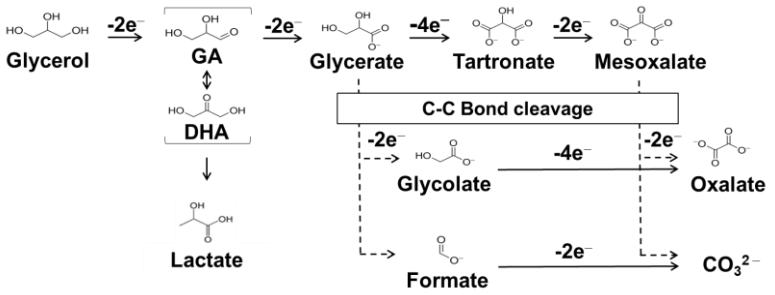



Fig. 1 Reaction pathway for glycerol electrooxidation reaction.

(1) 越智晃久ら，第 40 回電解技術討論会，講演要旨集 pp. 9~12 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2D04

## $SnO_2$ 電極におけるオゾン生成に及ぼすドープ種の影響

○金内貴文 [1]，霞裕幸 [1]，轟直人 [1]，石井智紘 [2]，松本聡 [2]，今井庸介 [2]，和田山智正 [1]
（東北大 [1]，石福金属興業 [2]）

Ozone generation properties of metal doped $SnO_2$ electrodes

Takafumi Kanauchi,[1] Hiroyuki Kasumi,[1] Naoto Todoroki,[1] Tomohiro Ishii,[2] Satoru Matsumoto,[2] Imai Yosuke,[2] and Toshimasa Wadayama,[1] (Tohoku Univ.[1], ISHIFUKU Metal Industry Co.[2])

### １．目的

オゾン($O_3$)は強力な酸化剤である。自然に分解して無害化する特徴から、殺菌や半導体清浄などの分野における広範な活用が期待されている。$O_3$ の製造法として、大気中における放電や紫外線照射が挙げられるが、水電解時のアノード表面においても、印加電圧に依存して微量の $O_3$ が $O_2$ とともに生成する。この水電解法による $O_3$ 製造用アノード材料として、ダイヤモンドが実用化されている。しかしダイヤモンドは非常に高価であり、現在、アノードの低コスト化を目的にスズ酸化物が注目されている。特に、Ni と Sb をドープした二酸化スズ($SnO_2$)は、高い $O_3$ 生成活性を示す [1] ことが報告されている。しかし、$SnO_2$ に対して金属元素をドープした場合、$O_3$ 生成や電極の構造安定性（耐久性）にどのような影響があるかについては現状未解明である。そこで本研究では、$SnO_2$ 電極に Ni および Sb ドープした場合に $O_3$ 生成挙動がどのような変化するかをオンライン電気化学質量分析法(On-line Electrochemical Mass Spectrometry; OLEMS)を用いて検討した。

### ２．実験

研究室で試作した OLEMS 装置の概略を Fig. 1 に示す。H 型セル（対極：白金線、参照極：Ag/AgCl）を用い、Ar 脱気した 0.5 M $H_2SO_4$ 電解液中で、Ni と Sb をドープした $SnO_2$($SnO_2$-Ni-Sb)(石福金属興業；φ = 11mm, t = 0.5mm)および未ドープの $SnO_2$ をアノードとし、掃引速度 1 mV/s でリニアスイープボルタモグラム(LSV)を取得した。LSV の電位掃引と同時に、アノード表面で生成する気相分子を Fig. 1 の右（拡大図）に示した PEEK 製チップ内に挿入した多孔質テフロンを介して捕集し、$O_2$ (m/z = 32)と $O_3$ (m/z = 48)のイオン電流強度を四重極型質量分析計(QMS)を用いて測定し、それぞれの生成挙動の印加電位依存性(MS-LSV)を評価した。

### ３．結果および考察

$SnO_2$ および $SnO_2$-Ni-Sb の LSV 分極曲線(a)と OLEMS で検出した気相生成物である $O_2$ および $O_3$ の MS-LSV((b),(c))を Fig. 2 にまとめた。(a)から、$SnO_2$-Ni-Sb の方が $SnO_2$ に比べ反応電流の立ち上がり電位が $SnO_2$ に比較して 0.1 V 程度低く、2.4 V (vs. RHE)における電流密度も対 $SnO_2$ 比で約 2 倍大きい。MS-LSV((b),(c))を見ると、電極表面で生成する $O_2$, $O_3$ に起因した QMS イオン電流の立ち上がり電位や印加電位依存性(MS-LSV)が LSV によく対応していることがわかる。以上の結果から、研究室で試作した OLEMS 装置を用いてアノード表面気相生成分子のその場測定が可能であり、$SnO_2$-Ni-Sb の方が未ドープ $SnO_2$ に比較して $O_3$ 生成特性に優れることがわかった。講演では、$SnO_2$ に Ni や Sb のみをドープした $SnO_2$-Ni, $SnO_2$-Sb についても $O_3$ 生成特性を比較して示す。

### 参考文献

(1) Y. H. Wang et al., *J. Electrochem. Soc.* 152, D197 (2005).

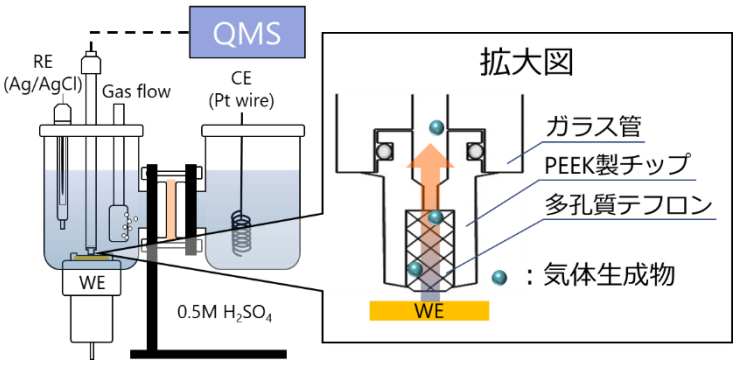



Fig. 1 試作 OLEMS 装置の概略

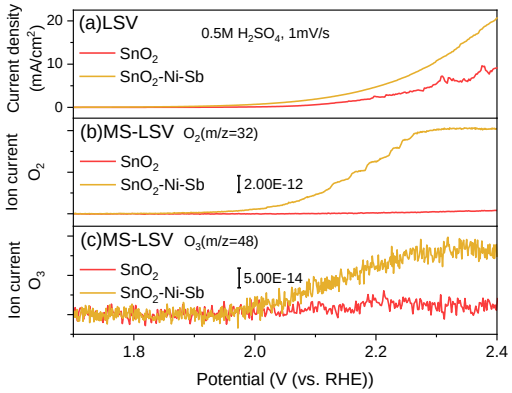



Fig. 2 $SnO_2$, $SnO_2$-Ni-Sb の(a)LSV, (b) $O_2$ および(c) $O_3$ のイオン電流強度の電位依存性(MS-LSV)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2D06

## アルカリ水電解の大規模気液二相流電気化学連成解析

○村上直紀[1]，鳥居健次郎[1]，兒玉　学[1]，平井秀一郎[1]（東京工業大学[1]）

Large-scale Coupled Simulation of Two-phase Flow and Electrochemical Reaction on Alkaline Water Electrolysis

Naoki Murakami,[1] Kenjiro Torii,[1] Manabu Kodama[1] and Shuichiro Hirai[1] (Tokyo Institute of Technology[1])

### 1．目的

電力を水素エネルギーに変換し，貯蔵する手法の一つにアルカリ水電解があり，その電解効率向上が求められている．電解効率を低下させる要因として，気泡の存在によるイオン輸送抵抗の増加や，アノード近傍の $OH^-$ イオンの不足による濃度過電圧の増加がある．そこで著者らの研究グループでは，周期境界条件を適用した孤立気泡(規則的に並んだ気泡)の過電圧への影響について電気化学気液二相流連成数値解析を行い，気泡により生成される流場が過電圧を変化させることを明らかにした[1]．気泡により生成される流場は気泡間の相互作用により変化することが知られており，電解槽内の気泡間相互作用が水電解の過電圧特性を変化させうると考えられる．そこで本研究では，大規模電気化学気液二相流連成解析を実施し，複数気泡の分散性が大きい条件（疎），小さい条件（密）それぞれ解析を行い，気泡間相互作用の過電圧への影響を検討した．

### 2．計算手法

電解液中におけるイオンの輸送方程式は Nernst-Planck 式と Butler-Volmer 式を，電位場は Maxwell 方程式を，二相流の圧力場ならびに流速場は Lattice Kinetic Scheme を用いて解析を行った．解析手法の詳細は参考文献 1 を参照されたい．初期条件としてアノード近傍に 4 つの酸素気泡を疎ならびに密に配置した．

### 3．結果および考察

Fig. 1 に密な気泡配置における(a) 電解液の濃度分布と等値面，(b) アノード表面の濃度分布を示す．Fig. 2 に疎な気泡配置における(a) 電解液の濃度分布と等値面，(b) アノード表面の濃度分布を示す．気泡が疎に存在する場合(Fig. 2(a))と比較して気泡が密に存在する場合(Fig. 1(a))では，一部の気泡が電極から離れた位置にあることがわかる．これは 2 つの気泡が上下に隣接すると上部の気泡が，壁面と隣接する気泡に働く揚力と下部の気泡からの斥力によってアノードから離れることによる．この電極からの気泡の離脱は気泡のイオン輸送における遮蔽効果を抑制することで溶液抵抗を抑制する．また，アノード表面の濃度に着目すると，気泡が疎の場合(Fig. 2(b))と比較して密の場合(Fig. 1(b))では局所的に濃度が高い．これは気泡間距離が密集していることで，気泡の密集領域で積極的な攪拌が行われ，アノード側へ強い流れが誘起されるからである．これにより，気泡が疎の場合と比較して密の場合の方がよりアノード活性化過電圧は低くなる．

以上より，本計算条件の範囲内ではあるが，気泡は密集すると溶液抵抗とアノード活性化過電圧が低減できることが明らかとなった．

(1) K. Torii, M. Kodama and S. Hirai, *ECS Transactions*. **92** (2019).

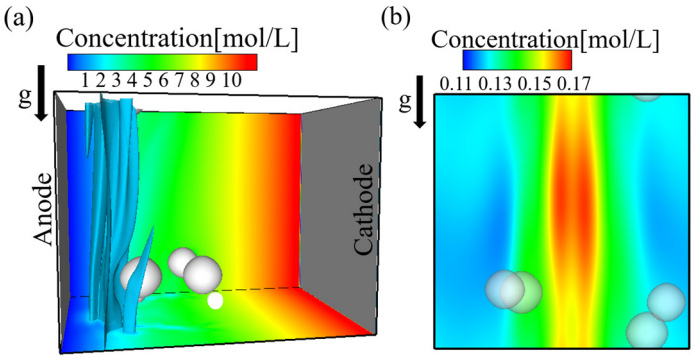



Fig.1. Concentration distribution and isosurface (2 mol/L) (a) and concentration distribution at anode surface (b) of the dense bubbles condition

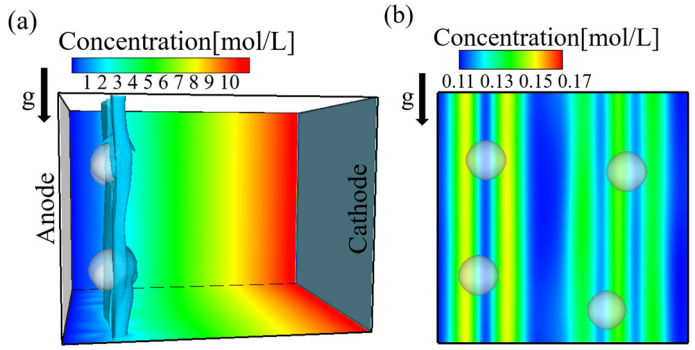



Fig.2. Concentration distribution and isosurface (2 mol/L) (a) and concentration distribution at anode surface (b) of the sparse bubbles condition

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

# セッション3（学生講演）

2020年3月18日(水) 10:30 ～ 11:45 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

主催：電解科学技術委員会

## [2D07(学生講演)] ガス拡散電極を使用した水溶液中での炭化水素の部分酸化反応

○加藤 慎太郎[1]、原田 隆史[2]、神谷 和秀[1,2]、中西 周次[1,2] （1. 大阪大学大学院、2. 大阪大学太陽エネルギー化学研究センター）

10:30 ～ 10:45

## [2D08(学生講演)] PEM水電解における電解効率の水素同位体分離への影響

○谷井 理沙子[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、佐藤 洸基[2]、羽田 貴英[2] （1. 北海道大学、2. 東京ガス株式会社）

10:45 ～ 11:00

## [2D09(学生講演)] 5・6族金属酸化物をベースとした二元系薄膜電極の硫酸中における酸素発生反応の検討

○平山 想真[1]、石原 顕光[2]、角 恭伍[1]、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）

11:00 ～ 11:15

## [2D10(学生講演)] 水素ポンピングによる重水素同位体分離に対する触媒の影響

○原田 健児[1]、保田 諭[2]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] （1. 北海道大学、2. 日本原子力研究開発機構）

11:15 ～ 11:30

## [2D11(学生講演)] トルエン直接電解水素化電解槽における物質移動改善のためのドット状カソード触媒層

○杉田 雄也[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）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

# 2D07

## ガス拡散電極を使用した水溶液中での炭化水素の部分酸化反応

○加藤慎太郎[1]，原田隆史[2]，神谷和秀[1,2]，中西周次[1,2]（大阪大[1]，大阪大太陽エネ研[2]）

Partial Oxidation of Hydrocarbon in Aqueous Solution with a Gas Diffusion Electrode

Shintaro Kato,[1] Takashi Harada,[2] Kazuhide Kamiya,[1,2] and Shuji Nakanishi[1,2] (Osaka Univ.,[1] RCSEC, Osaka Univ.[2])

### １．目的

炭化水素の部分酸化は，安価な基質から高付加価値物質を得るための基盤技術であることから大きな注目を集めている．特に、水溶液系電気化学反応は，有害な酸化剤や可燃性溶媒、さらには高温・高圧条件を必要としないことからその発展が望まれる．しかし，化学工業の基幹原料であるアルカンやアレーンなどの多くの炭化水素は水に不溶である．そこで本研究では，ガス状基質を直接利用できるガス拡散電極(GDE)を用いて炭化水素の部分酸化反応の実現を試みた．GDE に搭載する電極触媒材料として，炭化水素酸化を触媒する高原子価金属種を高効率に生成する単核ルテニウム担持共有結合性トリアジン構造体（Ru-CTF: Figure 1, right)を用いた．

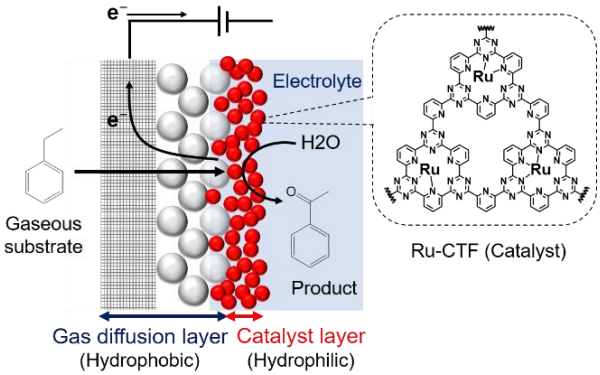



Figure 1. (left) Schematic illustration of GDE carrying Ru-CTF, (right) Molecular structure of Ru-CTF.

### ２．実験

Ru-CTF は既報に従い合成した[1]. この Ru-CTF をガス拡散層付きカーボンペーパーに担持し, 作用極とした. 反応基質にはエチルベンゼンを採用し，電解質としてリン酸緩衝液 (pH=7)を用いた．アルゴンガスをキャリアとしてエチルベンゼンの飽和蒸気($1.2\times10^3$ Pa)を 1 mL/min でガス室に供給し，電解反応を行った(Figure 1).

### ３．結果および考察

エチルベンゼンガスおよび Ru-CTF をそれぞれ基質および触媒として用い，1.5 V vs. RHE を印可したところ, 電解質側にアセトフェノンの生成が観測され，6 時間の反応後にはその生成量は 4.7 μmol に達した．Ru を担持しなかった場合, もしくはエチルベンゼンを加えなかった場合はアセトフェノンの生成は 0.01μmol 以下であった. これらの結果は，Ru-CTF 中の Ru が活性中心として機能し, エチルベンゼンがアセトフェノンにまで酸化されたことを示している.

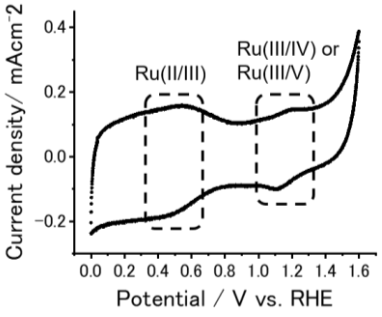



Figure 2. CV curve of Ru-CTF

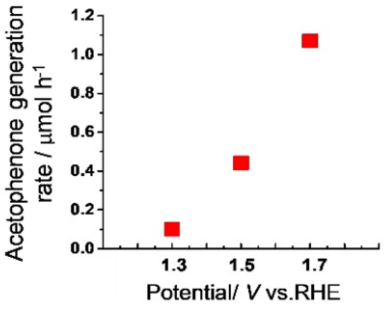



Figure 3. Potential dependence of acetophenone generation from gaseous ethylbenzenes on Ru-CTF

また，GDE の効果を検証するために電解質に飽和濃度と同程度(1 mM)のエチルベンゼンを加えて電解を行った．その結果、エチルベンゼンを電解液に溶解させた系と比較して、ガス状で供給した場合の方がアセトフェノンの生成量は 2 桁程度大きいことが確認された．これらの結果は，不溶性炭化水素の水溶液中での電気化学酸化反応に GDE の利用が有効であることを示している．

反応活性種を明らかにするためにサイクリックボルタモグラム(CV)を測定した(Figure 2). Ru(II/III)に帰属される 0.5 V vs RHE の一対のピークに加えて、Ru=O 種の生成に帰属される酸化ピークが 1.2V vs. RHE 付近に観測された．さらに、Figure 3 に示したアセトフェノン生成量の電位依存性から，アセトフェノン生成のオンセット電位は Ru=O 種の生成電位とほぼ同じ 1.2-1.3 V vs. RHE 付近であることがわかる. これらの結果は、電位を印可することで生成した Ru=O 種を介してエチルベンゼンがアセトフェノンに酸化されたことを示唆している．

(1) S. Yamaguchi, K. Kamiya, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, *Chem. Commun.*, **53**, 10437-10440 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2D08

## PEM 水電解における電解効率の水素同位体分離への影響

○谷井 理沙子[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、佐藤 洸基[2]、羽田 貴英[2] (1.北海道大学、2.東京ガス株式会社)

Effect of Electrolytic Efficiency on Hydrogen Isotope Separation in PEM Water Electrolysis

Risako Tanii[1], Hisayoshi Matsushima[1], Mikito Ueda[1], Koki Sato[2], and Takahide Haneda[2]
(1.Hokkaido Univ., 2.Tokyo Gas Co., Ltd)

### １．目的

原子力発電所から発生する排水には、重水素（D）やトリチウム（T）の水素同位体が含まれており、その効率的な分離・回収が求められているが、軽水素（H）と同様な化学的性質を持つため困難とされている。今まで水電解と燃料電池を組み合わせた CEFC（Combined Electrolysis Fuel Cell）法を検討し、主に燃料電池の同位体分離に関して報告した[1,2]。今回の発表では、PEM 水電解での濃縮過程を追求すべく、電解液の消費量をパラメータとした重水素分離実験を行った。また、供給した電解液のうち、理論計算上何%が水電解反応に使用されるかを表す電解液利用率（F）と分離係数（α）の関係を調査した。

### ２．実験方法

水電解の電解液は、$H_2O$ と $D_2O$ を 9 : 1（体積比）で混合した純水を使用し、一定流量（1.2 ml/min）で電解セルのアノード側に供給した。アノード触媒に Pt もしくは $IrO_2$、カソード触媒に Pt を担持した MEA 膜（NR-212）を用いた。1 時間ごとにアノード、カソード出口の排液を採取し、赤外分光装置にて電解液中の重水濃度を測定した。実験は定電流密度（1.0、1.5、2.0 A / $cm^2$）で行い、温度は 50℃とした。今回の実験では、カソードで発生した水素ガスも四重極質量分析装置で測定し、気体中の H/D 比も同時に計測した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 は、電解前の電解液（×）、実験開始から 5 時間後のアノード排液（■）、カソード排液（▲）、および水素ガス（●）中の D 濃度を示す。横軸は 1.0、1.5、2.0 A/$cm^2$ での電解における、電解液の利用率である。Fig. 1 より、電解前と比較すると両電極から得られる排液中の D 濃度が、電解液の D 濃度より同程度か高く変化し、一方、水素ガス中の D 濃度は、極めて低くなった。今回得られた結果より、PEM 電解では従来の水電解と同様にプロトンがより多く反応に消費されたことが分かった。また電解液の消費量が多くなると、両排液中の D 濃度が高くなる傾向であった。本発表では、以前報告した燃料電池の燃料利用率と分離係数との結果を踏まえて、電解液利用率の影響について考察する予定である。

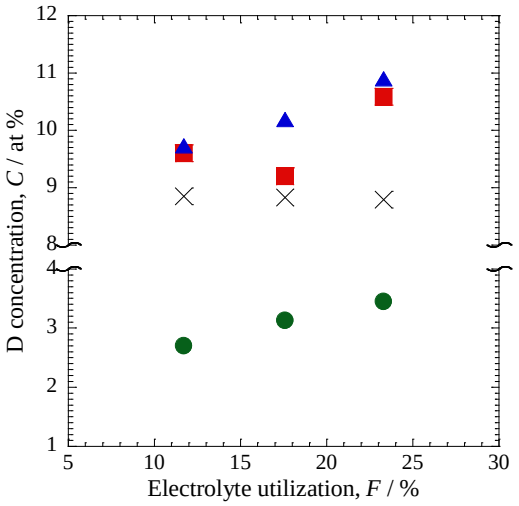



Fig. 1 Dependency of electrolyte utilization on D concertation of the electrolyte, anode, cathode drainage and evolved gas during water electrolysis.

### 参考文献

1. R. Tanii, R. Ogawa, H. Matsushima, M. Ueda, *Int. J. Hydrog. Energy*, **44** (2019) 1851.
2. R. Ogawa, R. Tanii, R. Dawson, H. Matsushima, M. Ueda, *Energy*, **149** (2018) 98.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2D09

## 5・6 族金属酸化物をベースとした二元系薄膜電極の硫酸中における酸素発生反応の検討

○平山想真[1]，石原顕光[2]，角恭伍[1]，太田健一郎[1]，松澤幸一[1]（横浜国大 グリーン水素研究センター[1]，横浜国大 IAS[2]）

Investigation of Oxygen Evolution Reaction on Group 5 and 6 Metal Oxide-based Binary Thin Film in Sulfuric Acid
Soma Hirayama,[1]Kyogo Sumi, [1]Akimitsu Ishihara,[2] Ken-ichiro Ota,[1] and Koichi Matsuzawa[1] (Green Hydrogen Research Center, Yokohama Nat. Univ.,[1] IAS, Yokohama Nat. Univ.[2])

### 1．目的

固体高分子形水電解は高電流密度による高効率，高純度ガス精製，そしてコンパクトな構造などの特長があり，グリーン水素の製造装置として期待されるが，現行のアノード材料には資源量が乏しく高価格な $IrO_2$ などの貴金属酸化物が使用されている．今後の大型化を含めた開発では代替アノード触媒の必要性が高まると考えられる．これまで 4, 5 族酸化物系の酸素発生反応について検討してきたが [1)]，現行触媒と同様に幅広い混合原子価を有して且つ各原子価で安定性を有する 6 族の Mo 酸化物系や [2)]，酸中ではアルカリ溶液中に比べて著しく活性の劣る Ta 酸化物系 [1)] に Mn をドープして [3)]，それらの酸素発生能について検討した．

### 2．実験

電極としてスパッタ法により Ti ロッド上に酸素分圧($Po_2$)を 0.1 と 0.23 Pa, 基板加熱温度($T_{sh}$)を 50 と 300℃に変化させて Mo 酸化物系($MoO_x$/Ti)及び Mn ドープした Ta 酸化物系(Mn-$TaO_x$/Ti)薄膜をそれぞれ作製した．ドープにはスパッタ率も考慮してターゲット板上に金属 Mn 片をのせて作製した．参照極及び対極には可逆水素電極(RHE)及びグラッシーカーボン板を用い，1 mol $dm^{-3}$ の $H_2SO_4$ 中 30±1.0℃で電気化学測定を行った．前処理後に 1.2 ~ 2.5 V の電位範囲で 5 mV $s^{-1}$ で，Slow Scan Voltammetry (SSV) を行い，酸素発生能を評価した．また，交流インピーダンス測定から各抵抗成分及び半導体特性も併せて評価した．

### 3．結果および考察

Fig. 1 に各試料の幾何電流密度($i_{geo}$)基準の SSV の結果を示す．表記は作製薄膜種/$Po_2$@$T_{sh}$とした．MoOx については基板加熱温度が高いほど$i_{geo}$が高いことが分かったので，基板加熱温度の条件を揃えて作製した Mn-TaOx/0.23 Pa@300℃と MoOx/0.1 Pa@300℃を比較した．その結果，酸素発生反応の開始電位も低電位側にシフトし，($i_{geo}$)も高くなった．電荷移動抵抗($R_{ct}$)も酸素発生反応領域のどの電位においても Mn-TaOx/0.23 Pa@300℃の方が$R_{ct}$は小さい値となったことから，Mn-TaOx/0.23 Pa@300℃の方が MoOx/0.1 Pa@300℃よりも酸素発生能が高いことが分かった．また，半導体特性を評価したところ，どちらの電極も n 型半導体であったが，Mn-TaOx/0.23 Pa@300℃の方がキャリア濃度も大きいことも分かった．以上より，Mn-TaOx/Ti は MoOx/Ti と比較して，半導体特性も酸素発生能も高いことが分かった．

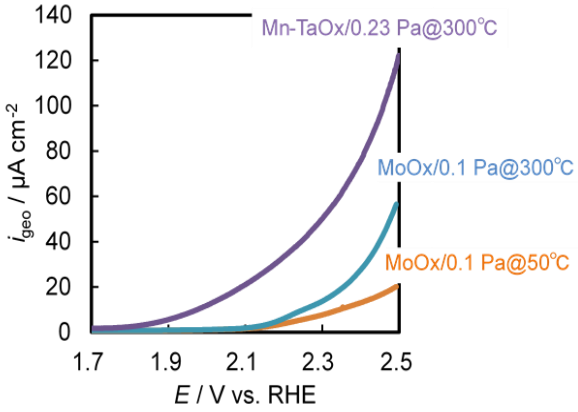



Fig. 1 Slow scan voltammogram of MoOx/Ti and Mn-TaOx/Ti.

### 謝辞

本研究は一般財団法人トヨタ・モビリティ基金の助成を受けて実施しました．ここに記して厚く御礼申し上げます．

### 参考文献

1) 呉東桂佑，松澤幸一，河野雄次，太田健一郎，光島重徳，第 37 回電解技術討論会講演要旨集，p.40(2013).
2) 平山想真，石原顕光，角恭伍，太田健一郎，松澤幸一，第 39 回水素エネルギー協会大会予稿集，p.99(2019).
3) J. S. Mondschein, K. Kumar, C. F. Holder, K. Seth, H. Kim,and R. E. Schaak, *Inorg. Chem.*, **57**, 6010(2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2D10

## 水素ポンピングによる重水素同位体分離に対する触媒の影響

○原田健児[1]，保田諭[2]，松島永佳[1]，上田幹人[1]（北海道大学[1]，日本原子力開発機構[2]）

Effect of catalysts on deuterium isotope separation by hydrogen pumping

Kenji Harada,[1] Satoshi Yasuda,[2] Hisayoshi Matsushima,[1] and Mikito Ueda,[1] (Hokkaido Univ.,[1] JAEA[2])

### 1．目的

重水素やトリチウムである水素同位体は、材料・エネルギー分野や医療分野でのニーズが高まりつつある。しかし各々の水素同位体は化学的性質が似ているため、容易に分離・回収することが難しく、新たな手法が求められている。そこで我々は、燃料電池を使った水素同位体分離法を研究してきた[1,2]。さらに本研究では、固体高分子形燃料電池(PEFC)を応用した“水素ポンプ”という新たな原理に着目し、同位体分離法を検証する。従来の PEFC とは異なり、カソード側に酸素ガスを導入せず、電解によりプロトン再結合による水素ガスの再発生を狙った手法である。これにより、従来の水電解を利用した製造法よりも極めて消費電力が小さいことが期待される。本研究では種々の触媒(Pt、Ru、Pd)を担持した電極を用いて、アノード側に軽水素($H_2$)と重水素($D_2$)の混合ガスを導入し、重水素同位体分離に対する触媒の影響を調査した。

### 2．実験方法

本研究では、PEFC として JARI 標準セルを用いた。セルのアノードには、$H_2$ガスと $D_2O$ を水電解することで得られた $D_2$ガスを混合し、D/H 比一定で供給した。カソードには、加湿した $N_2$ガスを供給した。加湿することで、電解質に用いられている Nafion 膜の乾燥劣化を防いだ。その後、電圧印加前後におけるアノード出口のガス成分を四重極型質量分析計(Qmass)で測定し、重水素の分離効果を分離係数 α として検証した。また蒸気成分を冷却機で回収し、赤外分光法(FTIR)で分析した。電極触媒は Pt、 Pd 及び Ru を用い、5 つの異なる組み合わせ(アノード/カソード：Pt/Pt、Pd/Pt、Pt/Pd、Ru/Pt、Pt/Ru)を調べ、印加電圧を変化させてカソードから得られる各ガス組成の分離係数を測定した。

### 3．結果および考察

アノードに Pt、カソードに種々の触媒を用いたとき、燃料利用率と分離係数 α の関係を Fig.1 に示す。ここでの α は 1 より大きいとき、アノードに重水素が濃縮されたことを意味する。カソードに Pt 触媒を用いたとき、ガス利用率にかかわらず $\alpha \fallingdotseq 1$ となり、ほとんど分離効果は見られなかった。一方、カソードに他の触媒を用いたとき、ガス利用率の増加とともに α も増大した。低ガス利用率では未利用ガスの影響が大きく、分離効果が確認されなかったが、利用率 80％で Pd 触媒は約 2 倍、Ru 触媒は約 4 倍以上に重水素を濃縮できることが分かった。本発表では、軽水素と重水素発生反応の速度差から、今回得られた結果を説明する予定である。

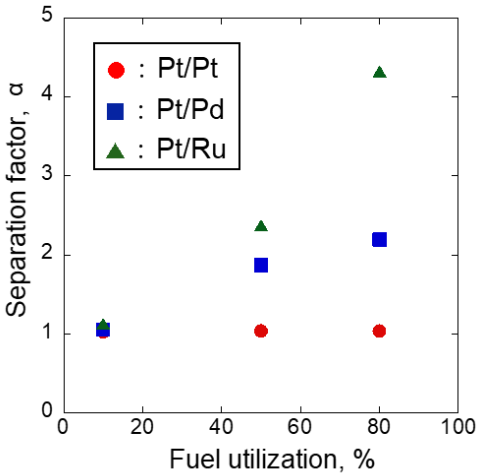



Fig.1 Dependence of separation factor on fuel utilization in various catalysts at hydrogen pumping cell.

### 参考文献

[1] R. Tanii et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, 1851 (2019).
[2] H. Matsushima et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, F566 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2D11
# トルエン直接電解水素化電解槽における物質移動改善のためのドット状カソード触媒層

○杉田雄也[1]，長澤兼作[2]，黒田義之[1]，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 IAS[2]）

Dot-patterned cathode catalyst layer for improvement of mass transfer in toluene direct electro-hydrogenation electrolyzer

Yuya Sugita,[1] Kensaku Nagasawa,[2] Yoshiyuki Kuroda,[1] and Shigenori Mitsushima[1,2]
([1]Green Hydrogen Research Center, Yokohama National University, [2]Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

## １．目的

現在、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は優位であると考えられている。本研究室はこれまで、TL の水素化を水電解と同時に行う固体高分子電解質膜（SPE）電解合成技術の向上に取り組んできた[1]。エキスパンドメタル形状のアノードを微細化するためにウェブ状にするとアノードの有効面積が大きくなるとともに、カソード触媒との対向面積が増え、プロトンが均一に供給されるため実効抵抗も小さくなるため、セル電圧を低減できる。しかし、均一なプロトン供給によって生成した MCH が触媒面内に均一に生成し滞留、触媒層への TL の供給が阻害されて電流効率が低下するという課題がある。本研究では、均一な MCH 生成による滞留を改善するために TL―MCH 直接水素化電解槽のカソード触媒層の厚さをドット状の凹凸形状にし、面内の MCH 生成を不均一にすることによる電解特性への効果を評価した。

## ２．実験

アノードにチタンウェブを基材とした酸素発生用 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 となる触媒インクを右の Fig. 1 に示すマスクを用いてバーコータで塗布し作製した。なお、ドット層用マスクの開口割合は 0.5 であり、ドット部の触媒金属担持割合は、ドット部の均一層とドット層の合計触媒金属担持量が 0.75 mg $cm^{-2}$ にしたときの、各層の貴金属担持割合である。均一層をカーボンペーパ（35BC, SGL carbon ltd.）上に塗工、ドット層は転写法でイオン交換膜に接合し、このカーボンペーパとイオン交換膜を 120℃、2.5 MPa で 3 分間ホットプレスしてカソード－膜電極接合体とした。カソード触媒の均一層とドット部の触媒金属担持割合を 10:0, 7:3, 5:5, 3:7, 0:10 の 5 種類作製した。参照電極は可逆水素電極(RHE)を用い、運転条件はアノードに 1 M $H_2SO_4$ を 10 ml $min^{-1}$、カソードに TL 溶液を 5, 10, 20 ml $min^{-1}$ で循環し、運転温度は 60 ºC、TL 溶液は濃度 100 ,10 %(対 MCH 比）で評価した。電気化学測定として CA、EIS 及び電流効率測定を行った。

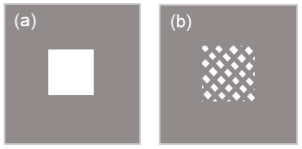



Fig. 1 触媒インク塗布用マスク
(a) 均一層用　(b) ドット層用

## ３．結果および考察

Figure 2 にドット部の触媒金属担持割合とセル電圧 1.7 V 時の電流密度および電流効率 90%時の電流密度の関係を示す。セル電圧 1.7 V 時の電流密度は、ドット部の触媒金属担持割合にほとんど影響を受けなかった。一方､電流効率 90%時の電流密度は 7:3 のときに最も高い電流密度を示した。均一層(0%)の場合、電流分布が一様となり MCH が面内均一に生成して触媒層内に滞留し易くなり TL の供給が阻害されて水素発生が起こるのに対し、触媒層に凹凸を施し不均一化すると TL 拡散性が向上して電流効率が高くなると考えられる。このとき、ドット層の割合が大きすぎるとドット部分に電流集中するのでプロトン供給に対して TL 供給が律速となり、水素発生が起こると考えられる。以上のようにドット層と均一層それぞれの利点がトレードオフの関係を示し、本結果における 7:3 の触媒層は均一層とドット層のバランスが適切であったと考えられる。

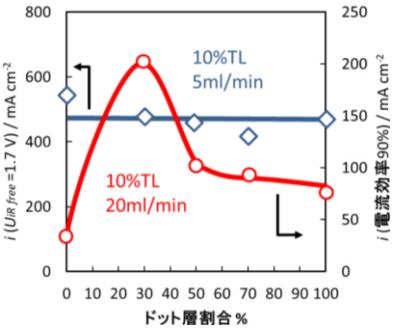



Fig. 2 ドット部の触媒金属担持割合と $U_{iRfree}$ = 1.7V 時の電流密度および電流効率 90%時の電流密度の関係

## ４．謝辞

本研究は，トヨタ・モビリティ基金および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」により実施された。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) K. Nagasawa, K. Tanimoto, J. Koike, K. Ikegami, S. Mitsushima, *J. Power Sources*, 439, 1, (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

# セッション4（受賞講演）

2020年3月18日(水) 11:45 ～ 12:15 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

主催：電解科学技術委員会

## [2D12(受賞講演)] 再生可能エネルギー固定化を目指した有機ハイドライド電解合成に関する研究

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

11:45 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

# 2D12

## 再生可能エネルギー固定化を目指した有機ハイドライド電解合成に関する研究

○松岡 孝司，三好 康太，佐藤 康司（JXTG エネルギー株式会社）

Study on Electrochemical Synthesis of Organic Hydride for Renewable Energy Use

Koji Matsuoka, Kota Miyoshi, and Yasushi Sato (JXTG Nippon Oil & Energy Corporation)

### １．緒言

近年、持続可能社会実現のため、再生可能エネルギーの利用が注目されている。しかしながら、太陽光や風力などの再生可能エネルギーは地球規模で偏在しているだけでなく、時間、季節等による変動要因も大きい。そこで、再生可能エネルギーを大規模貯蔵・輸送する効率的な手法として、有機ハイドライドを用いた水素キャリアが期待されている。当社では、再生可能エネルギーから有機ハイドライドの一つであるメチルシクロヘキサン(MCH)を合成する手法として、トルエンの電解水素化（Direct MCH プロセス）を提案している[1-3]。また、これらの Direct MCH プロセスの実用化に向けて、2011 年頃から基本的特性の確認、電解槽性能の向上、スケールアップなどさまざまな検討を行ってきた。さらに、2019 年 3 月には、オーストラリアの太陽光発電システムを電源とした世界初の $CO_2$ フリー水素製造、輸送、取り出しの技術検証にも成功した。

本発表では、Direct MCH の技術紹介やこれまでの研究、実証の経緯および今後の計画について報告する。

### ２．結果および考察

図 1 に Direct MCH セルの模式図を示す。セルはトルエン還元極（陰極）、酸素発生極（陽極）、陽イオン交換膜および流路で構成される。本プロセスでは、陰極触媒上でトルエンとプロトンが反応し、MCH が生成する。本反応の理論電解電圧は 1.08 V であり、水の電気分解の理論電圧である 1.23 V より低い電圧で反応を進行させることができる。さらに、本手法では電気化学装置のみで MCH を合成できるため、これまで行われてきた水電解水素製造と化学水素化プロセスを組み合わせたプロセスに比べ、大幅な小型化、低コスト化が可能である。

図 2 に、2018 年 12 月～2019 年 3 月において行ったオーストラリア クイーンズランド州での実証のスキームを示す。本実証では、日本国内で 2.2 $Nm^3$ の $CO_2$ フリー水素を取り出す技術検証に成功している[4]。

当日は、これまでの開発・実証の経緯に加え、今後の開発・実証計画についても報告する。

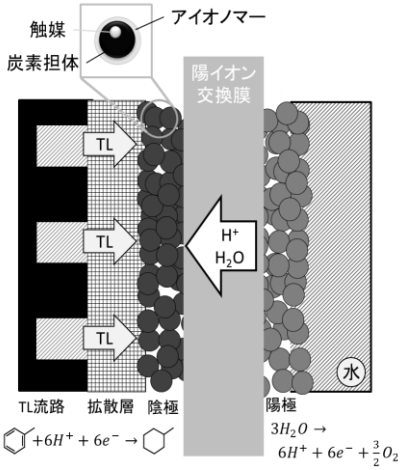



図 1. TL 電解還元セルの模式図

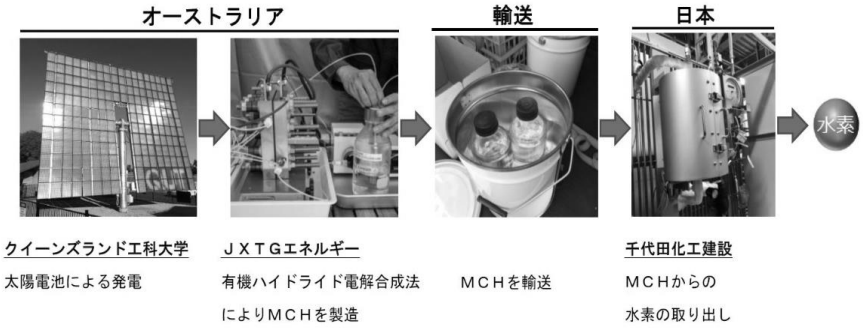



図 2. オーストラリアでの実証(2018 年 12 月～2019 年 3 月)[4]

参考文献

(1) K. Matsuoka *et al*., Journal of Power Sources, 343, 1 (2017) p.156.
(2) 三好康太、JXTG テクニカルレビュー、61, 2 (2018) p.77.
(3) 松岡 孝司, 三好 康太, 佐藤 康司、水素エネルギーシステム, 44, 4 (2019) p.256.
(4) JXTG エネルギー、千代田化工建設、東京大学、クイーンズランド工科大学、共同プレスリリース 2019 年 3 月 15 日、https://www.noe.jxtg-group.co.jp/newsrelease/2018/20190315_01_2011051.html

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機電子移動化学における新潮流

# 【有機電子移動化学における新潮流】

## セッション6（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 09:00 ～ 10:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

主催：有機電子移動化学研究会

[2E01(一般講演)] アミノ酸構造を側鎖に有するアクリルアミド系熱応答性高分子グラフト炭素電極を用いたアミノ酸認識

○石船 学[1]、杉野 有理[1] （1. 近畿大学）

09:00 ～ 09:15

[2E02(一般講演)] ニトロアルカン溶媒中のリチウム塩の会合状態がもたらす特異なラジカルカチオン安定化効果：分光学的解析に基づく溶液構造の考察と電解合成への応用

○信田 尚毅[1,2]、今田 泰史[2]、岡田 洋平[3]、千葉 一裕[2] （1. 東京工業大学　物質理工学院、2. 東京農工大学　大学院農学研究院、3. 東京農工大学　大学院工学研究院）

09:15 ～ 09:30

[2E03(学生講演)] エノールエーテルの電気化学的特性評価と[2+2]環化付加反応

○堀口 元規[1]、神谷 秀博[1]、岡田 洋平[1] （1. 東京農工大学）

09:30 ～ 09:45

[2E04(一般講演)] 界面電子移動反応による極性変換ディールスアルダー反応

○中山 海衣[1]、前田 尚也[1]、堀口 元規[1]、神谷 秀博[1]、岡田 洋平[1] （1. 東京農工大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2E01

# アミノ酸構造を側鎖に有するアクリルアミド系熱応答性高分子グラフト炭素電極を用いたアミノ酸認識

○石船　学，杉野有理（近畿大）

Recognition of Aminoacids by Using the Thermoresponsive Acrylamides-grafted Graphite Electrodes Bearing Aminoacid Side Chains

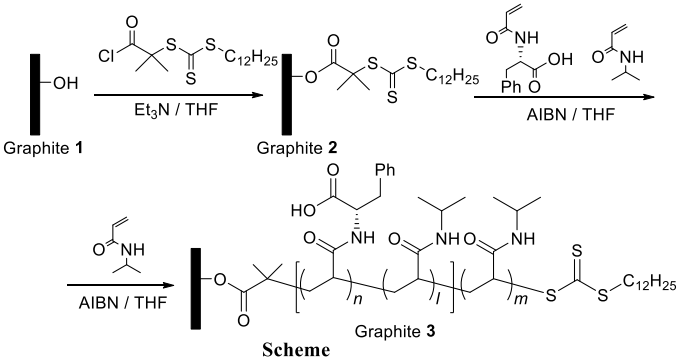
Manabu Ishifune, Yuri Sugino (Kindai Univ.)

## １．目的

水中で下部臨界共溶温度(LCST)と呼ばれる特異な温度境界を有する Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) の炭素材への固定化を基本に，さらに，光学活性熱応答性高分子を共重合させ，高分子鎖中の光学活性部位と熱応答性部位をブロック的に配置することでキラル認識がより顕著になることを明らかにしている．本研究では光学活性熱応答性高分子を用いた選択的分子認識に関してこれまでに得ている結果 [1] を基盤として，光学活性モノマーにアミノ酸残基を有する *N*-Acryloyl-(*S*)-phenylalanine および *N*-Acryloyl-(*S*)-aspartic acid を選択し，新規光学活性熱応答性高分子修飾 Graphite 電極を調製し不斉認識を行った．

## ２．実験

当研究室で開発した電解酸化法により [2]，Graphite を陽極とし，支持電解質として $LiNO_3$ を用いて，定電流条件下で通電を行うことで，表面に水酸基を導入した Graphite **1** を調製した．導入された水酸基を手掛かりに，Reversible Addition Fragmentation chain Transfer (RAFT) 重合法の開始点となる 2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic group 修飾し，Graphite **2** を調製した。続いて，RAFT 法により *N*-Acryloyl-(*S*)-phenylalanine と NIPAAm をグラフト共重合させた後，さらに，NIPAAm を重合させ Graphite **3** を調製した (**Scheme**)．得られた Graphite 3 を各種アミノ酸の水溶液に浸した後，これを作用電極として，アセトニトリル中，$TBABF_6$ を支持電解質に用い，スキャン幅-200–1000 mV，スキャン速度 100 mV/s の条件で, Ferrocene (0.01 M)の CV 測定を行った．




**Scheme**

## ３．結果および考察

調製した Graphite **3** は，ESCA による定性分析の結果，C 1s スペクトルにおいて 285.6 eV に N-C=O 基に基づくピーク，N 1s スペクトルにおいて 400.9 eV にアミド基に基づくピークが観測され, 目的の高分子の固定化を確認した．Graphite **3** を作用電極として用い，Phenylalanine など各種アミノ酸存在下における Ferrocene の酸化還元応答を確認した結果, 基質の捕集量が多いほど電流値が低下することが確認された．Phenylalanine 存在下においては，L 体をより選択的に捕集しており，また、Alanine 存在下においても同様の傾向が観察されたが，加えて LCST 以上において，L 体の選択的捕集がより顕著になった (**Figure**)．アスパラギン酸構造を有する Poly(*N*-acryloyl-(*S*)-phenylalanine-*co*-*N*-acryloyl-(*S*)-aspartic acid)-*block*-PNIPAAm-grafted Graphite についても同様の検討を行った結果， L-体の選択的捕集が見られ，また，アミノ酸取り込み時における pH の影響も特徴的で，酸性条件下において，捕集量の増加が観察された．

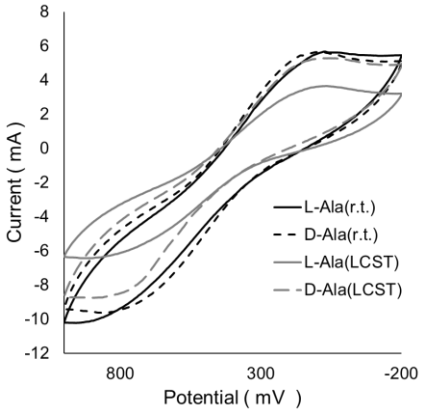



**Figure.** Cyclic voltammogram of 0.01M ferrocene in acetonitrile by using Graphite **3** after contacting with 0.03M aqueous solution of L/D-phenylalanine.

(1) T. Uemukai, M. Torisaki, T. Hamanaka, M. Ishifune, *J. Appl. Polym. Sci.* **130** *(5)*, 3458-3464 (2013).
(2) R. Suzuki, M. Ishifune, Y. Mima, K. Uchida, *Electrochemistry* **74** *(3)*, 226-232 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2E02

## ニトロアルカン溶媒中のリチウム塩の会合状態がもたらす特異なラジカルカチオン安定化効果：分光学的解析に基づく溶液構造の考察と電解合成への応用

○信田 尚毅[1,2]、今田 泰史[2]、岡田 洋平[3]、千葉 一裕[2]
(1.東工大物質理工、2.東農工大院農、3.東農工大院工)

Notable Stabilization Effect of Radical Cation Species by the Aggregation of Lithium Salts in Nitroalkanes: Spectroscopic Insights and Applications for the Electrosynthesis

Naoki Shida,[1,2] Yasushi Imada,[2] Yohei Okada,[3] Kazuhiro Chiba[2] (Tokyo Tech.,[1] Dept. App. Bio. Sci.,[2] Dept. Chem. Eng.[3] Tokyo University of Agriculture and Technology)

---

### １．目的

閉殻な有機分子の一電子酸化により生成するラジカルカチオンは一般に不安定であり、有機反応に用いる上でその反応性制御は難しい。1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）のようなフルオロアルコール類はラジカルカチオンを特異的に安定化するが[1]、その機構は明らかとなっておらず、またコスト面からも大規模な利用は困難である。本研究では、リチウム塩を高濃度に溶解させたニトロアルカン電解液が、フルオロアルコールと同様にラジカルカチオンを安定化することを電気化学測定により見出した。また、ラマンスペクトル測定により濃厚状態でのリチウム塩の会合とラジカルカチオン安定化が密接に関与している可能性を見出したので報告する[2]。

### ２．実験

2 mM の 1,4-dimethoxybenzene (**1**) を用い、ニトロメタン（NM）中でサイクリックボルタモグラム（CV）測定を行った。測定は、グラッシーカーボンディスク電極を作用極とし、対極に白金線、参照電極には Ag/AgCl を用い、100 mV/s で測定した。ラマンスペクトル測定は、NM に $LiClO_4$ または $Bu_4NClO_4$ を種々濃度で溶解して行った。

### ３．結果および考察

CV 測定の結果、$LiClO_4$/NM 中で **1** は擬可逆な波形を示した（Fig. 1a）。$Bu_4NClO_4$ を支持電解液とした測定においては、**1** は非可逆な波形を示す[3]ことから、NM 中において $ClO_4$ アニオンのドナー性が低下している可能性と考えれる。さらに、$LiClO_4$ 濃度の上昇に伴い、**1** の酸化電位が卑側にシフトしていることから、**1** のラジカルカチオンが安定化されていることがわかった。興味深いことに、1.0 M $LiClO_4$/NM 中での **1** の酸化電位は、0.1 M $Bu_4NClO_4$/HFIP 中よりも卑側に現れ、顕著なラジカルカチオン安定化効果が示唆された。

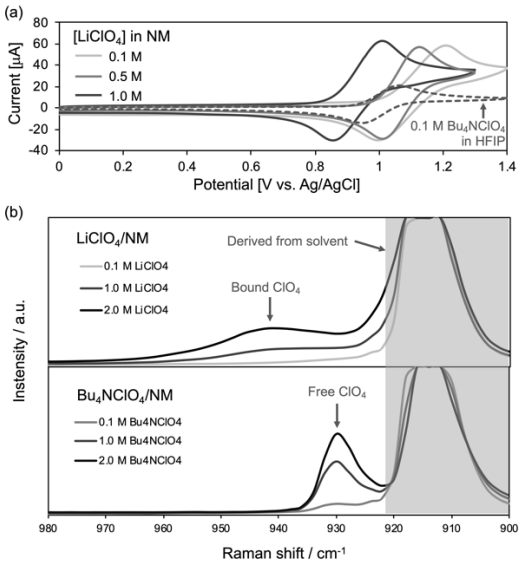



**Fig. 1** (a) CVs of **1** (2 mM) in X M $LiClO_4$/NM (X = 0.1, 0.5, 1.0). CV measured in 0.1 M $Bu_4NClO_4$/HFIP is also shown for comparison. (b) Raman spectra of 900-980 $cm^{-1}$ region with various concentration of $LiClO_4$ (top) or $Bu_4NClO_4$ (bottom) in NM.

続いて、NM 溶媒中でのラマンスペクトル測定を行った（Fig. 1b）。$LiClO_4$/NM 電解液を用いた場合には、940 $cm^{-1}$ 付近にブロードなピークが観測されたのに対し、$Bu_4NClO_4$/NM 電解液においては 930 $cm^{-1}$ にピークが現れた。既知のスペクトル[4]との比較より、前者をカチオンと相互作用した bound 種、後者をカチオンとの相互作用が小さい free 種にそれぞれ帰属した。

以上から、$LiClO_4$/NM 中では、$Li^+$と $ClO_4^-$が相互作用 bound 種を形成し、結果として $ClO_4^-$のドナー性が低下することによって **1** のラジカルカチオン種を安定化している可能性が示唆された。

(1) I. Colomer, A. E. R. Chamberlain, M. B. Haughey, T. J. Donohoe, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0088.
(2) N. Shida, Y. Imada, Y. Okada, K. Chiba, *Eur. J. Org. Chem. accepted.*
(3) N. Shida, Y. Imada, S. Nagahara, Y. Okada, K. Chiba, *Commun. Chem.* **2019**, 2, 24.
(4) (a) J. Grondin, D. Talaga, J.-C. Lasségues, W. A. Henderson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 938-944. (b) J. Grondin, J.-C. Lasségues, M. Chami, L. Servant, D. Talagaa, W. A. Henderson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4260-4267.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2E03

## エノールエーテルの電気化学的特性評価と[2+2]環化付加反応

○堀口元規，神谷秀博，岡田洋平（東農工大院工）

Electrochemical property of enol ether and [2+2] cycloaddition reaction
Genki Horiguchi, Hidehiro Kamiya, and Yohei Okada (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.)

### １．目的

電解による結合形成反応は，貴金属触媒や酸化剤・還元剤フリーで反応を進行させることができるという利点を有する。我々は，過塩素酸リチウム・ニトロメタン溶媒中におけるエノールエーテルのアノード酸化をきっかけとした，オレフィンとの[2+2]環化付加反応を報告してきた [1]。電子豊富な芳香環が，結合形成プロセスにおける電子供与体および受容体としての役割を果たしていることが示された [2]。本研究では，その新たにエノールエーテル基質を設計・合成し，オレフィンとの[2+2]環化付加反応を試みた。基質の電気化学特性評価に基づき，反応機構の推定を行うことを目的とした。

### ２．実験

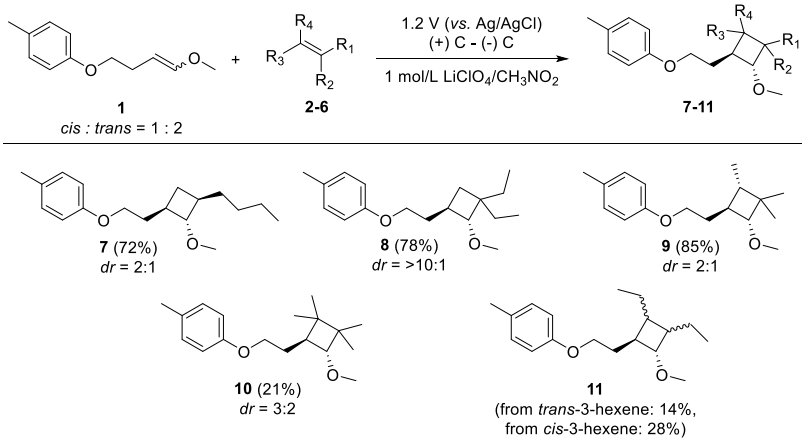
エノールエーテルと電子豊富な芳香環の両方を 1 分子内に有する基質 **1** を合成した。1 mol/L 過塩素酸リチウム/ニトロメタン溶液にエノールエーテル 0.2 mmol とオレフィン 4 mmol を加え定電位電解することで，[2+2]環化付加反応を試みた。通電量は 1F とした。電極はカーボンフェルトを用いた。基質および電解反応生成物のサイクリックボルタンメトリーは，1 mol/L 過塩素酸リチウム/ニトロメタン溶液中に基質濃度 2 mmol/L となるように基質を溶解させて行った。作用電極はグラッシーカーボン電極，参照電極は銀・塩化銀(Ag/AgCl)電極，対極は Pt 線とした。掃引速度は 50 mV/s，掃引範囲は 0~1.8 V とした。

### ３．結果および考察

合成したエノールエーテル **1** と種々のオレフィン間の[2+2]環化付加反応に成功した(Table 1)。基質および 4 員環生成物のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示した。エノールエーテル **1** は酸化波が 2 度観測され，そのピーク電位は 1.15 V *vs.* Ag/AgCl および 1.48 V *vs.* Ag/AgCl であった。一方，基質 **1** の二重結合を単結合としたエーテル型基質 **12** では，酸化波が 1 度だけ観測され，そのピーク電位が 1.32 V *vs.* Ag/AgCl であった。これらの結果から，低電位側のピークはエノールエーテルの酸化，高電位側のピークは芳香環の酸化に由来することが示唆された。また，4 員環生成物 **7** の酸化電位は 1.35 V *vs.* Ag/AgCl であり，電解反応系中で生じた 4 員環生成物の酸化は起こらないと推定される。以上より，エノールエーテル部位の酸化による活性種発生を起点として，4 員環生成物が得られたと推定される。

(1) (a) Chiba, K. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11314. (b) Arata, M. *et al.*, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4347. (c) Okada, Y.; Chiba, K. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4592.
(2) Okada, Y., *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 1882.

**Table 1** [2+2] cycloaddition reaction between enol ether and various alkene by electrolysis.



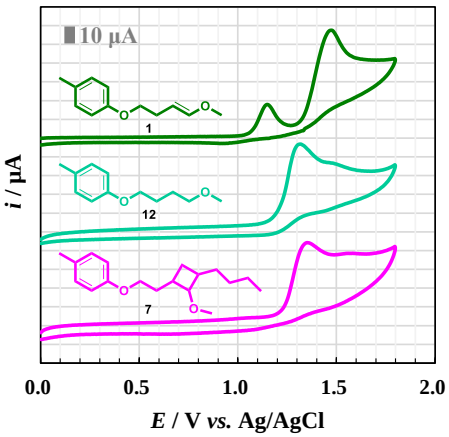




**Fig. 1** Cyclic voltammogram of substrates and [2+2] cycloaddition product.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2E04

## 界面電子移動反応による極性変換ディールスアルダー反応

○中山海衣，前田尚也，堀口元規，神谷秀博，岡田洋平（東農工大院工）

Umpolung Diels-Alder Reactions by Interfacial Electron Transfer

Kaii Nakyama, Naoya Maeta, Genki Horiguchi, Hidehiro Kamiya, Yohei Okada (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.)

### １．目的

近年，従来の加熱や貴金属を使用して行っていた酸化還元反応の方法から脱却する手段として，電子移動反応を用いる研究が注目されている．半導体光触媒はその電子移動反応を起こす触媒として知られており，半導体と基質の界面における電子移動によって酸化還元反応を起こす．我々はこれまで，過塩素酸リチウム／ニトロメタン溶液をメディアとして用いる電解付加環化反応を報告してきた[1]．これらの反応系はいずれも，陽極における酸化的な電子移動によって開始され，還元的な電子移動によって完結するレドックスニュートラルなプロセスである．半導体光触媒の界面では酸化還元双方の電子移動が進行することから，このような付加環化反応を高効率化できることが期待される[2]．今回の研究では，半導体光触媒の中でも化学安定性が高い等の利点を持つ酸化チタンに着目し，酸化チタン光触媒の酸化還元作用を利用した極性変換によるディールスアルダー反応の開発を試みた（Figure 1）[3]．

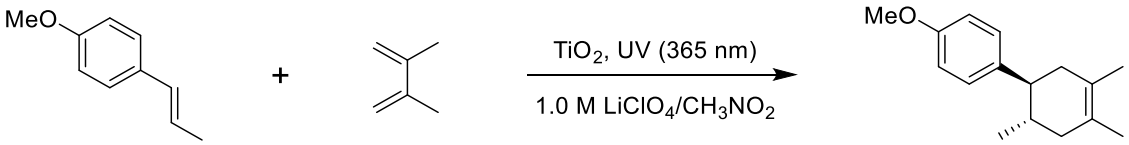



Figure 1. Diels-Alder Model Reaction.

### ２．実験

原料としたβ-メチルスチレンは，対応する種々のベンズアルデヒドから Wittig 反応によって合成した．光反応は，得られたβ-メチルスチレン 0.2 mmol とブタジエン 0.4 mmol を，1.0 M 過塩素酸リチウム／4 ml ニトロメタン系溶液中で，100 mg の酸化チタン共存下 UV 光を照射して行った．

### ３．結果および考察

β-メチルスチレンのベンゼン部位について MeO 基の置換位置を変えたところ，オルト，パラ位に関しては同等の収率が得られたが，メタ位に関しては収率の低下が確認できており，MeO 基の配向性が寄与したと考えられる（Figure 2. **1**-**3**）．また MeO 基の数を増やしたところ，電子密度と収率が反比例する結果が得られ（Figure 2. **1**, **4**, **5**），これは発生する反応活性種であるラジカルカチオンが．ベンゼン部位に局在しやすくなったことが原因として考えられる．そして貴金属触媒，電解では得られなかった生成物（Figure 2. **6**）について，高い収率で得ることができた．この結果は，酸化チタンの高い酸化還元作用安定性が機能したためであり，酸化チタン光触媒特有の性質を示す結果の一つであると言える．

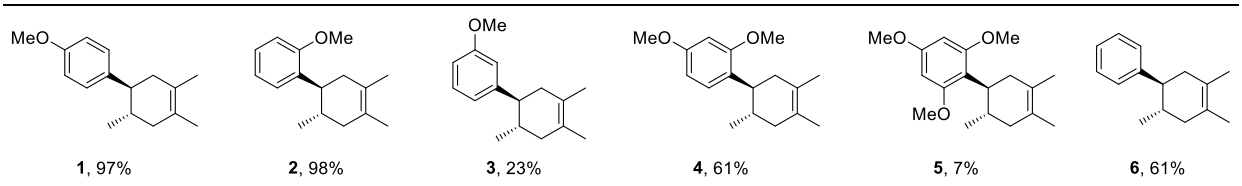



Figure 2. Scope of β-Methyl Styrene Derivatives for the Diels-Alder Reaction.

(1) Okada, Y.; Chiba, K. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4592-4630.
(2) Okada, Y.; Maeta, N.; Nakayama, K.; Kamiya, H., *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4948-4962.
(3) Nakayama, K.; Maeta, N.; Horiguchi, G.; Kamiya, H.; Okada, Y., *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2246-2250.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機電子移動化学における新潮流

# セッション7（招待講演/一般講演）

2020年3月18日(水) 10:00 ～ 10:45 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

主催：有機電子移動化学研究会

## [2E05(一般講演)] 光電気化学反応を利用したケトンの酸化反応

○舘野 拓之[1]、三石 雄悟[1]、佐山 和弘[1] （1. 産業技術総合研究所）

10:00 ～ 10:15

## [2E06(招待講演)] 光誘起電子移動反応を用いたチオフェン縮環多環芳香族化合物の合成

○松井 康哲[1] （1. 大阪府立大学）

10:15 ～ 10:45

©公益社団法人 電気化学会

# 2E05

## 光電気化学反応を利用したケトンの酸化反応

○舘野拓之，三石雄悟，佐山和弘（産総研）

Photoelectrochemical Oxidation of Ketones Using Iodine Mediator
Hiroyuki Tateno, Yugo Miseki, and Kazuhiro Sayama (AIST)

### １．目的

光電気化学反応は，太陽光エネルギーを利用することで，従来の電気化学反応よりも必要な電気エネルギーを大幅に低減することのできる手法として注目を集めている．中でも我々は酸化反応に着目し，酸化反応に安定な $BiVO_4$ や $WO_3$，$TiO_2$ といった酸化物系光電極を用いた過酸化水素や過硫酸など，種々の有用化成品が合成できることを報告している．[1] 一方で，本手法を有機変換反応へと適用した場合，光電極の強い酸化力により溶媒や支持電解質などの酸化が競合してしまい，電流効率は低いものであった．これに対し，我々は光電極との親和性が高いメディエーターを用いることで，種々の有機変換反応において電流効率を大幅に向上させることに成功している．[2] 本研究では，ヨウ素メディエーターによるヨードホルム反応を利用した，アセトフェノンの酸化による安息香酸の合成を行った（図１）．

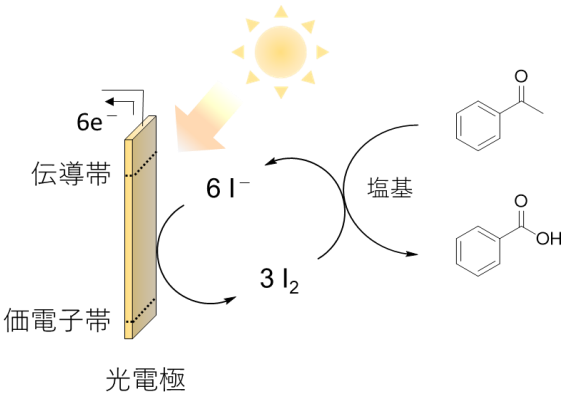



図１．光電気化学反応によるヨードホルム反応の概要図

### ２．実験

0.1 M $Bu_4NI$/MeCN 溶液中，作用極として $BiVO_4/WO_3$，対極として Pt メッシュ，二室型電解セル（Nafion 隔膜）を用いて定電流電解（0.5 mA $cm^{-2}$）を行った．通電後の溶液 800 μL に，0.1 M アセトフェノン/MeCN 溶液 100 μL と 0.1 M NaOH 水溶液 100 μL を加えて 30 分以上反応させた．反応後の溶液は HPLC により分析した．

### ３．結果および考察

0.1 M $Bu_4NI$/MeCN 溶液中，作用極として $BiVO_4/WO_3$ 光電極を用いて光照射下及び暗所下において電気化学測定を行った結果を図２に示す．暗所下では+0.4 V 付近からヨウ化物イオンの酸化電流が観察されたのに対し，光照射下では-0.1 V 付近へと大きく卑側にシフトした．続いて，$BiVO_4/WO_3$ 光電極を用い，光照射下においてヨウ化物イオンの酸化を行った．通電するとともに，溶液は黄色に呈色し，ヨウ化物イオンの酸化体が蓄積している様子が目視で確認できた．通電後の溶液に原料であるアセトフェノンと NaOH 水溶液を加えたところ，溶液は黄色から無色透明へと戻り，酸化体である安息香酸が 80%の電流効率で得られた．NaOH 水溶液を加えなかった場合，安息香酸は全く得られなかったことから，本反応には塩基が必須であることがわかる．本講演では，本反応系における光電極の種類やヨウ素源の影響についても併せて報告する．

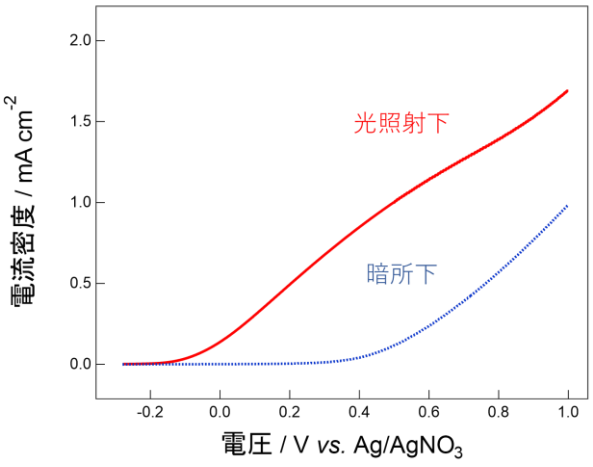



図２．$BiVO_4/WO_3$ 光電極を用いた 0.1 M $Bu_4NI$/MeCN の電気化学測定

(1) K. Sayama, *ACS Energy Lett.* **3**, 1093 (2018).
(2) H. Tateno, Y. Miseki, K. Sayama, *Chem. Commun.*, **53**, 4378 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2E06

## 光誘起電子移動反応を用いたチオフェン縮環多環芳香族化合物の合成

○松井康哲[1]（[1]大阪府立大学）

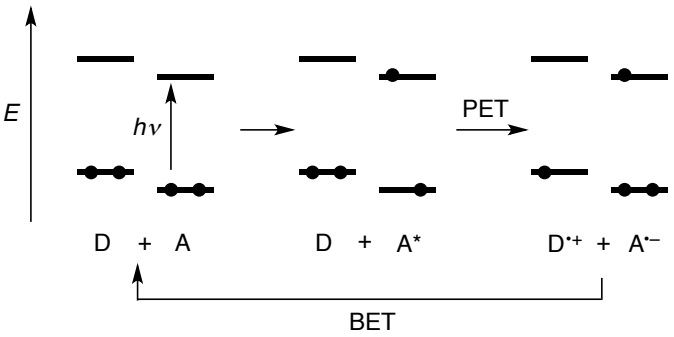
Synthesis of Thiophene-fused Polycyclic Aromatic Compounds Utilizing Photoinduced Electron Transfer Reaction
Yasunori Matsui[1,2] (Osaka Pref. Univ.) matsui@chem.osakafu-u.ac.jp

### 1. 緒言

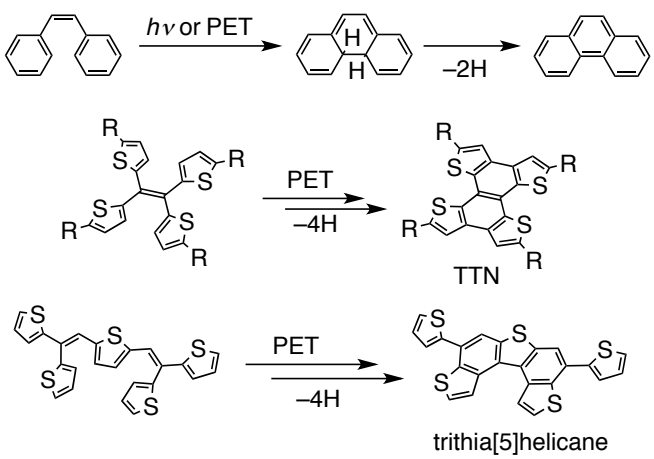
光誘起電子移動（Photoinduced Electron Transfer; PET）とは，光により電子供与体（D）または電子受容体（A）を励起し，ラジカルイオンペア（$D^{\bullet+}$ + $A^{\bullet-}$）を生成する現象である（Scheme 1）．通常は不活性な化合物であっても，ラジカルカチオン・ラジカルアニオンといった高活性な化学種を系中で生成することができるため，有機合成化学的にも有用である．さらに，酸化剤や電極反応を用いた場合に比べ，

・2 電子移動が起こらない
・活性種の濃度が低い
・逆電子移動（BET）反応が制御しやすい

といった特徴がある．我々は，スチルベン骨格において起こる光誘起電子移動環化―脱水素化反応（Scheme 2 上）に着目し，様々な新規π電子系の構築に取り組んでいる．このような反応では，複雑な共役系を一段階で構築できるだけでなく，有機半導体等に有用な生成物への誘導も可能である．本講演では，光誘起電子移動環化―脱水素化反応を駆使したチオフェン縮環多環芳香族炭化水素の合成について述べる．




**Scheme 1.** General description of the PET reaction between donor (D) and acceptor (A).




**Scheme 2.** Tandem 6π-cyclization–dehydrogenetion reactions to provide polycyclic aromatic compounds.

### 2. テトラチエニルエテンの光環化反応

テトラ(2-チエニル)エテンに対し，クロラニル存在下で光照射を行うと，1 段階でテトラチエノナフタレン（TTN）へ誘導することができる．このような光化学反応では，生成物の光吸収や過剰反応が問題となり，収率の低下がしばしば起こる[1]．しかし，紫外線透過チューブやプレート型流路を用いたフロー法の適用により，TTN を好収率で得ることができた．TTN 骨格は剛直であり，広いπ平面を有することから，有機半導体特性に期待し，スピンコート法により電界効果トランジスタの作製を行った．その結果，置換するアルキル基（R）によって正孔移動度（$\mu$）が $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ $cm^2/Vs$ と大きく異なることが明らかとなった．X 線結晶構造解析の結果，アルキル鎖により大きく結晶構造が大きく変化し，特にペンチル基を有する誘導体について，高い移動度が得られた．

### 3. ビス(ジチエニルエテニル)チオフェンの光環化反応

ビス(ジチエニルエテニル)チオフェンに対し，クロラニル存在下で光照射を行うと，1 段階でトリチア[5]ヘリセン骨格が得られる．興味深いことに，反応点にメチル基を導入していても脱メチル化を経由する芳香環化反応が進行し，好収率で生成物を与えた[2]．

発表では，これらに加え，筆者らの最新の研究成果についても紹介する．

(1) Yamamoto, A.; Matsui, Y.; Asada, T.; Naito, H.; Ikeda, H. *et al. J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3168–3176.
(2) Yamamoto, A.; Matsui, Y.; Ikeda, H. *et al. J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *331*, 48–55.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機電子移動化学における新潮流

# セッション8（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 10:45 ～ 11:45 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

主催：有機電子移動化学研究会

## [2E07(学生講演)] フロー電解リアクターを用いたアルデヒドのシアノメチル化反応

○國本 俊平[1]、田中 宏樹[1]、林田 賢佑[1]、光藤 耕一[1]、菅 誠治[1] （1. 岡山大学）

10:45 ～ 11:00

## [2E08(学生講演)] PEM型リアクターを用いるα-フェニル桂皮酸の電解不斉水素化反応

○深澤 篤[1]、田中 健太[1]、跡部 真人[1]、橋本 康嗣[2]、小堀 良浩[2]、佐藤 康司[2] （1. 横浜国立大学大学院、2. JXTGエネルギー(株)）

11:00 ～ 11:15

## [2E09(学生講演)] 合金電極触媒を用いたジフェニルアセチレンから*cis*-スチルベンへの選択的電解水素化

○野上 周嗣[1]、簑島 樹里[2]、深澤 篤[2]、田中 健太[2]、長澤 兼作[2]、光島 重徳[2]、跡部 真人[2] （1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学大学院 ）

11:15 ～ 11:30

## [2E10(一般講演)] SPE型プロピレン電解部分酸化反応における $PtO_x$アノードの触媒作用

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

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

# 2E07

## フロー電解リアクターを用いたアルデヒドのシアノメチル化反応

○國本 俊平，田中 宏樹，林田 賢佑，光藤 耕一，菅 誠治（岡山大）

Cyanomethylation of Aldehydes Using an Electrochemical Flow Reactor
Shumpei Kunimoto, Hiroki Tanaka, Kensuke Hayashida, Koichi Mitsudo and Seiji Suga (Okayama Univ.)

### １．目的

シアノ基は生物活性物質や機能性分子においてよく見られるだけでなく、様々な官能基に容易に変換可能な有機合成上重要な官能基である。分子にシアノ基を導入する方法として、シアニドを直接付加させる方法が最も一般的であるが、シアノメチル化は二炭素を一挙に増炭すると同時に、シアノ基を導入できる手法として、極めて重要である。Rossi らはアセトニトリルを電解還元することにより発生・蓄積させたシアノメチルアニオン等価体がカルボニル化合物に付加し、シアノメチル化体が得られることを報告しているが [1]、我々はこれを再現することができなかった。そこでこのシアノメチル化を再度見直し、さらに、マイクロフロー電解リアクターを用いた反応系へ展開することにより、高効率で芳香族アルデヒドのシアノメチル化が進行することを見出したので報告する。

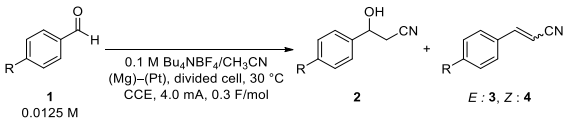
### ２．実験

まず、各種芳香族アルデヒドと $Bu_4NBF_4$ を含むアセトニトリル溶液を、通常のガラス製隔膜付きセルに白金電極を用いて電解還元（0.3 F/mol 通電）すると、対応するシアノメチル化体に加えて、その脱水体多くが得られた(Table 1)。物質収支や再現性もよくなかった。つぎに、この反応を、マイクロフロー電解リアクターを用いて行った(Table 2)。フロー系の特徴を活かした反応時間の精密制御と生成物の速やかな系外への排出により、副反応を抑え、目的物がより高収率で得られるのではないかと期待した。

### ３．結果および考察

通電量の検討を Table 2 に示す。芳香族上にブロモ基を有する基質においては 0.41-0.50 F/mol、メトキシ基を有する基質においては 0.36-0.50 F/mol の通電量時に、目的物 **2** が最も良い収率で得られた。ブロモ基を有する基質からは、極めて高い選択性で目的物 **2** を得ることに成功した。一方、メトキシ基を有する基質においては、やや反応の選択性は低下するが、物質収支良く、目的物 **2** を最大 77%の収率で得た。以上のように、マイクロフロー電解リアクターを用いることで、バッチ系(Table 1)に比べて格段に物質収支よく、目的物 **2** を選択的に得ることができることがわかった。

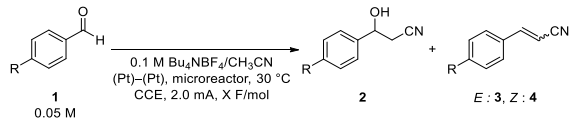
**Table 1. バッチ系シアノメチル化反応**




| R | yield (%)[a] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **1** | **2** | **3** | **4** | **1+2+3+4** |
| Br | trace | 45 | 12 | 3 | 60 |
| F | trace | 40 | 15 | 2 | 57 |
| $CF_3$ | trace | 33 | 5 | 1 | 39 |
| OMe | 8 | 9 | 45 | 9 | 71 |
| Me | trace | 26 | 37 | 6 | 69 |

[a]Determined by $^1$H NMR.

**Table 2. フロー系シアノメチル化反応**




| R | electric quantity X (F/mol) | yield (%)[a] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **1** | **2** | **3** | **4** | **1+2+3+4** |
| Br | 0.25 | 36 | 59 | 3 | 1 | 98 |
| | 0.31 | 22 | 70 | 1 | trace | 93 |
| | 0.36 | 16 | 79 | trace | trace | 96 |
| | 0.41 | 6 | 90 | trace | trace | 96 |
| | 0.50 | 1 | >97 | 2 | trace | >99 |
| | 0.62 | 1 | 84 | 2 | trace | 86 |
| | 0.99 | trace | 76 | 5 | trace | 81 |
| OMe | 0.31 | 17 | 61 | 3 | trace | 82 |
| | 0.36 | 20 | 76 | 6 | 2 | >99 |
| | 0.41 | 14 | 77 | 8 | 2 | >99 |
| | 0.50 | 11 | 76 | 9 | 2 | 99 |
| | 0.62 | 1 | 70 | 13 | 3 | 92 |

[a]Determined by $^1$H NMR.

(1) Biandhi, G.; Feroci, M.; Rossi, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3863–3866.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2E08

## PEM 型リアクターを用いるα-フェニル桂皮酸の電解不斉水素化反応

○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]
（横国大院[1]，JXTG エネルギー（株）[2]）

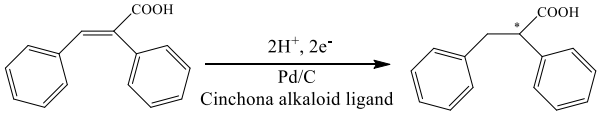
Electrocatalytic Asymmetric Hydrogenation of α-Phenylcinnamic Acid in a PEM Reactor

Atsushi Fukazawa[1], Kenta Tanaka[1], Yasushi Hashimoto[2], Yoshihiro Kobori[2], and Yasuhsi Sato[2], Mahito Atobe[1]
(Yokohama National University[1], JXTG Nippon Oil & Energy Corporation[2])

### 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な不斉水素化反応の検討を実施してきた．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の制限がなく，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性の高いものが実現できる．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)を不斉修飾剤とした場合に 50%ee 程度の不斉収率がこれまでに得られている．本検討では，さらに種々の基質について検討を行い，不斉収率に与える影響を検討した．




Scheme 1. Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of α-phenylcinnamic acid with cinchona alkaloid modifier.

### 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シンコニジン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 0.5 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．

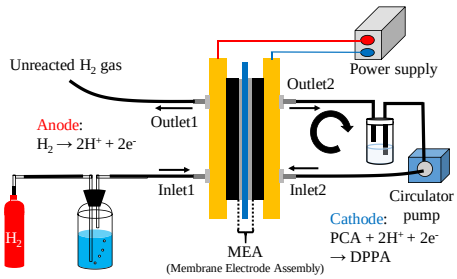



Fig. 1 Schematic image of a PEM reactor system.

### ３．結果および考察

本検討では PCA の置換基を変えることで置換基が電流効率(Current efficiency: c.e.)並びに不斉収率(Optical yield: o.y.)に与える影響を系統的に調査した(Fig. 2)．α位のフェニル基が高いエナンチオ選択性を発現させるために必要であることが明らかとなった．また，電子供与・吸引基を導入した場合には C=C の電子密度が変化し，電流効率に影響を与えた．不斉収率に関しては大きな影響は見られなかった．トリフルオロメチル基を導入した場合に最大の不斉収率（51%ee）が得られた．
なお本発表では，一連の検討の詳細を報告する予定である．

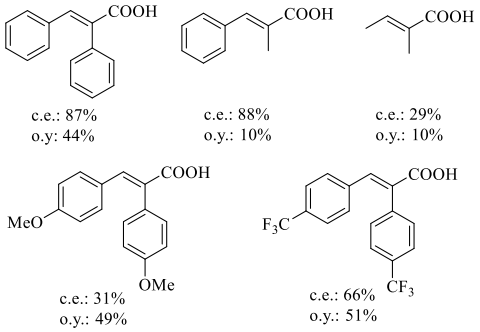



Fig. 2 Electrocatalytic asymmetric hydrogenation of α,β-unsaturated acids in a PEM reactor.

### 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．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2E09

## 合金電極触媒を用いたジフェニルアセチレンから *cis*-スチルベンへの選択的電解水素化

○野上周嗣[1]，簑島樹里[2]，深澤篤[2]，田中健太[2]，長澤兼作[3]，光島重徳[2,3]，跡部真人[2,3]
（横国大[1]，横国大院[2]，横国大 IAS[3]）

Electrocatalytic Hydrogenation of Diphenylacetylene to *cis*-Stilbene Using Alloy Electrode Catalysts

Shuji Nogami,[1] Juri Minoshima,[2] Atsushi Fukazawa,[2] Kenta Tanaka,[2] Kensaku Nagasawa,[3] Shigenori Mitsushima,[2,3] Mahito Atobe[2,3]
(Yokohama National University,[1] Graduate School of Yokohama National Univ.,[2] IAS, Yokohama National Univ.[3])

---

### １．目的

アルキンから *Z*-アルケンへの水素化反応は有機合成において重要な反応である．しかし広く知られている Lindlar 触媒を用いた手法は，有毒な鉛化合物を用いていることからこれに代わるより安全で効率的な手法の開発が求められている．本研究室では Pd 電極触媒を使用したプロトン交換膜(PEM)型リアクターにより，99%以上の選択率で *cis*-スチルベンの合成に成功している．[1] しかしながら，反応速度すなわち電流密度に課題が残されている．そこで，HER 活性が高い Pt および Ir は $H_{ad}$ 生成も活性であることに着目し，PtPd および IrPd 合金電極触媒の使用により高選択率かつ高い電流密度での電解水素化が実施されると考えた．

### ２．実験

PEM 型リアクターによりジフェニルアセチレンの電解水素化を行った．カソード電極には担持量が 0.5 mg $cm^{-2}$ である各種金属触媒を，アノード電極には DSE®電極を用いた．固体電解質には Nafion®膜を用いた．ジフェニルアセチレンはシクロヘキサンに溶解させて 1 M の溶液とし，カソード側に供給した．アノード側には 1 M 硫酸水溶液を供給した．Figure 1 に装置の概略図を示す．

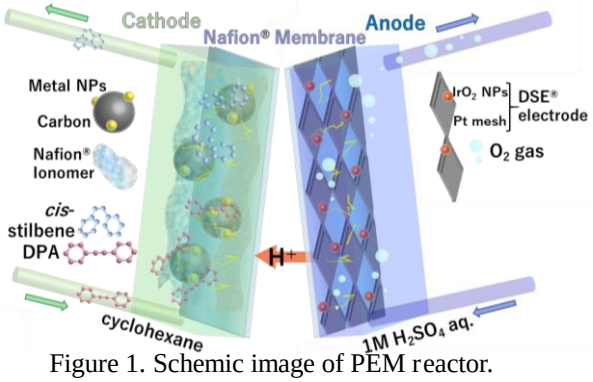



Figure 1. Schemic image of PEM reactor.

### ３．結果および考察

ジフェニルアセチレンの電解を Pt，Pt80Pd20，Pt50Pd50，Pt20Pd80，Pt1Pd99，Pd 電極触媒について実施した．各電位における電解液を採取し *cis*-スチルベンを HPLC により定量することで，*cis*-スチルベン生成に使われた部分電流密度を算出し Figure 2 にまとめた．Figure 2 より Pt1Pd99 合金電極触媒を使用した場合，0~ -0.1 V *vs.* RHE 付近でおよそ Pd 電極触媒の約 5 倍ほどの電流密度が得られた．この電位範囲では 90%以上の選択率を示したため，高選択率かつ高い電流密度での電解水素化が実現された．高選択率を保ちながら顕著に電流密度が向上した理由は，Pt と Pd のシナジー効果が発現したためであると考えられる．具体的には Pt から Pd への吸着水素のスピルオーバーが起きていると推測される．Pt は貴側の電位において高いプロトン還元能を示すため，効率的に吸着水素を生成する．また Pd は水素原子を吸着しやすく，高い選択率でアルキンの水素化反応を行える．つまり，エンタルピー的に Pt サイトから Pd サイトへ吸着水素のスピルオーバーが起こり，選択的かつ効率的なジフェニルアセチレンの水素化が行われたと考えられる．一方，IrPd 合金触媒系においても同様なメカニズムがはたらいていると考えられる．したがって，合金触媒の使用により高選択率かつ高い電流密度での電解水素化が達成された．

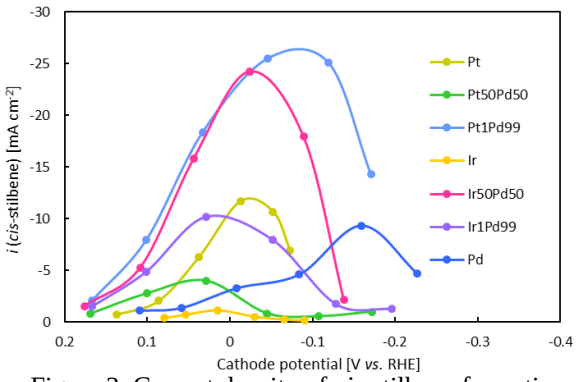



Figure 2. Current density of *cis*-stilbene formation Using Pt(x)-Pd(y) electrode catalysts.

### 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．

(1) A. Fukazawa, et al., *ACS Sustainable Chem. Eng*. **7**, 11050 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2E10

## SPE 型プロピレン電解部分酸化反応における $PtO_x$ アノードの触媒作用

星野良輔[1]，○井口翔之[1]，山中一郎[1]（東工大[1]）

$PtO_x$ anode catalyst for epoxidation of propylene using SPE-type electrolysis cell

Ryosuke Hoshino,[1] Shoji Iguchi,[1] and Ichiro Yamanaka[1] (Tokyo Tech.[1])

### １．目的

プロピレンオキシド（以下，PO）は工業的に重要な中間原料であるが，主にクロロヒドリン法やハイドロパーオキサイド法などの環境負荷が大きい多段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 $C_3H_6$ 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[1,2]．Nafion® 膜に浸み込んだ水がアノードで電気化学的に酸化され，アノードに生じた活性種により $C_3H_6$ が酸化されると考えている．本研究では，Pt black を部分的に酸化した $PtO_x$ をアノード触媒として $C_3H_6$ 電解酸化を行い，触媒表面の Pt 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 Pt black を焼成して調製した．$H_2PtCl_6$ 水溶液をエタノールに溶解させ，Pt に対して 12 当量の $NaBH_4$ を加えて室温で攪拌した．得られた懸濁液から固体を濾別し，イオン交換水で洗浄して Pt black とした（以下, self-Pt と表記する）．self-Pt を 20%$O_2$/He ガス流通下で焼成し，self-Pt(20%$O_2$, $T$ K) を得た（$T$ = 298～773）．self-Pt(20%$O_2$, $T$ K) 70 mg と PTFE パウダーを混練し，直径 16 mm に成型してアノードとした．カソードは，50wt%Pt/XC72 触媒を直径 16 mm の GDL-25BC に塗布して作製した．アノードとカソードで Nafion 膜を挟み，413 K でホットプレスして MEA とした．

SPE 型プロピレン電解部分酸化反応は，MEA を隔膜とする 2 室型電解セルを用いて行った．MEA を電解セルの中央にセットし，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 $C_3H_6$ を 15 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．

### ３．結果および考察

Fig.1 に, 焼成温度を変化させて調製した self-Pt(20%$O_2$, $T$ K) 触媒を用いた $C_3H_6$ 電解酸化反応における，生成物収量と PO 生成のファラデー効率を示す. 生成物は, PO, アセトン, $CO_2$, $O_2$ である．焼成温度の上昇に伴って PO 収量が増大し，623 K において 74.2 μmol に達した．焼成前と比較すると，PO 収量が約 9 倍，PO 生成のファラデー効率が 4.5 倍に増加した．一方，773 K で焼成すると，$PtO_x$ 種の分解および Pt の顕著な結晶化が進行し，比表面積が大きく低下したため，電化酸化活性をほとんど示さなかった．最も活性が高い self-Pt(20%$O_2$, 623 K) について，昇温脱離法と XANES スペクトルの線形結合フィッティングからバルク平均の Pt 酸化数を見積もったところ，$PtO_{0.28}$（0.55 価に相当する）であった．発表では，焼成時の $O_2$ 濃度が活性に及ぼす影響や，XPS から求めた触媒表面の Pt 酸化数と $C_3H_6$ 電解酸化活性との関係について議論する．

本発表は，CREST「革新的反応」JPMJCR18R1 の成果である．

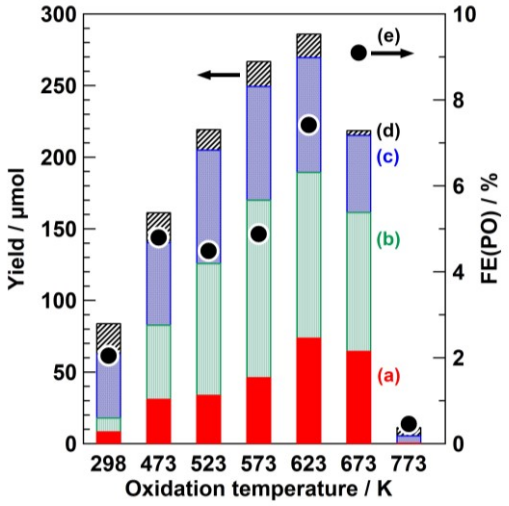



Fig.1 Activities of $PtO_x$ anodes for electrocatalytic $C_3H_6$ oxidation using the SPE-type electrochemical cell. Bar graph: products yields of (a) PO, (b) acetone, (c) $CO_2$, and (d) $O_2$. Circle plot (e): faraday efficiency for PO formation.

(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).
(2) 星野，片岡，井口，山中，2019 年電気化学秋季大会，2A05 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機電子移動化学における新潮流

# セッション9（特別講演）

2020年3月18日(水) 11:45 〜 12:30 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

主催：有機電子移動化学研究会

## [2E11(特別講演)] 光酸を利用した新しい反応の開発

○椿 一典[1] （1. 京都府立大学 大学院生命環境科学研究科）

11:45 〜 12:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2E11

## 光酸を利用した新しい反応の開発

○椿 一典（京都府立大学）

Development of New Reactions Using Photoacids

Kazunori Tsubaki (Kyoto Prefectural Univ.)

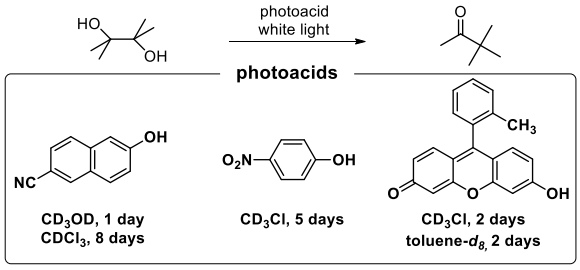
### １．目的

プロトンを解離できる置換基 (OH, COOH など) を有する芳香環化合物は基底状態と励起状態で酸性度が大きく変化する。このような現象は光酸と呼ばれる。光酸は光化学分野では広く知られているが、励起状態の寿命はナノ秒オーダーと短く、さらに解離したプロトンの再結合が起こることから、合成分野における応用例はほんの数例しか報告がない。我々はほとんど理論でしか知られていなかった光酸を有機合成における酸触媒として利用することを目指し、研究を進めている。

### ２．実験

分子間での光酸の利用を目指し、反応のスクリーニングを行った。酸で触媒される反応としてピナコール転位反応を選択し、フェノール類を光酸として用いて反応検討を行った。しかしどの条件下においても反応の進行は見られなかった (Scheme 1)。これは解離したプロトンが基質と反応するよりも先に再結合することが原因であると考えた。そこで解離したプロトンの寿命の短さを解消するため、分子内に反応点、光酸部位、光励起可能なベンゼン環のすべてを組み込んだ基質 **1** を設計した。

**Scheme 1.** 光酸を用いたピナコール転位反応検討




### ３．結果および考察

基質 **1** に対し光の照射と非照射を繰り返したところ、光照射時のみ反応は進行し、化合物 **2** へ変換されることが判った (Figure 1)。本反応が光酸による分子内反応かどうかを見極めるため、化合物 **1** の水酸基のパラ位に置換基を導入した基質を合成し、置換基が光酸部位に与える影響を調査した。基質の減少量の対数と時間をプロットすると、すべての基質において直線関係が得られ、本反応の律速段階が一分子的であることが分った (Figure 2a)。さらに反応速度定数 ***k*** を求め、***k*** とハメットの置換基定数をプロットした。その結果、当初予想していたパラ位の置換基定数との相関は見られずメタ位の置換基定数と強い相関 (R=0.9886) が見られた (Figure 2b, 2c)。

本講演では、これらに加えより詳細な反応機能について発表する。やや分野のことなる電気化学会の諸先生からのコメントを頂き、今後の研究に役立てたいと願っている。

**Figure 1.** 化合物 1 から 2 への変換

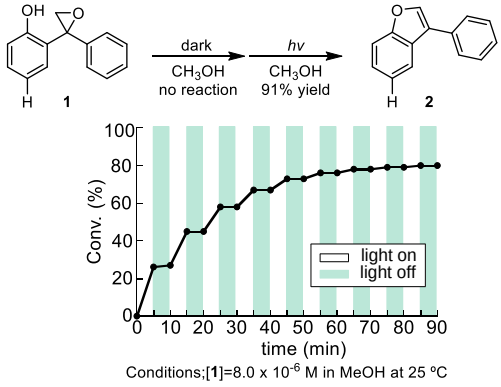
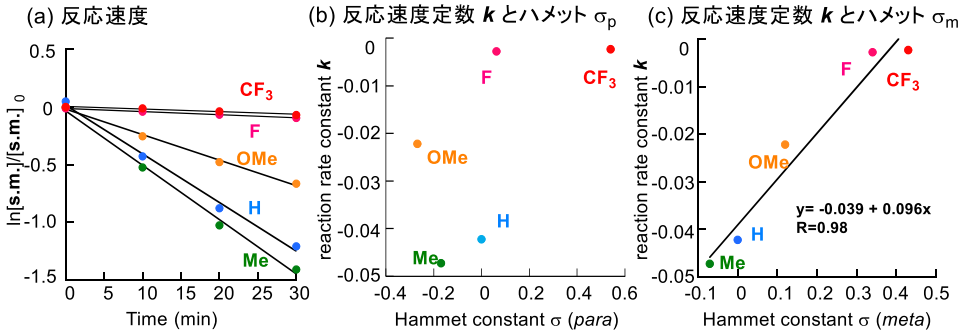



**Figure 2.** 光照射下での反応速度および反応速度定数と置換基定数との相関




Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

# 【生命科学と電気化学】

## セッション7（一般講演）

2020年3月18日(水) 09:00 ～ 10:00 A6会場(生命) (2341)

主催：生物工学研究会

[2F01(一般講演)] 微小電極を用いたシトクロム*c*とシトクロム*c*オキシダーゼの電子移動測定

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

09:00 ～ 09:15

[2F02(一般講演)] EQCM測定を利用したシトクロム*c*の酸化還元挙動の解析

○山田 浩平[1]、丸山 皓己[1]、朝倉 則行[1] （1. 東京工業大学）

09:15 ～ 09:30

[2F03(一般講演)] 直接電子移動型 FADグルコース脱水素酵素における電子伝達能の向上

○伊藤 広平[1]、奥田 順子[2]、津川 若子[1]、浅野 竜太郎[1]、池袋 一典[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大院工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:30 ～ 09:45

[2F04(一般講演)] シトクロム$b_{562}$融合による新規直接電子移動型 FAD依存型グルコース脱水素酵素の構築と機能解析

○柳瀬 琢望[1]、奥田 順子[2]、小嶋 勝博[1]、津川 若子[1]、浅野 竜太郎[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大院・工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2F01

## 微小電極を用いたシトクロム *c* とシトクロム *c* オキシダーゼの電子移動測定

○北乾巧也[1]，相川智洋[1]，朝倉則行[1]（東工大[1]）

Electron transfer measurement between Cytochrome *c* and Cytochrome *c* Oxidase using tip electrode.
Takuya Kitainui,[1] Tomohiro Aikawa,[1] and Noriyuki Asakura[1] (Tokyo Institute of Technology[1] )

### １．目的

電子移動反応は、拡散している分子同士が複合体を形成し、電子移動複合体に変換の後、電子移動が進行する。したがって、電子移動反応を分子レベルで調べるためには、電子移動複合体を選択的に測定する必要がある。しかし、拡散系では複合体形成が律速段階となるので、通常の速度論的測定は困難である。

そこで、本研究では、微小電極を用いて意図的に分子同士を接近させ、電子移動複合体での電子移動を測定することを目的とした。測定には、電子伝達ペアであるシトクロム *c* とシトクロム *c* オキシダーゼを用いた。それぞれの分子の電子伝達部位が接触するように配向を制御して電極に固定化し、電極同士を接近させることで、シトクロム *c* とシトクロム *c* オキシダーゼの電子移動を測定できると考えた。

### ２．実験

基盤電極にシトクロム *c* の単分子層を構築した。微小電極には、シトクロム *c* オキシダーゼの単分子層を構築した。

微小電極をピエゾモーターに接続し、0.1 nm スケールで基盤電極へ接近させた。接近させた各地点でサイクリックボルタンメトリーを行ない、分子同士が接触しているかどうかを調べた。

シトクロム *c* とシトクロム *c* オキシダーゼが接触した状態でサイクリックボルタンメトリーを行い、シトクロム *c* とシトクロム *c* オキシダーゼ間の電子移動を測定した。

### ３．結果および考察

Fig.1(a)では、基盤電極に 0.094 V の電位を印加し、シトクロム *c* を還元状態に保ちながら微小電極でサイクリックボルタンメトリーを行った。0.35 V 付近で電流値の直線的な増加が見られた。これは還元型シトクロム *c* からシトクロム *c* オキシダーゼへの電子移動が進行したことによる電流値の増加である。

Fig.1(b)では基盤電極に 0.394 V の電位を印加し、シトクロム *c* を酸化状態に保ちながら微小電極でサイクリックボルタンメトリーを行った。Fig.1(a)とは異なり、電流値の直線的な増加が見られなかった。これはシトクロム *c* オキシダーゼから酸化型シトクロム *c* への電子移動が進行していないということで、酵素反応が逆向きに進行しないことと一致する。

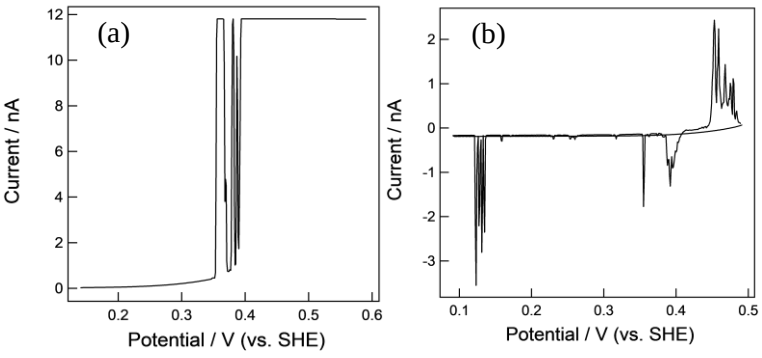



Fig.1 Cyclic voltammograms of tip electrode (a) at 0.094 V of substrate electrode potential and (b) at 0.394 V of substrate electrode potential.

以上のことから、シトクロム *c* とシトクロム *c* オキシダーゼの電子伝達部位同士を接触させ、電子移動反応を測定できた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2F02

## EQCM 測定を利用したシトクロム *c* の酸化還元挙動の解析

○山田 浩平[1]、丸山皓己[1]、朝倉 則行[1]（1. 東京工業大学）

Redox behavior of cytochrome c by EQCM measurement.

Kouhei Yamada, Hiroki Maruyama,and Noriyuki Asakura (Tokyo Institute of Technology)

### １．目的

酸化還元タンパク質シトクロム *c* は生体内の電子伝達において、電子受容の後、溶液中を移動し電子供与していると考えられている。本研究では、シトクロム *c* が酸化還元の際の挙動を測定し、電子伝達のメカニズムを明らかにすることを目的とした。酸化還元と同時に起こるシトクロム *c* の動きを調べるために、高感度 EQCM 測定を行った。EQCM 測定とは、電極反応とナノグラム秤量法である QCM 法との同時測定法である。高感度化により、酸化還元と同時に分子の電極表面への接近を測定できる。

### ２．実験

図 1 に示すような 3 種類のシトクロム *c* 固定化電極を調製した。電極 A はメルカプトウンデカン酸(MUA)単分子層にシトクロム *c* を結合させた。この電極はシトクロム *c* が電極表面に近づくための空間がない。電極 B は、メルカプトプロピオン酸(MPA)とメルカプトウンデカン酸(MUA)の混合単分子層を用いたシトクロム *c* 固定化電極、電極 C は、メルカプトプロパノール(MPO)とメルカプトウンデカン酸(MUA)の混合単分子層を用いたシトクロム *c* 固定化電極である。いずれも隣り合うシトクロム *c* 間の距離は約 13Å であり、電極 A とは異なり、シトクロム *c* が電極に近づく空間を有している。また、電極 B の表面は MPA により負に帯電しているので、塩基性タンパク質であるシトクロム *c* と静電的に引き合う。一方、電極 C は、シトクロム *c* との静電的な作用はほとんどない。これら 3 つの電極を用いて、EQCM 測定を行った。

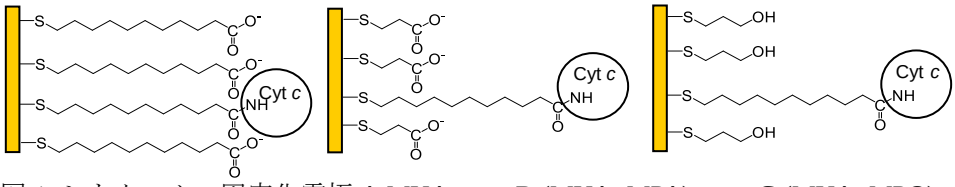



図 1 シトクロム *c* 固定化電極 A:MUA-cyt *c*,B:(MUA+MPA)-cyt *c*,C:(MUA+MPO)-cyt *c*

### ３．結果および考察

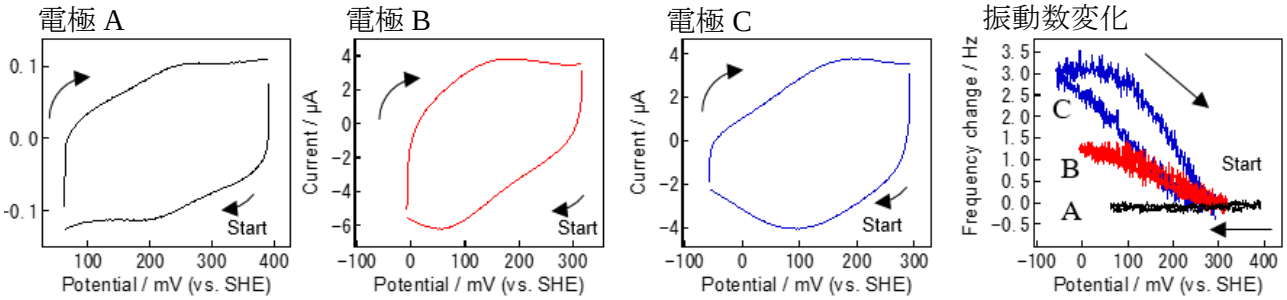



図 2 シトクロム *c* 固定化電極の CV と同時測定した振動数変化

図 2 は電極 A,B,C のサイクリックボルタモグラムである。いずれもシトクロム *c* が酸化還元していることがわかった。

図 2 にそれぞれのサイクリックボルタンメトリーと同時に測定した振動数変化を見ると、電極 A は酸化還元しても振動数変化が見られないことから、シトクロム *c* は動いていないことがわかった。これに対し、電極 B と電極 C は還元型になると振動数が増加し電極から遠ざかることがわかった。このことから、酸化還元により、シトクロム *c* が動いていることが明らかとなった。さらに、電極 C の振動数の変化量は、電極 B よりも大きいことから、電極 C においてシトクロム *c* の移動距離が長いといえる。したがって、電極 B はシトクロム *c* の移動が静電的引力により抑制されていることがわかった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2F03

## 直接電子移動型 FAD グルコース脱水素酵素における電子伝達能の向上

○伊藤広平[1]，奥田順子[2]，津川若子[1]，浅野竜太郎[1]，池袋一典[1]，早出広司[2]
(東京農工大[1]，The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2])

Improvement of electron transfer ability on the direct electron transfer type-FAD glucose dehydrogenase
Kohei Ito[1], Junko Okuda-Shimazaki[2], Wakako Tsugawa[1], Ryutaro Asano[1], Kazunori Ikebukuro[1], Koji Sode[2]
(Tokyo University of Agriculture and Technology[1], The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2])

---

### １．目的

血糖値の管理は糖尿病患者の健康管理に重要である。カビ由来 FAD 依存型グルコース脱水素酵素(FADGDH)は酸素を電子受容体とせず、基質特異性が高いことから自己血糖測定(Self-Monitoring of Blood Glucose: SMBG)機器のセンサー素子として実用化されている。一方、持続型血糖測定(Continuous Glucose Monitoring: CGM)機器はリアルタイムによる血糖値管理を可能にすることからインスリンポンプとの組み合わせをはじめ、今日の糖尿病治療における重要な役割を担っている。CGM 機器のセンサー素子には酵素と電極間での直接的な電子移動 (Direct Electron Transfer: DET)の原理に基づく計測が理想的である。当研究室はこれまでに CGM 機器への応用を目指し、FADGDH に対してセロビオース脱水素酵素(Cellobiose dehydrogenase: CDH)の電子伝達ドメインを融合することで、FADGDH に対する DET 能の付与した酵素、直接電子移動(DET)型 FADGDH の構築に成功している。今後の CGM センサーへの応用を念頭に、さらなる DET 能の向上が望まれている[1]。そこで本研究では、これまでに報告した DET 型 FADGDH の DET 能を向上した変異体の獲得を試みた。

### ２．実験

これまでに構築した DET 型 FADGDH は CDH の結晶構造情報を模倣することで、電子伝達ドメインのヘムを介して電極との DET を可能としている。電子伝達効率を改変するために、FADGDH と電子伝達ドメインの結晶構造情報をもとに、蛋白質表面の荷電の分布を予測した。そして、二つのドメイン界面の電荷情報をもとに、表面電化の改変を目的とした部位特異的変異導入を行った。構築した融合酵素変異体遺伝子を *Pichia pastoris* のゲノムに導入し、メタノール誘導により酵素の分泌発現を試みた。培地上清より回収した酵素試料を陰イオン交換クロマトグラフィーおよびゲルろ過クロマトグラフィーにより精製した。組換え生産した酵素の酵素特性検討として(1)SDS-PAGE 解析による融合タンパク質の発現確認，(2)脱水素酵素活性測定，(3)スペクトル測定によるグルコース添加後のヘムに由来する吸光度変化の観察を行った。また、電極上に変異 DET 型 FADGDH を固定化し、種々の濃度のグルコースに対してアンペロメトリー測定を行った。

### ３．結果および考察

酵素の表面の荷電分布を予測した結果、DET 型 FADGDH で接触することが予想される FADGDH および電子伝達ドメイン間の界面において表面が負に帯電していることが予想された。SDS-PAGE 解析の結果、*P. pastoris* を用いて組換え生産した変異 DET 型 FADGDH は、野生型と同様に糖鎖が付加されていることが示唆された。また、脱糖鎖処理を行った酵素は融合タンパク質の理論分子量付近にバンドが観察されたことから、目的の分子の発現が確認された。脱水素酵素活性測定の結果、融合タンパク質は野生型 FADGDH のグルコースに対する活性を維持し、基質特異性にも変化がないことが示された。スペクトル解析の結果、グルコースの添加後時間経過に伴ってヘムの還元に由来するスペクトルが観察され、分子内電子伝達が可能であることが示唆された。また、電極との直接電子移動能を電気化学的に評価した結果、グルコースの添加に伴って変異型 DET 型 FADGDH では野生型と比較して高い電流値が得られたことから、変異導入によって DET 能が向上した変異体の獲得に成功した。

(1) K. Ito, J. Okuda-Shimazaki, K. Mori, K. Kojima, W. Tsugawa, K. Ikebukuro, C.-E. Lin, J. T. Labelle, H. Yoshida, K. Sode, *Biosens. Bioelectron.*, **123**, 114 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2F04

## シトクロム $b_{562}$ 融合による新規直接電子移動型 FAD 依存型グルコース脱水素酵素の構築と機能解析

○柳瀬 琢望[1], 奥田 順子[2], 小嶋 勝博[1], 津川 若子[1], 浅野 竜太郎[1], 早出 広司[2]（東京農工大[1], The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2]）

Construction and characterization of novel direct electron transfer type FAD-dependent glucose dehydrogenase by fusing cytochrome $b_{562}$

Takumi Yanase,[1] Junko Okuda-Shimazaki,[2] Katsuhiro Kojima,[1] Wakako Tsugawa,[1] Ryutaro Asano,[1]and Koji Sode[2]
(Tokyo University of Agriculture and Technology[1] The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2])

### １．目的

血糖値測定機器として、グルコース酸化反応を触媒する酵素をセンサ素子とした電気化学的グルコースセンサが汎用されている。血糖測定機器では人工電子受容体（メディエータ）による酵素と電極間の電子伝達を仲介する原理が現在主流であるが、このようなメディエータを必要とせず酵素から電極への直接電子移動に基づく検出原理は、人体に有害な化学物質の漏出の危険が無いため、持続血糖測定機器への応用に理想的である。一方、真菌由来 FAD 依存型グルコース脱水素酵素 (FADGDH) は基質の酸化反応に溶存酸素の影響を受けず、高い基質特異性を有することからグルコースセンサ素子として汎用されている酵素である。しかし、酸化還元中心である補酵素 FAD が分子内部に埋没しているため酵素から電極への直接電子移動は極めて起こりにくい。これまで当研究室では FADGDH にセロビオース脱水素酵素の電子伝達ドメインを融合することで直接電子移動型 FADGDH の構築を試みてきた。本研究では大腸菌内で組み換え生産可能なヘム蛋白質、大腸菌由来シトクロム $b_{562}$ ($b_{562}$) を FADGDH に融合することで大腸菌で組み換え生産できる直接電子移動型 FADGDH の構築を目指した。FAD からの電子受容体として機能することを期待し、FADGDH の N または C 末端に対して大腸菌由来シトクロム $b_{562}$ を融合したタンパク質を構築し、その直接電子移動能の評価を行った。

### ２．実験

大腸菌細胞質内での発現が可能で、かつ電子受容体として機能する $b_{562}$ を *Botryotinia fuckeliana* 由来 FADGDH の N 末端（$b_{562}$-GDH）あるいは C 末端（GDH-$b_{562}$）に対して融合した融合タンパク質の発現ベクターを構築した。この発現ベクターを大腸菌に形質転換し組換え生産を行った。大腸菌破砕上清より、$Ni^{2+}$アフィニティークロマトグラフィー、陰イオン交換クロマトグラフィーを行うことで、$b_{562}$-GDH および GDH-$b_{562}$ の精製試料を調製した。精製試料について SDS-PAGE、脱水素酵素活性測定、基質存在下における経時的なスペクトル測定を行うことで、FAD からヘムへの分子内電子伝達を評価した。また各種融合タンパク質を金電極上に固定化した酵素電極を作製し、印加電位+400 mV vs. Ag/AgCl によるアンペロメトリー測定による種々のグルコース濃度に対する電気化学的評価を行った。

### ３．結果および考察

精製試料の SDS-PAGE 解析を行った結果、目的の融合タンパク質の精製を確認した。また酵素活性測定ではそれぞれ融合タンパク質が脱水素酵素活性を維持していることを確認した。グルコース存在下のスペクトル測定では、どちらの精製試料においても 562 nm における還元型ヘムに由来するピークの上昇が確認され、FAD からヘムへの電子伝達が行われていることが示唆された。しかし、$b_{562}$-GDH ではグルコース添加直後にピークの迅速な上昇が観察されたのに対し、GDH-$b_{562}$ ではピークの上昇が遅く、分子内電子伝達速度が $b_{562}$-GDH と比較して低い可能性が示唆された。またクロノアンペロメトリー測定の結果、$b_{562}$-GDH 固定化金電極ではグルコース濃度依存的に電流応答がみられ、融合タンパク質の明確な直接電子移動能が確認された。一方、GDH-$b_{562}$ 固定化金電極では大きな応答電流値の上昇が確認されなかった。このことより、$b_{562}$ の融合位置の違いによって FAD からの分子内電子移動速度が異なるために、その直接電子移動能に変化がみられることが示唆された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

# セッション8（学生講演）

2020年3月18日(水) 10:00 ～ 11:00 A6会場(生命) (2341)

主催：生物工学研究会

## [2F05(学生講演)] 液膜型セルで構築された模擬細胞集合体を用いた電気魚の発電機構の解明

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

10:00 ～ 10:15

## [2F06(学生講演)] ナノファイバーを用いたカーボンナノチューブ配向バイオカソードの構築

○二村 梨絵[1]、坂元 博昭[1,2]、髙村 映一郎[1]、里村 武範[2,3]、末 信一朗[1,2,3] （1. 福井大学院・工・繊維、2. 福井大学・ 生命セ、3. 福井大学院・工・生物応用化）

10:15 ～ 10:30

## [2F07(学生講演)] 改良型乳酸酸化酵素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]、池袋 一典[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大院工、2. The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

10:30 ～ 10:45

## [2F08(学生講演)] マルチ銅オキシダーゼ CueOのヘリックス欠損変異体による直接電子移動型酵素電極反応の速度論的解析と特性評価

○足立 大宜[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、片岡 邦重[2]、加納 健司[1] （1. 京大院農、2. 金沢大理工）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2F05

## 液膜型セルで構築された模擬細胞集合体を用いた電気魚の発電機構の解明

○山田悠介，北隅優希，加納健司，白井　理（京都大学）

Analyzing the Mechanism of EOD by Using the Model System Consisting of Liquid-Membrane Cells

Yusuke Yamada, Yuki Kitazumi, Kenji Kano, and Osamu Shirai (Kyoto Univ.)

### １．目的

生体内では化学物質や電気信号が情報伝達を担っており，後者は神経伝導や微生物の繊毛・鞭毛の活動，心臓の拍動等の迅速な情報伝達が求められる部位において確認されている．このような細胞膜上および細胞間での電気信号の伝播を解析するには，細胞膜上あるいは細胞内外に複数の電極を設置し，測定自体が系に与える影響も考慮しつつ測定・解析を行う必要性がある．しかし，細胞の形状や耐久性，電極の形状やそれらの空間的な位置関係を考慮すると，精確な電気化学測定は困難である．したがって，着目した機能のみを有し，安定した測定が可能な模擬細胞を用いたモデル実験系は，細胞膜上および細胞間での電気信号の伝播挙動を解析するうえで有用である．

本研究では，細胞間の電気信号の伝播の一例として，電気魚の発電器官の作動機構について検討を行った．$Na^+$チャネルおよび $K^+$チャネルの機能を模擬した液膜型セルを組み合わせて模擬発電細胞を構築し，さらに複数の模擬発電細胞を連結することで電気魚の発電器官をモデル化した．個々の液膜型セルを流れる電流とその膜電位の関係を解析し，電気魚の発電機構および発電特性を検討した．

### ２．実験

$K^+$チャネルと $Na^+$チャネルの機能を模擬するため，水相（W1）｜膜相（M）｜水相（W2）からなる有機液膜型セルを構築した．ここで，W1 は細胞外液，W2 は細胞内液を模した組成の電解質水溶液を用いた．また，M は水相に分配しない疎水性塩を溶解したニトロベンゼン溶液を PTFE 多孔質膜に含浸させたものを用いた．図 1 に示すように，各液膜型セルを Ag|AgCl 電極によって接続し，模擬発電細胞を構築した．さらに，複数個の模擬発電細胞を直列および並列に接続することで発電器官モデルを作製した．

作製した発電器官モデルにおいて $K^+$チャネル模擬セル（Kn および Kp セル）は常に回路に接続しており，発電器官の静止状態を再現させた．一方，$Na^+$チャネル模擬セル（Na セル）はスイッチによって回路への接続を制御した．Na セルを接続し，その際の発電器官モデルの各セルにおける膜電位および膜電流を測定した．さらに，ある細胞の発火が隣接する静止状態の細胞へ与える影響についても測定し，細胞体の直列および並列での接続時における発電特性についても検討した．

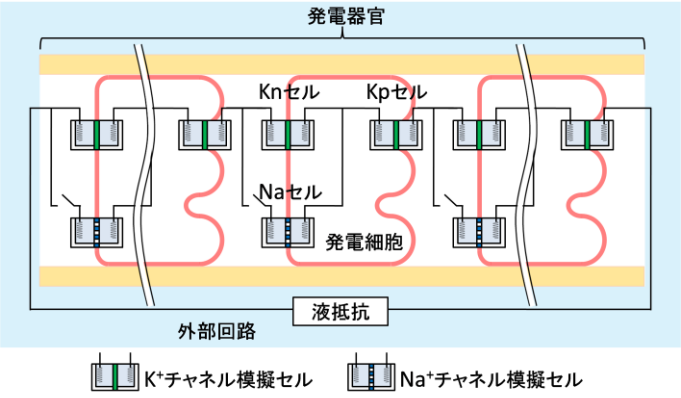



**図1.** 発電器官のモデル系

### ３．結果および考察

静止状態では模擬発電細胞の左右の膜電位が釣り合っており，外部電圧は 0 V であった．しかし，発火状態では左右の膜電位に差が生じ，模擬発電細胞 1 個あたり 90 mV の起電力となって外部回路へ電流が流れた．さらに，模擬発電細胞を直列に接続すると起電力の加成性が，並列に接続すると内部コンダクタンスの加成性が確認できた．

また，模擬発電細胞の Na セルを接続するスイッチをリレースイッチとし，Kn セルの膜電位が閾値に達すると接続されるようにした場合，単純に直列に接続しただけでは活動電位が自発的に伝播しないことが確認された．これは，発火した細胞に隣接する細胞においては Kn セルの膜電位を低下させる向きに電流が流れるためであった．したがって，電気ウナギの各発電細胞の直列方向への同期性には，神経からの刺激のように発火のスイッチを同時に入れる外部刺激が必要であることがわかった．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2F06
# ナノファイバーを用いたカーボンナノチューブ配向バイオカソードの構築

○二村 梨絵，坂元 博昭、髙村　映一郎、里村 武範、末 信一朗
（福井大）

Construction of carbon nanotube aligned biocathode using nanofibers
Rie Futamura, Hiroaki Sakamoto, Eiichiro Takamura, Takenori Satomura,and Shin-ichiro Suye[1]
(Univ. Fukui)

## １．目的

バイオ燃料電池（BFC）は酵素の触媒反応を利用し電気エネルギーを得ることができる装置であるが、出力の低さが依然として問題となっている。本研究では、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を分散させたポリマー溶液を用いて、エレクトロスピニング法で金電極上にファイバーを紡糸し、燃焼することで SWCNT を一次元的に電極表面に配置させた電極を作製した。さらに、その SWCNT 上に、C 末端に Carbon nanotube binding peptide (CBP[1]) を融合した *Pyrobaculum aerophilum* 由来のマルチ銅オキシダーゼ（McoP-CBP）を修飾し、酵素分子を配向固定した高性能な BFC 用のカソードを構築することを目的とした。（Fig.1）

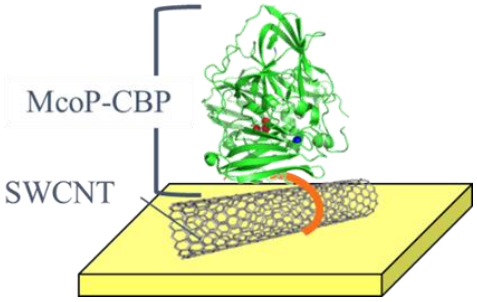



Fig.1 McoP-CBP oriented immobilization on biocathode

## ２．実験

**エレクトロスピニング法による SWCNT 包括ナノファイバーの作製**

PVP K90（Mw=360,000）をアセトンとエタノール、ジメチルアセトアミドの混合溶液中に溶解させ、PVP 溶液を調製した。この溶液に、SWCNT (φ = 0.7～1.3 nm) を加え 3 時間超音波処理を行い、SWCNT 分散ポリマー溶液を作製した。SWCNT を分散させた PVP 溶液を用いて、エレクトロスピニング（電解紡糸）法によって金基板表面にナノファイバーの紡糸を行った。

**SWCNT 修飾電極の電気化学的評価**

SWCNT 包括ナノファイバーを電気炉で燃焼（400℃, 6 h）させることでファイバーを除去し、CNT 配向金基板を作製した。得られた電極を作用極として、サイクリックボルタンメトリー（CV）測定およびインピーダンス測定を行い、電気化学的に評価を行った。

**CBP 配列を用いた酵素配向カソードの構築および電気化学的評価**

SWCNT 配向金基板表面に McoP-CBP（1 mg/ml, 50 µl）を滴下し、10 分間静置することで電極表面に McoP を、CBP を介して配向固定した。作製した電極の CV 測定を行い、電気化学的に評価した。

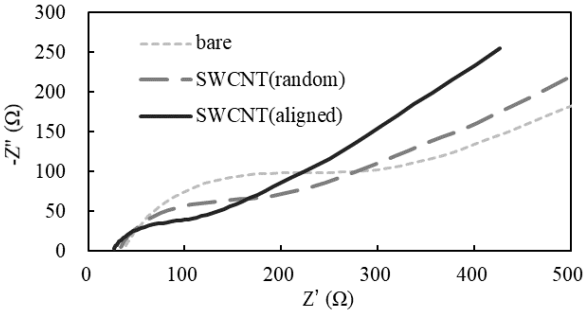



Fig.2 Impedance measurement of each electrode

## ３．結果および考察

**SWCNT 修飾電極の電気化学的評価**

作製した電極のインピーダンスを測定した結果を Fig.2 に示す。基板表面に SWCNT を配列させながら配置することで、電荷移動抵抗が小さくなったと考えられる。

**CBP 配列を用いた酵素配向カソードの構築および電気化学的評価**

CV 測定の結果を Fig.3 に示す。CNT を一次元的に配向させて配置した電極において、無配向に配置した電極の 2.3 倍の電流密度が得られた。このことから、CNT を電極表面に一次元的に配向させて配置することで、酵素を電極表面に配置した際の酵素-電極間の電子伝達効率を向上させることができたと考えられる。

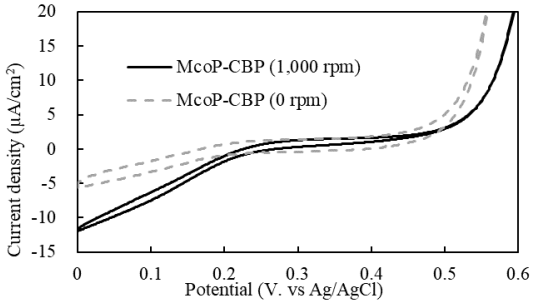



Fig.3 CVgrams of Au/SWCNT/McoP-CBP

(1) Z. Su, T. Leung, J. F. Honek, *J. Phys. Chem. B Lett.*, 110 (2006) 23623-23627

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2F07

## 改良型乳酸酸化酵素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(D2, s189868s@st.go.tuat.ac.jp)[1], 本橋早紀[1], 津川若子[1], 浅野竜太郎[1],
池袋一典[1], 早出広司[2]
（東京農工大[1], The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2]）

Development of direct electron transfer type lactate sensor using engineered lactate oxidase

Kentaro Hiraka (D2, s189868s@st.go.tuat.ac.jp)[1], Saki Motohashi[1], Wakako Tsugawa[1], Ryutaro Asano[1], Kazunori Ikebukuro[1], and Koji Sode[2]
(Tokyo University of Agriculture and Technology[1], The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[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、細菌由来の L-乳酸酸化酵素 (L-lactate oxidase; LOx) と人工電子メディエーター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。一方、連続乳酸計測を目指した埋め込み型センサーに応用する場合には酸素や人工電子メディエーターが不要な直接電子移動型の酵素センサーの原理を応用したセンサーが理想的である。一方、フラボシトクロム $b_2$ : 乳酸脱水素酵素 (flavocytochrome $b_2$; Fcb2) は LOx と相同性の高い構造を有する触媒ドメインと、その N 末端側に結合した *b* 型ヘムドメインを有するフラボヘモプロテインである。本酵素は補酵素である FMN、ヘムを介して電極との直接電子移動能を有することが知られているが安定性が低い [1]。本研究では比較的安定性が高く、酸素との反応性のみを著しく減少させ、人工電子受容体との反応性を維持した LOx 変異体 [2, 3] に対して Fcb2 のヘムドメインを付加することで直接電子移動能の付与を試みた。

### ２．実験

*Aerococcus viridans* 由来 LOx (AvLOx) A96L/N212K 変異体の N 末端側に *Komagataella* sp. X 由来 Fcb2 のヘムドメインを付加した融合酵素 (*b*2-LOx) の構造遺伝子を構築した。この構造遺伝子を有する発現ベクターが形質転換された大腸菌を培養することで、*b*2-LOx の組換え生産を行い、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って精製試料を調製した。得られた精製酵素に対し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 *b*2-LOx 溶液を滴下、乾燥させたのち架橋剤とともに反応・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; +150 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

*b*2-LOx 精製酵素は 20 mM の乳酸に対する比活性値が 79 U/mg であった。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、乳酸の添加に伴いヘムの還元が確認された。また、熱安定性評価の結果、触媒ドメイン、ヘムドメインともに KxFcb2 よりも *b*2-LOx の方が安定性が高いことが示された。サイクリックボルタンメトリーの結果、乳酸添加時に触媒電流が確認された。作成した酵素電極を用いてクロノアンペロメトリー測定を行った結果、人工電子メディエーター非存在下で乳酸濃度依存的な電流値の上昇が確認された。以上のことから、*b*2-Lox は直接電子移動能を有することが示された。以上のように Fcb2 のヘムドメインを安定性の高い LOx 変異体に付加することにより安定性の高い直接電子移動型乳酸センシング素子の獲得及びそれを用いたセンサーの開発の可能性が示された。

(1) O. Smutok, G. Gayda, M. Gonchar, W. Schuhmann, *Biosens. Bioelectron.* **20**, 1285 (2005).
(2) K. Hiraka, K. Kojima, C.-E. Lin, W. Tsugawa, R. Asano, J.T. La Belle, K. Sode, *Biosens. Bioelectron*, **103**, 109 (2018) .
(3) K. Hiraka, K. Kojima, W. Tsugawa, R. Asano, K. Ikebukuro, K. Sode, *Biosens. Bioelectron*, **151**, 111974 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2F08

## マルチ銅オキシダーゼ CueO のヘリックス欠損変異体による直接電子移動型酵素電極反応の速度論的解析と特性評価

○足立大宜[1]，北隅優希[1]，白井　理[1]，河野天太[2]，片岡邦重[2]，加納健司[1]（京大院農[1]，金沢大理工[2]）

Direct electron transfer-type bioelectrocatalytic properties of CueO and its variants lacking α helix regions

Taiki Adachi,[1] Yuki Kitazumi,[1] Osamu Shirai,[1] Tenta Kawano,[2] Kunishige Kataoka,[2] and Kenji Kano[1]
(Kyoto Univ.,[1] Kanazawa Univ.[2])

### １．目的

酸化還元酵素反応は電極反応との共役が可能であり，これを酵素電極反応と呼ぶ．中でも，酵素と電極が直接的に電子授受を行う場合を直接電子移動（DET）型反応と呼び，エネルギーロスを最小限に抑えた単純な系を構築できるという観点から注目を集めている．マルチ銅オキシダーゼ CueO は DET 型反応が可能な酵素の代表例であり，電極上で酸素の 4 電子還元を触媒する．また，先行研究において，CueO の基質反応部位を覆う α ヘリックスを欠損した変異体（Δα5-7CueO，Δα5CueO，Δα6-7CueO，Δα5-7+1/2αCueO）を作製したところ，立体障害の解消により，溶液中でかさ高い基質の酸化活性が向上した[1]．この結果は，酵素と基質が α ヘリックスを経由して電子授受を行うことを示唆する．一方，それらの電極触媒特性については未だに検証されていない．そこで，本研究では，CueO およびその変異体に着目し，電荷を表面修飾した多孔質炭素電極上でのそれらの電極触媒特性を速度論的に解析・評価した．さらに，解析結果と酵素の結晶構造データに基づき，CueO-電極間の相互作用および溶液中の酵素反応とは異なる電子移動経路について考察した．

### ２．実験

まず，グラッシーカーボン（GC）電極上に，多孔質炭素材料であるケッチェンブラック（KB）とフッ素樹脂の分散液を塗布し，KB/GC を作製した．次に，負電荷を有する 4-aminobenzoic acid（ABA）または正電荷を有する *p*-phenylenediamine（PDA）を KB/GC 上に電解修飾し，それぞれ ABA/KB/GC，PDA/KB/GC を作製した．そして，電極表面に組換え体野生型 CueO（rCueO）およびヘリックス欠損変異体を修飾したものを作用極とし，0.1 M リン酸緩衝液（pH 7.0）中，4 °C，$O_2$ 飽和条件で対流ボルタンメトリー（RDCV）を行った．

### ３．結果および考察

CueO 修飾電極は，いずれも DET 型酸素還元電流を示した．電流電圧曲線をランダム配向モデルに基づいて速度論的に解析したところ，図 1 に示す回帰曲線が得られ，その結果を次のように考察した．

1) rCueO が溶液内酵素反応と同様に α ヘリックスを経由して電極と反応する場合，ヘリックスの削除によって CueO の電極反応部位である type I Cu と電極間の距離が短縮し，変異体の界面電子移動速度定数（$k°_{max}$）の値は rCueO よりも大きくなるはずである．しかし，変異導入によって触媒定数は変化しないと仮定したとき，rCueO と全ての変異体の間で，$k°_{max}$ の値に大きな差異は見られなかった．すなわち，この結果は，rCueO が α ヘリックスを介さない別の経路で電極と電子授受を行うことを示唆する．

2) Δα5CueO は rCueO よりも大きい触媒限界電流を示した．これは，変異導入によって type I Cu 近傍の疎水性が上昇し，酵素-電極間の疎水性相互作用によって電極表面の有効酵素吸着量が増大したことに起因すると考えられる．

3) rCueO による DET 型触媒電流密度は，PDA，ABA の修飾によってそれぞれ上昇，低下した．これは，rCueO の type I Cu 近傍が負電荷を，type I Cu と反対側の領域が正電荷を帯びており，それらと電極との静電引力によって，PDA/KB/GC では DET 型反応において有利な配向に，ABA/KB/GC では不利な配向に酵素の吸着が制御されたことが原因であると考えられる．

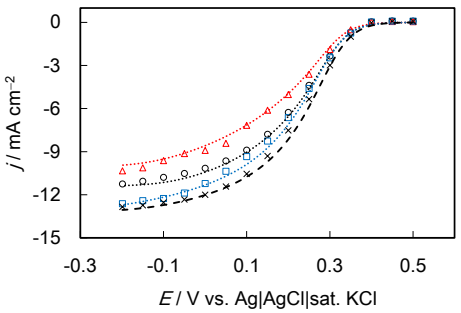



図 1　CueO 修飾電極の RDCV 曲線とその回帰曲線
黒点線（○）：rCueO 修飾 KB/GC
黒破線（×）：Δα5CueO 修飾 KB/GC
赤点線（△）：rCueO 修飾 ABA/KB/GC
青点線（□）：rCueO 修飾 PDA/KB/GC
マーカーは実験値を示す．
掃引速度：10 mV $s^{-1}$，回転速度：9000 rpm

(1) S. Kurose et al., *Chem. Lett.*, **36**(2), 232 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

# セッション9（招待講演/一般講演）

2020年3月18日(水) 11:00 ～ 12:00 A6会場(生命) (2341)

主催：生物工学研究会

## [2F09(一般講演)] 温故知新セミナー　企画趣旨説明

○四反田 功[1]、辻村 清也[2] （1. 東京理科大学、2. 筑波大学）

11:00 ～ 11:15

## [2F10(招待講演)] 転機を活かすーマイクロバイオ電気化学との出会いー

○末永 智一[1] （1. 東北大学）

11:15 ～ 11:45

## [2F11(一般講演)] 温故知新セミナー　総合討論

○辻村 清也[1]、四反田 功[2] （1. 筑波大学、2. 東京理科大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2F09

## 温故知新セミナー 企画趣旨説明

○四反田 功 1、辻村 清也 2（1. 東京理科大学、2. 筑波大学）

Briefing session on planning the seminar learning from history

Isao Shitanda[1], Seiya Tsujimura[2] (Tokyo University of Science, Noda[1], University of Tsukuba[2])

---

生物電気化学の分野では、生物機能の電気化学な解明を念頭に置きながら、生物機能を活かしたセンサやバイオ素子の開発、バイオ燃料電池の構築、ドラッグデリバリーシステムの構築、一細胞あるいは一分子の働きや動きを観測する手法の確立など幅広い領域で研究開発が取り組まれてきました。このような幅広い分野での生物電気化学の進出･融合は非常に有用であるとともに、科学技術の相互連携が重要となると思われます。今後は、さらに異分野との融合は益々加速されていくものと思われます。しかし、研究開発が細分化、先鋭化されてきた一方で、基礎的な知見･知識の共有が危ぶまれてきているのも現状です. 従来から存在する有名な雑誌や学会においても全体的にレベルが落ちているという意見をよく耳にしますので、もう一度原点に立ち返る必要性を感じています。そこで、生物工学研究会では、生物電気化学における著名な先生方に歴史過程も含め、ご専門の研究内容についてお話頂くことを企画致しました。

今回の生物工学研究会主宰の「温故知新セミナー」は、電気化学的･物理化学的な基礎研究に基づいた分析機器の開発、医療･環境等の各分野への応用に取り組まれてきた先生に講演をしていただきます。研究開始当初から最近に至るまで、どのように発想を得て、如何に研究を進められてきたかをお話いただく予定です。なお、最後の総合討論では、講師の先生方とともに、将来への希望と不安、研究や学会の在り方、教育等についても意見交換をしたいと考えています。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2F10

## 転機を活かすーマイクロバイオ電気化学との出会いー

〇末永智一（東北大）

Point of Change -Encountering Microbioelectrochemistry-

Matsue, Tomokazu (Tohoku Univ.)

---

私が電気化学に出会ったのは，1975 年に東北大学の長哲郎先生の研究室に配属された時である．長研究室では，当時非常に注目されていた化学修飾電極と選択的有機電極反応について研究した．その後，米国のウイスコンシン大学に留学し，電子移動に伴う有機化合物の構造変化を，計算科学的手法を用いて解析する研究をした．午前中は実験をし，午後は解析プログラムの自作と大型計算機センターで計算というこれまでとは全く異なる研究生活であったが，電気化学の基礎をじっくりと勉強できた．帰国後，東北大学工学部の内田教授からお誘いを頂き，工学部に移った．これが私の研究人生の大きな転機となった．

工学部の内田研究室に移ったことを契機に，これまでとは違う新しい研究をしようと考えた．内田先生の許可を得て，それまで勉強した電気化学をベースにマイクロバイオセンシングの研究をスタートした．新しい研究を展開するためには，エレクトロニクス，微細加工，プログラミングなど，薬学部出身の私にとって勉強したことのない分野の技術を取り込む必要があったが，周りには多くの専門家がいて助けていただいた．内田研究室には，助手，助教授として 13 年間在籍した．内田先生は，燃料電池の専門家として顕著な業績を挙げられた研究者であったが，私には，“電池の研究はしなくてもいい，自分の研究をせよ”とのご指導を頂いた．私にとってはプレッシャーではあったが，非常に有り難かった．内田研に移って最初の５年ほどの間に手がけた酵素電気化学，マイクロ電極，アレイ電極，細胞電気化学，誘電泳動などの研究は，その後の私の研究の基盤となった．

本講演ではこの頃の話しをしたい．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2F11

## 温故知新セミナー　総合討論

○辻村清也[1]，四反田　功[2]（筑波大[1]，東京理科大[2]）

Discussion on the seminar learning from history

Seiya Tsujimura[1], and Isao Shitanda[2] (University of Tsukuba[1], Tokyo University of Science, Noda[2])

---

総合討論では、講師の先生とともに会場の皆様と意見交換をします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# 【電池の新しい展開】

## セッション9（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 09:00 ～ 09:45 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[2G01(学生講演)] Simultaneously Enhancing the Thermal Stability and Electrochemical Performance of Solid Polymer Electrolytes by Incorporating Rod-like $Zn_2(OH)BO_3$ particles

○武 志俊[1]、謝 正坤[1]、岳 喜岩[1]、王 佳佳[1]、Kitiphatpiboon Nutthaphak[1]、于 涛[1]、吉田 暁弘[1,2]、阿布都拉 阿布里提[1]、官 国清[1,2] （1. 弘前大学理工学研究科、2. 弘前大学地域戦略研究所）

09:00 ～ 09:15

[2G02(一般講演)] ポリエーテル系高分子/$Na_2Zr_2Si_2PO_{12}$複相固体電解質を用いた全固体Na電池の作製および電池特性の評価

○平岡 紘次[1]、加藤 優輝[1]、本林 秀文[2]、金子 博[2]、田崎 雄三[2]、小林 剛[3]、関 志朗[1] （1. 工学院大学、2. 豊島製作所、3. 電力中央研究所）

09:15 ～ 09:30

[2G03(学生講演)] ナトリウムイオン伝導性 $Na_2S$-$B_2S_3$系ガラス固体電解質の作製

○辻 史香[1]、井上 文音[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1,2] （1. 大阪府立大学、2. 京都大学ESICB）

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

# 2G01

## Simultaneously Enhancing the Thermal Stability and Electrochemical Performance of Solid Polymer Electrolytes by Incorporating Rod-like $Zn_2(OH)BO_3$ particles

○武 志俊[1], 謝 正坤[1], 岳 喜岩[1], 王 佳佳[1], Kitiphatpiboon Nutthaphak[1], 于 涛[1], 吉田 暁弘[1,2]
阿布里提[1], 官 国清[1,2,*] (弘前大学理工学研究科[1], 弘前大学地域戦略研究所[2])

Simultaneously Enhancing the Thermal Stability and Electrochemical Performance of Solid Polymer Electrolytes by Incorporating Rod-like $Zn_2(OH)BO_3$ particles
Zhijun Wu,[1] Zhengkun Xie,[1] Xiyan Yue,[1] Jiajia Wang,[1] Kitiphatpiboon Nutthaphak,[1] Tao Yu,[1] Akihiro Yoshida,[1,2] Abuliti Abudula,[1] and Guoqing Guan[1,2,*] (Graduate School of Science and Technology,[1] Institute of Regional Innovation, Hirosaki Univ.[2] * e-mail: guan@hirosaki-u.ac.jp)

### 1. Introduction

Solid polymer electrolytes (SPEs) provide high safety and good electrochemical stability in solid-state lithium batteries (SSLBs) compared with conventional liquid electrolytes [1]. Recently, an effective way by dispersing of ceramic particles in the polymer matrix to improve the performance of SPEs has been widely applied in the studies. Herein, a flame-retardant filler with a relatively high dehydration temperature, $Zn_2(OH)BO_3$, was considered as a novel ceramic filler with rod-like shape for the improvement of the performance of SPE electrolyte for the first time.

### 2. Experimental

$Zn_2(OH)BO_3$ was synthesized by hydrothermal method. 40 mL of 0.25 mol·L$^{-1}$ $ZnSO_4$ solution and 1 mL of PEG 300 were mixed completely. 0.25 mol·L$^{-1}$ $Na_2B_4O_7$ was added into the above solution. The mixture was transferred to a Teflon-lined stainless autoclave at 100 °C for 24 h. The white precipitates were obtained by centrifugation, washing and drying. The PEO and LiTFSI were mixed with a molar ratio of 8:1 (EO:Li) and the contents of $Zn_2(OH)BO_3$ were varied from 0 to 15 *wt*%. The final material was sealed in the glass bottle, transferred to a vacuum oven and heat treated at 80 °C for 12 h. Finally, the SPE membrane was prepared by a cold pressing process for 12 h under 5 MPa.

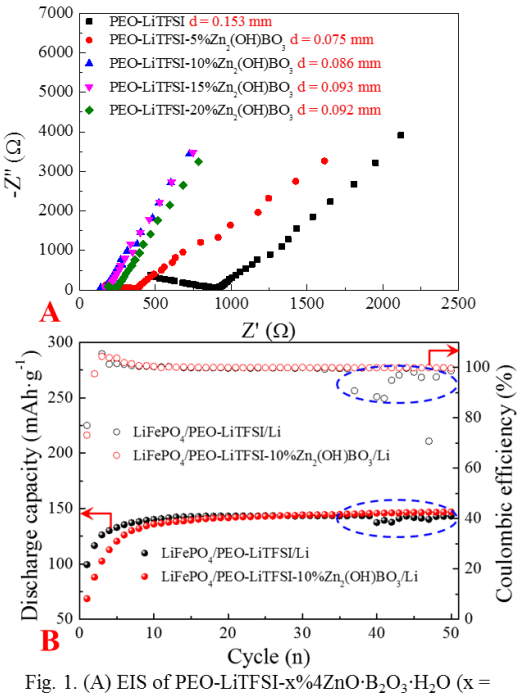



Fig. 1. (A) EIS of PEO-LiTFSI-x%4ZnO·$B_2O_3$·$H_2O$ (x = 0, 5, 10, 15, and 20) at 30 °C; (B) Cycling performances of the batteries at 0.2C and 60 °C.

### 3. Results and discussion

As shown in Fig. 1A, the ionic conductivity increased with the increase in the $Zn_2(OH)BO_3$ addition amount, and reached a highest value of $2.78\times10^{-5}$ S·cm$^{-1}$ at 30 °C when 10 *wt*% of $Zn_2(OH)BO_3$ particles was added in the SPE (called it as PEO-LiTFSI-10%$Zn_2(OH)BO_3$), and then decreased with the further increasing of the amount of $Zn_2(OH)BO_3$, which could be caused by the phase separation between $Zn_2(OH)BO_3$ and PEO, and the aggregation of the excessive $Zn_2(OH)BO_3$ particles. Herein, it should be noted that the obtained highest ionic conductivity of PEO-LiTFSI-10%$Zn_2(OH)BO_3$ was approximately two times higher than that of pure PEO SPE ($1.58\times10^{-5}$ S·cm$^{-1}$ at 30 °C). The cycling performances of the $LiFePO_4$/SPE/Li batteries are presented in Fig. 2B. $LiFePO_4$/PEO-LiTFSI-10%$Zn_2(OH)BO_3$/Li battery had a stable cycling performance with a specific discharge capacity of 147 mAh·g$^{-1}$ and a coulombic efficiency higher than 99.7% after 50 cycles. In contrast, the $LiFePO_4$/PEO-LiTFSI/Li battery also had a good cycling performance before 30 cycles, but the coulombic efficiency fluctuated obviously and the discharge capacity gradually decreased after 30 cycles, which could be resulted from the lithium dendrites grown at the interface between the solid electrolyte and the lithium anode since the continuous growth of lithium dendrites and the consumption of lithium ions always cause instable cycling performance of lithium battery.

(1) Z. Wu, Z. Xie, A. Yoshida, Z. Wang, X. Hao, A. Abudula, and G. Guan, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **109**, (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2G02

## ポリエーテル系高分子/$Na_2Zr_2Si_2PO_{12}$複相固体電解質を用いた全固体 Na 電池の作製および電池特性の評価

○平岡 紘次[1]，加藤 優輝[1]，本林 秀文[2]，金子 博[2]，田崎 雄三[2]，小林 剛[3]，関 志朗[1]
（工学院大院工[1]，豊島製作所[2]，電力中央研究所[3]）

Preparation and evaluation of all-solid-state Na batteries
using polyether-based polymer/$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ composite solid electrolyte

Koji Hiraoka[1], Masaki Kato[1], Hidefumi Motobayashi[2], Hiroshi Kaneko[2], Yuzo Tasaki[2], Takeshi Kobayashi[3], Shiro Seki[2]
(Kogakuin Univ.[1], TOSHIMA Manufacturing, Co., Ltd.[2], Central Research Institute of Electric Power Industry[3])

### １．目的

近年、全固体 Na 電池(ASSNBs)は高い資源性と安全性を有するため Li-ion 電池の代替デバイスとして注目されている。ASSNBs に用いる Na 伝導性固体電解質としては主にβ-$Al_2O_3$ や $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$(NZSP)が挙げられるが、焼結体の場合、電極との低い界面形成性や高い粒界抵抗等の実用的な課題が存在する。そこで我々は、無機固体電解質と高分子固体電解質を複相化し「高分子/無機複相固体電解質(CSEs)」を提案している。ポリエーテル系高分子と NZSP との複相化により得られる Na 伝導性 CSEs は比較的高いイオン伝導率、電極との界面安定性および高い柔軟性がこれまで見出されている[1)]。そこで本研究では、種々の複相率における CSEs を用いた ASSNBs を作製し評価し、その適用性を探索すると共に複相化による効果を調査する。

### ２．実験

本研究では CSEs を用いた全固体 Na-S 電池および ASSNBs を作製した。全固体 Na-S 電池は正極活物質に sulfur-modified polyacrylonitrile (SPAN, ADEKA) 、導電助剤に ketjenblack、バインダーに $NaBF_4$ を溶解させた P(EO/MEEGE) を用いそれぞれ、75: 5: 20 の重量比で混合し Al 箔に塗布後、ϕ16 mm に打ち抜き複合正極とした。ASSNBs では、正極活物質に $NaCoO_2$ (NCO)、導電助剤に acethylene black、上記のバインダーを 82:5:13 の重量比で混合し複合正極を作製した。真空乾燥した複合正極は負極の Na 金属 (ϕ16 mm) 、複相固体電解質膜 (ϕ19 mm) と共にコインセルに封入した。作製した電池は 90ºC で 1 週間熱処理を行った。Na-S 電池は 60ºC、3.3-1.0 V、*C*/20、ASSNBs では 60ºC、4.0 V-1.0 V、*C*/20 の条件でそれぞれ定電流充放電試験を実施した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に作製した CSEs (NZSP 0wt.% (a)、30wt.% (b))の外観を示す。NZSP の複相化により CSE は白色に呈色し、高い柔軟性を示した。Fig. 2 には正極に NCO (a)、SPAN (b)を用いた ASSNBs の充放電曲線を示す。双方の場合において可逆的な充放電挙動が観察されたため、60ºC において作動することが分かった。正極に NCO を用いた ASSNBs では、この正極特有の結晶構造の変化に由来する多段のプラトーを示したため、複相化による充放電機構の変化はないと考えられる[2)]。Fig. 2 (b)からも SPAN に由来する充放電挙動が確認できた[3)]。しかし、Li 系で報告されている理論容量の 1/2 以下であるため作製工程の改善が必要だと推察される。本発表では、各 ASSNBs の詳細な充放電挙動や NZSP 複相率の組成依存性などについて報告する予定である。

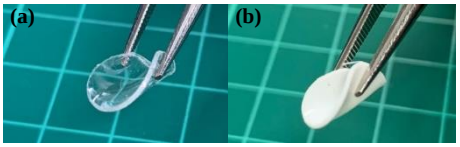



**Fig. 1** Appearance of prepared CSEs
(a) 0wt.%, (b) 30wt.%.

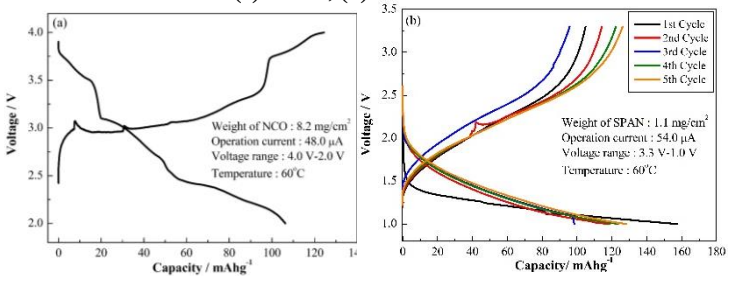



**Fig. 2** Charge-discharge curves of
(a) [Na|NZSP 200wt.%|NCO] and (b) [Na|NZSP 200wt.%|SPAN].

(1) 平岡 紘次ほか, 第 60 回電池討論会要旨集, **3F17**, 14 (2019). (2) N. Yabuuchi, *et., al., Chem. Rev.*, **114**, 11636-11682 (2014). (3) Y. Li, *et., al., J. Mater. Chem.*, **5**, 5460-5465 (2017).

本研究は池谷化学技術振興財団及び大倉和親記念財団の助成を受け実施しました。
関係各位に謝意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

## 2G-03

# ナトリウムイオン伝導性 $Na_2S$-$B_2S_3$ 系ガラス固体電解質の作製

○辻　史香[1]，井上　文音[1]，作田　敦[1]，辰巳砂　昌弘[1]，林　晃敏[1,2]（大阪府立大学[1]，京大 ESICB[2]）

Preparation of sodium ion conductive $Na_2S$-$B_2S_3$ glass electrolytes
Fumika Tsuji,[1] Ayane Inoue,[1] Atsushi Sakuda,[1] Masahiro Tatsumisago,[1] and Akitoshi Hayashi[1,2]
(Osaka Prefecture Univ.,[1] Kyoto Univ. ESICB[2])

### １．目的

近年，固体電解質を用いた全固体電池が安全性の高い次世代電池として注目されている．中でも資源量の豊富なナトリウムを用いた電池は，低コストの次世代電池の候補である．この電池の実現のためには，高い導電率と優れた成形性を併せ持つ固体電解質の探索が必要である．固体電解質は酸化物系と硫化物系に分類される．一般的に，酸化物系電解質は化学的安定性に優れ，高温焼結することで緻密化し，高いイオン伝導度を示す．一方，硫化物系電解質は成形性が高く，室温プレス成形のみで緻密化する．また，イオン伝導度においても酸化物系より高い傾向にある．固体電解質の中でも原料にホウ素を用いたガラスは，電池全体を軽量化できる材料として期待される．当研究グループは $Na_2O$-$B_2O_3$ 系ガラス固体電解質を報告しており，ナトリウム含有量の高いオルト組成の $Na_3BO_3$ ガラスが，酸化物系ガラスとしては比較的高い $10^{-8}$ S cm$^{-1}$ オーダーのイオン伝導度を示すことを報告している [1]．硫化物系については、1980 年代頃から、溶融急冷法による $Na_2S$-$B_2S_3$ ガラスの作製が行われ，ガラス化領域やバルクガラスのイオン伝導度について研究されていた [2,3]．しかし報告例は少なく，オルト組成に相当する $Na_3BS_3$ ガラスのイオン伝導度に関する報告例はない．本研究では，固相法で作製した $Na_3BS_3$ 結晶をボールミル処理することでガラス電解質を作製し，評価を行った．

### ２．実験

出発原料である $Na_2S$, B, S を 3:2:3 のモル比で混合してカーボンるつぼに入れ，石英管中に真空封入し，700℃で 12 時間熱処理することで $Na_3BS_3$ 結晶を作製した．$Na_3BS_3$ 結晶をボールミル処理することで $Na_3BS_3$ ガラスを作製し，得られた粉末試料に対して，Raman 分光分析，$^{11}$B MAS-NMR 測定を行うことで局所構造を評価した．また粉末成形体に対して交流インピーダンス測定を行い，導電率を算出した。

### ３．結果および考察

X 線回折測定の結果，合成した $Na_3BS_3$ 結晶をボールミル処理して得られた $Na_3BS_3$ 試料ではハローパターンが得られた．作製した $Na_3BS_3$ ガラスの粉末成形体の導電率の温度依存性を図 1 に示す．導電率はアレニウス則に従い，この傾きから活性化エネルギーを算出した結果，$Na_3BS_3$ ガラスは $1.1 \times 10^{-5}$ S cm$^{-1}$ の室温導電率と 39 kJ mol$^{-1}$ の活性化エネルギーを示した．この導電率は，$Na_3BO_3$ ガラスより 3 桁高く，$Na_3PS_4$ ガラスに匹敵する高いイオン伝導度であった．当日はガラスの構造や成形性についても報告する．

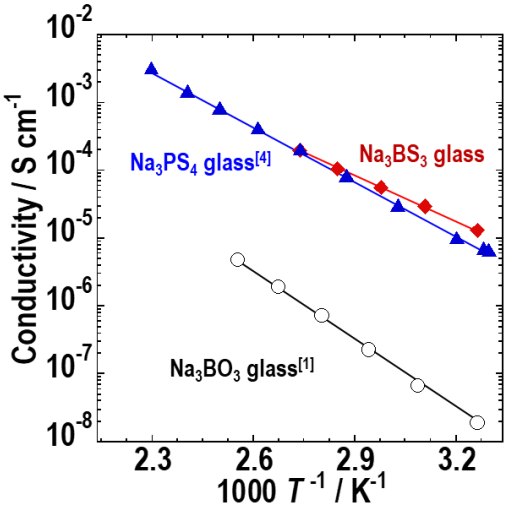



Fig. 1　Temperature dependence of the ionic conductivities for the $Na_3BS_3$ glass electrolyte.

### 謝辞

本研究の一部は，文部科学省元素戦略プロジェクト〈研究拠点形成型〉(課題番号 JPMXP0112101003)の助成を受けたものです．

### 参考文献

(1) K. Suzuki *et al.*, *J. Asian Ceram. Soc.*, **4**, 6 (2016).
(2) S. Susman *et al.*, *Solid State Ionics*, **5**, 667 (1981).
(3) H. K. Patel *et al.*, *Solid State Ionics*, **53**, 1148 (1992).
(4) A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **3**, 856 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション10（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 09:45 ～ 10:30 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[2G04(一般講演)] 液相合成 $Na_3SbS_4$電解質を用いた全固体ナトリウム硫黄電池の高容量化

○安藤 鷹[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

09:45 ～ 10:00

[2G05(学生講演)] 全固体電池における $Na_2FeS_2$正極活物質の充放電挙動

○奈須 滉[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学大学院 工学研究科 応用化学分野）

10:00 ～ 10:15

[2G06(学生講演)] メカノケミカル法を用いて作製した $Na_{3-x}P_{1-x}W_xS_4$固体電解質の特性評価

○辻 史香[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1,2] （1. 大阪府立大学、2. 京都大学ESICB）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2G04

## 液相合成 $Na_3SbS_4$ 電解質を用いた全固体ナトリウム硫黄電池の高容量化

○安藤 鷹，作田 敦，辰巳砂 昌弘，林 晃敏（大阪府立大学）

Increasing capacity of all-solid-state Na-S batteries using liquid-phase synthesized $Na_3SbS_4$ solid electrolyte

Taka Ando, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka prefecture Univ.)

### 1．目的

全固体ナトリウム硫黄電池は、電解液の代わりに難燃性の無機固体電解質を用いることで、従来の課題であるポリスルフィドの溶解を生じないほか、安全性· エネルギー密度の向上が期待できる．一方で、電子/イオン伝導経路の構築および遅い充放電反応に課題があり、それら課題解決のためには、電極複合体の設計が重要である．硫黄の低い電子伝導性を補う手法としては、炭素との複合化が広く検討されてきた．我々の研究グループでは、全固体リチウム硫黄電池において、連通孔を有する炭素 CNovel を用いた電極複合体で、400 サイクル後に 1100 mAh $g^{-1}$ 以上の高容量を示すことをごく最近報告した [1]．本研究では、全固体ナトリウム硫黄電池において CNovel やその他の炭素を適用し、液相法によって簡便に作製可能な $Na_3SbS_4$ 固体電解質を用いた電極複合体を作製することで、電池の高容量化を図った．

### 2．実験

出発原料の S (99.98%, 高純度化学)および CNovel (MH-00, 東洋炭素)を重量比で 3:1 となるように乳鉢で混合し、155ºC で 24 h 熱処理することで S-CNovel 複合体を得た．S-CNovel と $Na_3SbS_4$ の混合物は、$Na_3SbS_4$ 水溶液中に S-CNovel を分散させ、乾燥させることで作製した．$Na_3SbS_4$ 溶液は、$Na_2S$ (99.1%, ナガノ)、S、$Sb_2S_3$ (99.8%, 日本精鉱)をモル比で 3:2:1 となるように秤量し、イオン交換水中、80ºC で 5 h 撹拌することで調製した．S-CNovel を $Na_3SbS_4$ 溶液に分散させた後、80ºC で 3 h 減圧乾燥させ、さらに 150ºC で 3 h 熱処理することによって S-CNovel-$Na_3SbS_4$ 電極複合体を得た．得られた複合体に対して、さらにボールミル粉砕を行った電極複合体も作製した．粉砕は $ZrO_2$ 製のボール (直径 2 mm, 30 g)を入れた $ZrO_2$ 製のポット中で、遊星型ボールミルを用いて 150 rpm、30 min の条件で行った．混合比は S : CNovel : $Na_3SbS_4$ = 30 : 10 : 60 (wt.%)とした．

全固体セルは、セパレータ層に $Na_3PS_4$ (メカノケミカル合成品)[2] を用い、負極層の $Na_3Sb$ 複合体 [3] と上記で得られた正極複合体で挟み込み、360 MPa で 5 min の一軸プレスすることにより作製した．

### 3．結果および考察

S-CNovel 複合体の熱重量測定より、76.8 (wt.%)の重量減少が観測されたことから、ほぼ全量の硫黄が CNovel 細孔内に含浸されたと考えられる．液相混合後、およびボールミル粉砕後の各 S-CNovel-$Na_3SbS_4$ 複合体の XRD 測定より、いずれも正方晶の $Na_3SbS_4$ のピークのみを観測した．硫黄は液相混合前後でアモルファス状態を保持していることがわかった．また、ボールミル処理に伴う $Na_3SbS_4$ 結晶ピークの顕著な変化も見られなかった．

Fig. 1 に、正極に液相混合後、150 rpm のボールミル処理を行った S-CNovel-$Na_3SbS_4$ 複合体を用いた全固体セルの充放電曲線を示す．セルは 25ºC、0.064 mA $cm^{-2}$ の電流密度で 1311 mAh $g^{-1}$ の高い初期放電容量を示し、5 サイクル後においても 1203 mAh $g^{-1}$ の高容量を維持していた．一方で、強めの混合条件 (ボール径 5 mm, 65 g, 300 rpm)で作製した電極複合体を用いた全固体セルは、19%の極めて低い初期クーロン効率を示した．また、液相混合のみを行った S-CNovel-$Na_3SbS_4$ 複合体を用いた全固体セルは、初期放電時には 1000 mAh $g^{-1}$ 程度の容量を示したものの、充電以降で容量は大幅に低下し、400 mAh $g^{-1}$ の低容量を示した．液相混合と適切なボールミル処理を組み合わせることで、良好なイオン伝導経路が形成され、高容量を示す硫黄正極複合体の得られることがわかった．

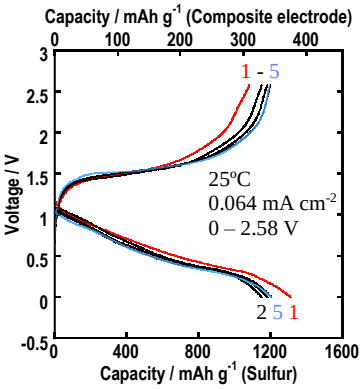



Fig. 1 Charge-discharge curves of the all-solid-state cell $Na_3Sb$ / $Na_3PS_4$ / S-CNovel-$Na_3SbS_4$. The positive electrode was prepared by mixing via liquid-phase and consecutive ball-milling.

(1) A. Sakuda, *et al.*, *Energy Technol.*, 7(12) (2019) 1900077.
(2) A. Hayashi, *et al.*, *Nat. Commun.*, 3:856 (2012).
(3) T. Ando, *et al.*, *Electrochemistry*, 87(5) (2019) 289.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2G05

## 全固体電池における $Na_2FeS_2$ 正極活物質の充放電挙動

○奈須　滉，作田　敦，辰巳砂　昌弘，林　晃敏（阪府大院工）

Charge and Discharge Properties of $Na_2FeS_2$ as Active Materials for All-Solid-State Sodium Batteries

Akira Nasu, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Pref. Univ.)

### １．目的

全固体ナトリウム二次電池では，無機固体電解質の利用と，資源量の豊かなナトリウムを用いることで，高い信頼性と低コストを兼ね備えた次世代電池として研究が行われている．その正極活物質として，高い電極特性を有し，より安価な材料の探索が必要となっている．これまで，我々の研究グループでは，ナトリウム含有型の遷移金属硫化物に着目しており，高温相 $Na_2TiS_3$ が，全固体セルにおいて 280 mAh $g^{-1}$ の高い容量と 1000 サイクル以上無劣化で作動することを報告してきた [1]．また同様に，高い安価かつ低毒性な Fe を用いたナトリウム含有の正極活物質として $Na_2FeS_2$ が，可逆的に作動可能であることを報告してきた [2]．イオン伝導経路を有する $Na_2FeS_2$ では，$10^{-7}$ S $cm^{-1}$ のイオン伝導度を示し，2 電子反応の理論容量(323 mAh $g^{-1}$)に近い 280 mAh $g^{-1}$ の高容量の均一な反応を示すことがわかっている．

本研究では，$Na_2FeS_2$ の全固体セルにおける充放電時の構造の変化を評価し，ナトリウム引き抜き量などの充放電条件を検討することで，充放電挙動を評価した．

### ２．実験

出発原料として，$Na_2S$ (Nagao，99.1%)，Fe (高純度化学，99.999%)，S (高純度化学，99.98%)を用い，乾燥 Ar 気中でそれぞれ 1:1:1 のモル比で乳鉢混合した．試料をカーボンるつぼに入れ，石英アンプル中に真空下で封入した．アンプルは 300ºC で 3 時間熱処理し，炉内で室温まで徐冷後，再度 800ºC で熱処理し，氷水を用いて 0ºC まで急冷した．全固体セルは，得られた試料を活物質として用いて，セパレータとして $Na_3PS_4$ 電解質 [3]，対極として Na-Sn 合金を利用し，圧粉成形により構築した．この際，正極には複合体電極を用いており，評価手法に合わせて混合比を変えている．電極特性評価では，活物質および $Na_3PS_4$ 電解質，Acetylene Black を 40 : 60 : 6 (wt. ratio)の比で，*ex-situ* XRD、XPS 測定では，70 : 30 : 6 (wt. ratio)の比で混合した．

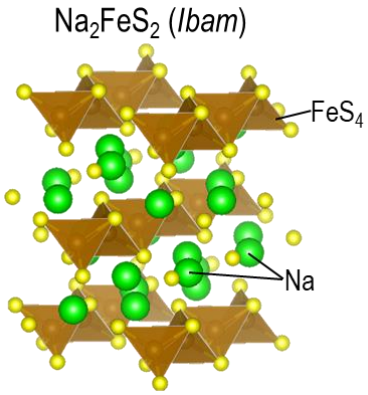



Figure 1: Crystal structure of $Na_2FeS_2$ with chain-like $FeS_4$ tetrahedral.

### ３．結果および考察

Fig. 1 には，作製した $Na_2FeS_2$ の結晶構造を示す．この結晶では，$FeS_4$ 四面体が稜共有して直鎖状に存在しており，その間の八面体サイトに Na が存在している．これまでの報告から，Na は平行な $FeS_4$ 鎖に沿って拡散することが示唆されている [2]．Fig. 2 には $Na_2FeS_2$ を正極活物質とした全固体セルの充放電曲線を示している．cut-off 電圧を(a)では，3.2 V-0.8 V で，（b）では，2.4 V-1.2 V として測定している．*Ex-situ* XRD 測定により，2.3 V 以上では，結晶性が低下していることがわかっており，この不可逆な変化により大きな電位ヒステリシスが観測された．一方で，結晶性が低下しない 2.4 V 以下での充放電では，分極が小さく対称的な充電・放電挙動が観測された．また，この時の結晶構造の変化は，鎖状 $FeS_4$ が形成するホスト構造が維持された状態で可逆的に変化していることがわかった．当日は，XPS 測定を含めた電子状態の変化についても報告する。

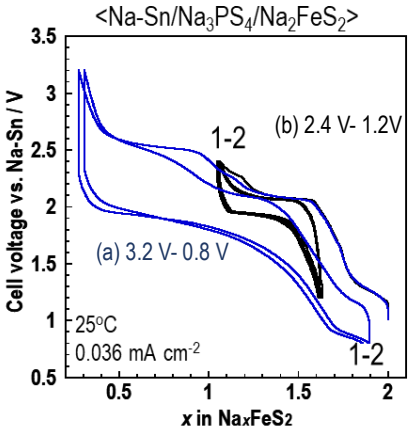



Figure 2: Charge-discharge curves of the all-solid-state cell with Na-Sn/$Na_3PS_4$/$Na_2FeS_2$ (38 wt. %).

(1) 奈須　滉 他，第 60 回電池討論会 (2019) 3F-15.
(2) 奈須　滉 他，第 45 回固体イオニクス討論会 (2019) 3A-09.
(3) A. Hayashi, *et al.*, *Nat. Commun.*, **3** (2012) 856.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2G-06

## メカノケミカル法を用いて作製した $Na_{3-x}P_{1-x}W_xS_4$ 固体電解質の特性評価

○辻　史香[1]，作田　敦[1]，辰巳砂　昌弘[1]，林　晃敏[1,2]（大阪府立大学[1]，京大 ESICB[2]）

Mechanochemical preparation and characterization of $Na_{3-x}P_{1-x}W_xS_4$ solid electrolytes

Fumika Tsuji,[1] Atsushi Sakuda,[1] Masahiro Tatsumisago,[1] and Akitoshi Hayashi[1,2]
(Osaka Prefecture Univ.,[1] Kyoto Univ. ESICB[2])

### １．目的

近年，難燃性の固体電解質を用いた，高い安全性を示す全固体電池が注目されている．中でも高価なリチウムの代わりに資源量の豊富なナトリウムを用いた電池は，低コスト化を見込むことができる次世代電池の候補である．この電池の実現のためには，高い導電率を示す固体電解質の探索が必要である．我々は，メカノケミカル法とそれに続く熱処理によって $10^{-4}$ S cm$^{-1}$ 以上の導電率を示す $Na_3PS_4$ ガラスセラミックスを作製し，これを電解質として用いた全固体ナトリウム電池の室温作動を報告した[1]．また Banerjee らが $1.1\times10^{-3}$ S cm$^{-1}$ の室温導電率を示す $Na_3SbS_4$ 固体電解質を報告している[2]．我々はごく最近になって，$Na_3SbS_4$ の中心元素であるアンチモンの一部をタングステンに置換した $Na_{3-x}Sb_xW_{1-x}S_4$ 固体電解質が，$10^{-2}$ S cm$^{-1}$ 以上の高い導電率を示すことを見出した[3]. 同様に、Fuchs らが $Na_3PS_4$ のリンの一部をタングステンに置換した $Na_{3-x}P_xW_{1-x}S_4$ $(0 \le x \le 0.1)$固体電解質を固相法で作製し，導電率が増加することを報告している[4]．本研究では，高ナトリウムイオン伝導性固体電解質の探索として，メカノケミカル法を用いて，$Na_3PS_4$ のリンの一部をタングステンに置換した $Na_{3-x}P_xW_{1-x}S_4$ 固体電解質を作製した．得られた固体電解質に対して，構造および導電率を評価した. また固相法を用いた探索も行い, Fuchs らによって報告されているよりも広い組成範囲での評価を行った.

### ２．実験

出発原料として $Na_2S$，$P_2S_5$，S，$WS_2$ を用いた．これらを乳鉢にて混合した後、遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル処理を行った．その後熱処理を行い，ガラスセラミックスを作製した．得られた試料に対して，X 線回折測定による構造解析を行った．また，ガラスセラミックスの粉末成形体に対して、イオンブロッキング電極を用いた交流インピーダンス法により，導電率を算出した.

### ３．結果および考察

X 線回折測定の結果，メカノケミカル処理して得られた $Na_{3-x}P_xW_{1-x}S_4$ 試料は，$0 \le x \le 0.15$ の範囲において，$Na_3PS_4$ 由来のパターンを示した．粉末成形体の室温導電率の組成依存性を図 1 に示す．$x$ = 0.09 の組成のとき最大室温導電率である $1.6\times10^{-4}$ S cm$^{-1}$ と 33 kJ mol$^{-1}$ の活性化エネルギーを示した．なお活性化エネルギーはアレニウスプロットから算出した．これらの試料を熱処理したガラスセラミックスはより高い結晶性を示し，導電率も増加する傾向を示した．また固相法で得られた粉末試料に対しても，室温で粉末成形体を作製した．固相法で作製した電解質はより高い導電率を示す傾向にあり，$x$ = 0.15 組成の電解質において $2.5\times10^{-3}$ S cm$^{-1}$ の最も高い室温導電率が得られた.

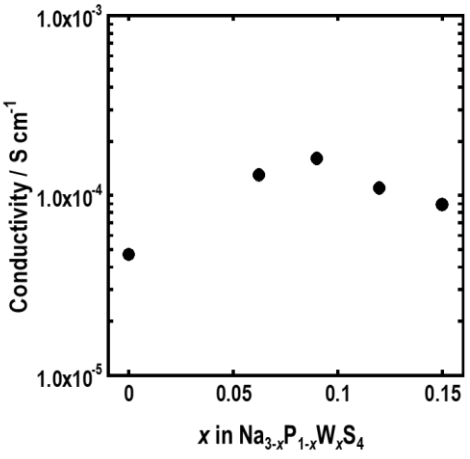



Fig. 1　Ionic conductivities at 25ºC of $Na_{3-x}P_{1-x}W_xS_4$ milled samples.

### 謝辞

本研究の一部は，文部科学省元素戦略プロジェクト〈研究拠点形成型〉(課題番号 JPMXP0112101003)の助成を受けたものです.

### 参考文献

(1) A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **3**, 856 (2012).
(2) A. Banerjee *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 9634 (2016).
(3) A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **10**, 5266 (2019).
(4) T. Fuchs *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **5**, 146 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション11（受賞講演）

2020年3月18日(水) 10:30 〜 11:00 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [2G07(受賞講演)] リチウム・ナトリウム・カリウムインサーション材料の固体化学・電気化学的探究と物質開拓

○久保田 圭[1]（1. 東京理科大学）

10:30 〜 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2G07

## リチウム・ナトリウム・カリウムインサーション材料の固体化学・電気化学的探究と物質開拓

○久保田 圭（東京理科大学　理学部）

Solid-State Electrochemistry and Material Developments of Li, Na, and K Insertion Materials
Kei Kubota (Tokyo Univ. Sci.)

蓄電池は、繰り返し充放電可能で貯蔵した電力を必要な時に取り出せる電池として多方面で使用されており、我々の生活に欠かせないものとなっている。その蓄電池の中でも“リチウムイオン二次電池”は最高のエネルギー密度を有している。最近では電気自動車の動力源としての需要も増え、さらなる高容量化、高出力化、低コスト化、安全確保に向けて、材料面でのブレイクスルーが必要とされている。蓄電池の電圧は正極と負極の作動電位の差で決まり、容量は電極材料へのリチウム吸蔵･放出量で決まるため、飛躍的な特性向上には電極材料の開発、すなわち高性能なリチウムインサーション材料の創製が必須である。これはリチウムイオン電池のみならず、ナトリウムおよびカリウムイオン電池といった新規蓄電池にも当てはまる。そこで、我々は物質開拓を目的として、高容量リチウム過剰系マンガン酸化物正極材料をはじめとして、ナトリウムおよびカリウムインサーション材料へと展開し、材料開発に取り組んできた[1-5]。本講演では、各アルカリ金属イオン電池における高性能インサーション材料の探索指針と開発成果、さらにはリチウム・ナトリウム・カリウムインサーション材料の系統的な固体化学・電気化学的特徴を紹介する。

### 1. 高容量 Li 過剰系マンガン酸化物材料の高容量発現機構の本質的理解と新規材料合成

高容量材料の探索指針を決めるにあたり、2000 年頃から注目されていた高容量 Li 過剰系材料の高容量発現機構の本質的探究から開始した。層状 $Li_2MnO_3$-$LiMO_2$ (M = Mn, Co, Ni) 固溶体は初期充電過程で特異的挙動を示し、高容量を示す固体物質へと変化するが、高容量発現の本質が分かっていなかった。一部の文献で、初期充電過程での酸素脱離が提案されており、これを固体化学に基づいて Li-M-O 三成分系相図に展開し（図1）、$Li_2MnO_3$-$LiMO_2$ 組成領域から酸素が脱離した組成、すなわち右上の組成領域に酸素脱離相が存在すると仮定した。基本組成となる $Li_2MnO_3$ を用い、LiH と混合して真空加熱することで、初期充電での特異的電位平坦部なしに高容量を示す層状酸素欠損相 $Li_2MnO_{3-\delta}$ の存在を見出した[1]。

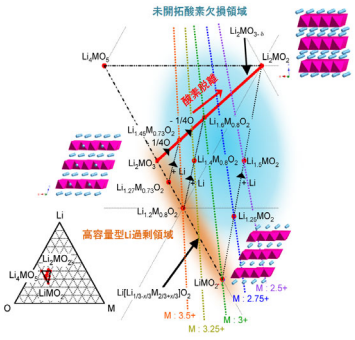



**図 1. Li-M-O 三成分系相図**

### 2. 層状酸化物のアルカリ金属インサーション挙動

リチウムおよびナトリウムを含有する正極材料の研究は、層状 $LiCoO_2$ および層状 $NaCoO_2$ から始まっている。層状 $K_xCoO_2$ を合成して各アルカリ金属イオン電池で系統的に評価することで(図2)、充放電曲線の傾斜や曲線形状にも明確な違いがあることを見出した[2,3]。$Na_xCoO_2$ および $K_xCoO_2$ の電圧曲線は階段状であり、Na および K 層状酸化物は実用化には一見不適合のように見えるが、この曲線形状は遷移金属種に大きく依存して平滑にもなり得る[4,5]。

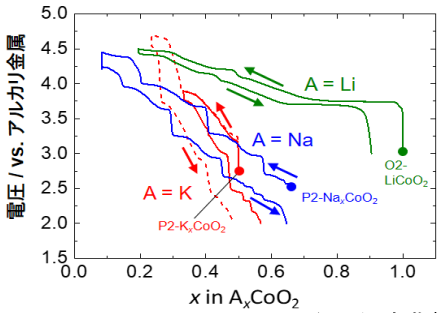



**図 2　$ACoO_2$ (A=Li, Na, K)の電圧-組成曲線**

このようなリチウム、ナトリウム、カリウムインサーション材料に関する系統的研究によって得られた知見を基に、更に高性能なインサーション材料の研究開発を進めており、今後も物質開拓によって蓄電池の発展に貢献したい。

1. K. Kubota, R. Kanno, *et al.*, *J. Power Sources*, **216**, 249 (2012).
2. Y. Hironaka, K. Kubota, S. Komaba, *et al.*, *Chem. Commun.*, **53**, 3693 (2017).
3. K. Kubota, S. Komaba, *et al.*, *Chemical Record*, **18**, 459 (2018).
4. K. Kubota, N. Yabuuchi, M. Nakayama, S. Komaba, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 6047 (2016).
5. K. Kubota, S. Komaba, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703415 (2018).

**謝辞**　これまでご指導頂いた菅野了次教授、山田淳夫教授、駒場慎一教授、藪内直明教授、平山雅章准教授を始めとする先生方･諸先輩方、研究に貢献頂いた学生諸氏、国内外の共同研究者、研究支援を頂いた関係各位に感謝の意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション12（特別講演）

2020年3月18日(水) 11:00 〜 12:00 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [2G08(特別講演)] 次世代リチウム二次電池実現のキーとなる電解液技術

○石川 正司[1]（1. 関西大学）

11:00 〜 11:30

## [2G09(特別講演)] 放射光オペランド計測に基づく全固体リチウムイオン電池高性能化に向けた提言

○雨澤 浩史[1]（1. 東北大学）

11:30 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2G08

## 次世代リチウム二次電池実現のキーとなる電解液技術

○石川正司（関西大）

Key Electrolyte Technologies for Realizing Next-Generation Rechargeable Li Batteries

Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

---

### １．緒言

リチウム二次電池の電解液は、環状・非環状カーボネートの混合溶媒に $LiPF_6$ を用いる標準的な組成が 30 年ほどにわたって続いてきたが、最近では従来の LIB 電極（黒鉛負極-金属酸化物正極）以外の系が開発されつつあり、これによりそれぞれの電極系への対応として、電解液の最適化が動き出している。特に、最近ではオルタナティブな塩として、かなり昔から知られている LiTFSI (LiTFSA)、そして最近ではさらに LiFSI (LiFSA)が登場し、各電極系に対応した実用的な使用条件としての溶媒組成が提案されつつある。このような $PF_6$ 以外のアニオン種の使いこなしは、イオン液体電解液の研究開発に後押しされた結果でもあり、従来の SEI 界面形成以外の界面現象も報告されつつある。ここでは、このような新しい電解液組成のもたらす効果とキーになる技術を我々の結果に主に基づいて紹介する。

### ２．FSI 系イオン液体系が示唆する機構と機能性

イオン液体による電解液は無溶媒系のため高比重・価格から汎用性は現在は低いが、宇宙などの極限環境では信頼性が極めて高く、宇宙ミッションで我々のイオン液体 LIB は、人工衛星とロケットですでに実用されるようになっている [1,2]。このような先進性のみならず、特に FSI イオン液体電解液は、Li イオンに FSI が適度な強さで弱配位するため、電極界面でのリチウムイオン活性が大変向上することがわかっている [3-5]。これによりバルク粘度に拘束されない優れた出力特性が得られる [6,7]。このような FSI 系の界面での特異な振る舞いは界面 IV-SFG 解析からも確認されている [8]。

### ３．FSI 系低誘電率溶媒系

極端に高濃度ではない低比重で低粘度の電解液系が実現できれば、低温特性の向上や出力特性の向上が期待できる。しかしながら通常塩濃度では環状カーボネート溶媒を 3 割程度は用いる必要があり、従来は困難とされてきた。ところが LiFSI を用いれば 1M 濃度でも、極端には環状カーボネートが全くなくても黒鉛負極が作動する。すなわち低粘度溶媒を主に用いるチューニングが可能となり、低温特性や出力特性が極めて高いフルセルが構成できる [9]。また、アニオンから酸発生しないため、酸触媒加水分解を受けやすい溶媒も使用可能になると考えられる。課題は FSI によるアルミ集電体の腐食抑制であるが、サプライヤーが提案している $LiPF_6$ の少量混合以外にも、様々なフッ素源を少量添加すれば腐食が防止できることを見出している。

### ４．硫黄電極系に適する電解液

硫黄正極は密閉系二次電池では最もエネルギー密度が向上する可能性があるものの、反応中間体が溶出しやすく、安定な電池系の構築は容易ではない。我々はミクロ多孔性炭素で硫黄を閉じ込め [10,11]、さらに正極でありながら明確な SEI を形成する電解液を用いれば、電極の容量安定性と出力特性が両立でき、さらに $cm^2$ あたり 10mg 以上の硫黄のロードでも作動することを見出している。

### 謝辞

本研究の一部は、NEDO Li-EAD、NEDO 航空機用システム、NEDO 新エネルギーベンチャー事業、JST-ALCA プロジェクトの助成によって行われた。研究開発に寄与した内田悟史助教(現産総研：FSI 溶媒系)、松井由紀子研究員(イオン液体系、硫黄系)、東工大・大内幸雄教授(SFG 解析)、JAXA 宇宙研・曽根理嗣准教授(宇宙運用)に感謝する。

### 参考文献

(1) *Electrochemistry,* **83**, 918 (2015) (2) http://www.kansai-u.ac.jp/mt/archives/2018/03/jaxass-520_5.html (3) *J. Power Sources,* **162**, 658 (2006) (4) *J. Power Sources,* **183**, 436 (2008) (5) *Electrochim. Acta,* **110**, 181 (2013) (6) *Electrochemistry,* **80**, 808 (2012) (7) *J. Power Sources,* **279**, 766 (2015) (8) *Electrochem. Commun.*, **72**, 54 (2016) (9) *J. Power Sources,* **359**, 480 (2017) (10) *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **25**, 612 (2015) (11) *Electrochemistry,* **85**, 650 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2G09

## 放射光オペランド計測に基づく全固体リチウムイオン電池高性能化に向けた設計

○雨澤　浩史（東北大）

Design for high-performance all-solid-state lithium ion batteries based on *operando* synchrotron X-ray analysis

Koji Amezawa (Tohoku Univ.)

---

### １．目的

全固体リチウムイオン電池に代表される全固体電池は、高い安全性と高エネルギー・高入出力密度を併せ持つ、次世代型蓄電池として注目を集めている。しかしその一方で、実際の全固体電池では、特に高レートでの充放電において期待される容量が得られなかったり、充放電サイクルに伴い顕著な容量劣化が生じるケースも多い。これらの課題を解決し、全固体電池の実用化を実現するためには、容量低下や劣化などの原因を特定し、それらに対して基礎科学的な知見に基づく適切な処置を施すことが求められる。

全固体電池における電極反応は、液系電池のそれと原理的にはほぼ同じである。その一方で、その状況は両者で異なるところも多い。バルク型の全固体電池を例に取れば、その合剤電極は、活物質と固体電解質、さらに場合によっては導電助剤の粒子が三次元的にランダムに分布した構造を取るため、液系電池の合剤電極とは異なり、複雑なイオン／電子伝導経路を形成している。このようなバルク型全固体電池合剤電極の特異な構造は、特に高レート作動時において、充放電反応に対するイオンまたは電子の輸送の遅れを引き起こし、その結果、電極内での不均一な反応進行、すなわち、容量低下に繋がることが懸念される。また、全固体電池では、活物質と電解質の両者が固体であるため、その間の接合界面の形成あるいはその保持が容易ではなく、しばしば高抵抗、容量劣化の要因となり得る。このように、全固体電池では、液系電池には存在しない、あるいは重要ではない因子が、電池特性に致命的な影響を及ぼす可能性がある。

我々のグループでは、上述の全固体電池における反応や劣化のメカニズムを理解するための新たな実験手法として、放射光を利用したオペランド計測に取り組んできた。本発表では、これらの取り組みを紹介する。

### ２．実験

全固体電池に限らず、デバイスの高性能化を図るためには、まず、その中で生じている現象を正確に把握することが重要である。デバイス内部の状態を、解体することなく、作動状態下で評価することのできるオペランド計測は、そのための強力なツールである。特に、高輝度で、使用可能なエネルギー領域が広く、実験に必要なエネルギーを比較的任意かつ容易に選択できる放射光は、オペランド計測に有効である。実際、放射光オペランド計測の全固体電池の適用例は近年急増しており、しかも、単なるオペランド計測に留まらず、任意の部位の局所分析、高位置分解計測、多次元のイメージング分析、高時間分解計測など、様々な高度解析としての展開もなされている。本発表では、そのような高度解析の例として、全固体電池評価に有用な情報を与えてくれるコンピュータ断層撮影 X 線吸収微細構造法（CT-XAFS 法）、斜出射蛍光 XAFS 法を取り上げる。これらの測定は、SPRing-8 の BL37XU、BL27SU において実施した。

### ３．結果および考察

CT-XAFS 法は、三次元イメージング技術の一つである X 線 CT 法と XAFS 法を組み合わせた手法であり、試料の微構造や電子・化学状態を三次元で観察することを可能とする。一方、斜出射蛍光 XAFS 法は、蛍光 XAFS 測定を試料からの出射角度ごとに行う手法であり、試料表面近傍の電子・化学状態を、数～数 10 nm の高い深さ分解能で評価することを可能とする。例えば、前者の CT-XAFS 法をバルク型全固体電池の合剤電極に適用すれば、複雑な微構造をもつ合剤電極内を、充放電反応がどのように進展していくかを、三次元で追跡することができる。あるいは、後者の斜出射蛍光 XAFS 法を薄膜型全固体電池に適用すれば、薄膜電極内の反応進展の様子や、充放電に伴う電極／電解質界面の状態変化を知ることができる。当日は、これらの手法を用いて得られる知見が全固体電池の高性能化に向けた設計にどのように活かせるかについて議論する。

### 謝辞

本発表で紹介する成果は、JST ALCA SPRING、JSPS 新学術領域研究「蓄電固体界面科学」、JSPS 科学研究費補助金の援助のもと得られたものである。関係各位に謝意を表す。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# 【電池の新しい展開】

## セッション10（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 09:00 ～ 10:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[2H01(一般講演)] 高担持硫黄正極および Liドープ黒鉛負極を用いた Liイオン硫黄電池の特性評価

○潮田 祐丞[1]、石野 優貴[1]、高橋 圭太朗[1]、稲葉 航平[1]、町田 和輝[1]、宮内 響[1]、川村 達哉[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大学、2. 横浜国立大学）

09:00 ～ 09:15

[2H02(一般講演)] 酸素欠陥を導入したルチル型 Nb-doped $TiO_2$からなる負極の Na吸蔵ー放出特性

○薄井 洋行[1,3]、道見 康弘[1,3]、大西 真也[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）

09:15 ～ 09:30

[2H03(学生講演)] 炭素電極上で起こるイオン液体の還元分解

○水野 将希[1]、カウシク シュバム[1]、楊 歓[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科）

09:30 ～ 09:45

[2H04(学生講演)] Vanadium doped MoS2 to form VxMoySz: a promising anode with excellent performance for sodium ion batteries

○岳 喜岩[1]、王 佳佳[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）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2H01

## 高担持硫黄正極および Li ドープ黒鉛負極を用いた Li イオン硫黄電池の特性評価

○潮田祐丞 [1]，石野優貴 [1]，稲葉航平 [1]，高橋圭太朗 [1]，川村達哉 [1]，町田和輝 [1]，宮内響 [1]，渡邉正義 [2]，関志朗 [1]（工学院大学 [1]，横浜国立大学 [2]）

Performance evaluation of Li-Ion-Sulfur battery, using highly composed $S_8$ positive electrode and Li-doped $C_6$ negative electrode.

Yusuke Ushioda,[1] Yuki Ishino,[1] Kohei Inaba,[1] Keitaro Takahashi,[1] Tatsuya Kawamura,[1] Kazuki Machida,[1] Hibiki Miyauchi,[1] Masayoshi Watanabe[2] and Shiro Seki,[1] (Kogakuin Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

### 1．目的

近年、エネルギー問題解決に向けた自然エネルギー利用の普及に伴い、負荷平準化用蓄電池の需要が高まっている。そのため、革新型大容量二次電池の 1 つとしてリチウム硫黄(Li-S)電池が注目されている。Li-S 電池の利点として、正極活物質の高い理論容量(1,672 $mAhg^{-1}$)が挙げられる。一方、負極に使用する Li 金属表面で析出する Li デンドライトや正極反応中間体の電解液への溶出などが課題となっている。我々は、Li 金属負極の課題克服のため、黒鉛($C_6$)電極を適用し、電気化学的手法によって Li ドープした $C_6(Li_xC_6)$電極を作製することにより、Li デンドライトの析出抑制を目指している。この際、$Li_xC_6$ 電極は大気中で不安定であるため不活性雰囲気下での電極の取り扱いが必要となり、これを可能とする分解可能型セルを用いた。加えて、実用化に向けたエネルギー密度向上のため、正極活物質($S_8$)の高担持化が必要である。そのため、本報告では、高担持化による電極内抵抗の増大を抑制するため 3 次元 Al 集電体を用いた 3D-$S_8$ 正極を用いて、反応中間体の溶出抑制が期待できるスルホラン(SL)を溶媒とした電解液を用いたリチウムイオン硫黄電池を作製し、定電流充放電試験で特性評価を行った。

### 2．実験

$S_8$ とケッチェンブラック(KB)を重量比 3 : 1 で混錬し、165℃で溶融複合化した。この合材とバインダー(CMC+SBR)を純水中で攪拌しスラリーを作製した。スラリーを 3D-Al 集電体に塗布し乾燥、打ち抜き($\phi$13 mm)、圧着することで 3D-$S_8$ 電極を作製した。また、[Li | 1M-LiFSI EC/DEC=3/7 | $C_6$]を分解可能型セルに導入し、定電流充放電試験を用いて Li を $C_6$ 中にドープし、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で $Li_xC_6$ を取り出し、DMC で洗浄した。その後、[$Li_xC_6$ | [Li(SL)$_2$]TFSA+2HFE | 3D-$S_8$]コインセルを作製し、定電流充放電試験を行った。

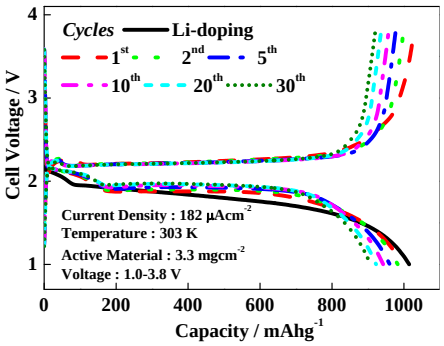



Fig. 1 [$Li_xC_6$ | [Li(SL)$_2$]TFSA+2HFE | 3D-$S_8$]セルの充放電曲線.

### 3．結果および考察

Fig.1 に[$Li_xC_6$ | [Li(SL)$_2$]TFSA+2HFE | 3D-$S_8$]セルの充放電曲線を示す。初期放電容量は約 1,000 $mAhg^{-1}$ を示し、Li 金属を負極とした既存の Li-S 電池と同程度の容量および比較的低い過電圧が確認された。これは、Li 金属負極よりも $C_6$ 電極内の Li イオン移動抵抗が低いことが要因と考えられる。また、充電反応開始時にみられる過電圧がサイクルごとに減少している。これは、サイクル経過によって導電パス形成が進み、抵抗が減少したためと推察される。また、過電圧の減少は放電反応のほうが顕著であったことから、導電パスの形成は正極への Li 挿入による影響が大きいことが示唆された。

Fig.2 にサイクルと充放電容量およびクーロン効率の相関を示す。充放電ともに容量の減少がみられるが変化量は小さくなっている。また、クーロン効率も初期サイクルを除き、98.5%に近い高い値を示した。これらの結果より、Li ドープ黒鉛電極及び 3 次元電極を用いたリチウムイオン硫黄電池の高い可逆性を確認した。当日発表では、Li 金属を負極とした Li-S 電池と比較した結果について併せて報告する。

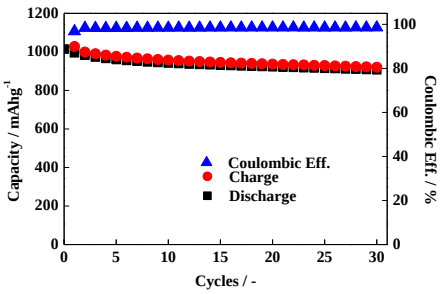



Fig .2 [$Li_xC_6$ | [Li(SL)$_2$]TFSA+2HFE | 3D-$S_8$]セルの充放電容量およびクーロン効率.

謝辞：本研究は JST-ALCA（次世代蓄電池）の委託により実施されたものである。関係各位に深く感謝する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2H02

## 酸素欠陥を導入したルチル型 Nb-doped $TiO_2$ からなる負極の Na 吸蔵－放出特性

○薄井洋行[1,3]，道見康弘[1,3]，大西真也[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]）

Sodiation−desodiation properties of anodes prepared by oxygen-deficient Nb-doped rutile $TiO_2$

Hiroyuki Usui,[1,3] Yasuhiro Domi[1,3] Shinya Ohnishi,[2,3] and Hiroki Sakaguchi[1,3]
(Graduate School of Engineering[1], Graduate School of Sustainability Science[2], and Center for Research on GSC[3], Tottori University)

### 1．目的

ナトリウムイオン電池（NIB）のチタン酸化物負極材料として，われわれはルチル型 $TiO_2$ が $c$ 軸方向に沿った一次元的な $Na^+$拡散経路を有することに着目し[1]，独自の材料開発に成功している[2-4]．これまでに，ゾルーゲル法を用いて $TiO_2$ に Nb をドープすることでその電子伝導性が大幅に向上し，負極性能が改善されることを示してきた[1,2]．加えて，粒子サイズに対する結晶子サイズの割合が高くなるにつれ，性能が向上することも見出してきた[2]．これは，結晶性を高めることで，$TiO_2$ 結晶子の中を $Na^+$が移動しやすくなったためであると考えられる．そこで本研究では，単結晶試料の作製に適した水熱合成法を用いて Nb-doped $TiO_2$ を調製し，その NIB 負極特性を調べた．また，Nb-doped $TiO_2$ への酸素欠陥の導入による負極特性の向上を試みた．

### 2．実験

Nb-doped $TiO_2$ は水熱合成法を用いて調製した．グリコール酸水溶液，Titanium tetraisopropoxide，Niobium ethoxide，2-propanol および Sodium Dodecyl Sulfate（SDS）を水熱合成容器に入れ，200 ℃で加熱し 6 時間反応させた．その後，大気中において 100−400℃の温度で熱処理を 4 時間実施した．得られた Nb-doped $TiO_2$（Nb 6 at.%）を，Acetylene black，Carboxymethyl cellulose，Styrene-butadiene rubber とともに混合し，Cu 箔上に塗布し乾燥させることで合剤電極を得た．対極に Na 金属，電解液には Propylene carbonate（PC）に濃度 1.0 M となるように Sodium bis(fluorosulfonyl)amide（NaFSA）を溶解させたものを使用し，二極式コインセルを構築した．充放電試験は，303 K，50 mA $g^{-1}$，0.005−3.0 V vs. $Na^+$/Na の条件で実施した．

### 3．結果および考察

熱処理温度の低下にともない，$TiO_2$ の格子定数が増大し，電子伝導性が向上することがわかった．この結果より，熱処理温度が低いほど多くの酸素欠陥が形成されていることが確かめられた. Fig. 1 は, 酸素欠陥を導入した Nb-doped $TiO_2$ からなる電極の充放電サイクル性能を示す．期待通り，熱処理温度が低下するにつれ放電容量が増大することがわかった．特に，熱処理なしの場合においては 800 サイクル後においても 200 mA h $g^{-1}$ を維持する優れた負極性能が得られた[4]．これは，電子伝導性の向上により電極の集電性が改善されるとともに, $Na^+$拡散経路の幅が拡大することで，$TiO_2$ 粒子のより内部にまで $Na^+$が吸蔵できるようになったためと考えられる．

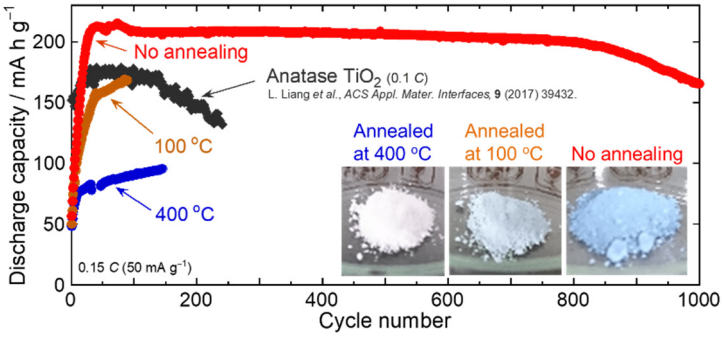



**Fig. 1** Cyclability of anodes prepared by oxygen-deficient Nb-doped $TiO_2$ particles annealed at different temperatures. The inset shows the colors of the Nb-doped $TiO_2$ particles.

本研究の一部は，JSPS 科研費および（公社）新化学技術推進協会の支援を受けて実施したものであり，関係各位に謝意を表する．

### 参考文献

(1) H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 6567 (2015).
(2) H. Usui, Y. Domi, S. Yoshioka, K. Kojima, H. Sakaguchi, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 6695 (2016).
(3) H. Usui, Y. Domi, K. Takama, Y. Tanaka, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3056 (2019).
(4) H. Usui, Y. Domi, S. Ohnishi, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 5360 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2H03

## 炭素電極上で起こるイオン液体の還元分解

○水野将希、カウシクシュバム、楊歓、松本一彦、萩原理加（京大院）

Reductive decomposition of ionic liquids on carbon electrodes

Masaki Mizuno, Shubham Kaushik, Huan Yang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara (Kyoto University)

### １．目的

二次電池の電解液として主に使用されてきた有機溶媒は可燃性、揮発性を有しており安全性に課題がある。そこで我々はナトリウム二次電池用電解液として難燃性、難揮発性という特徴を持ち、広い電気化学窓を有する Na[FSA]-[$C_3C_1$pyrr][FSA](FSA$^-$: ビス(フルオロスルフォニル)アミド、$C_3C_1$pyrr$^+$: *N*-メチル-*N*-プロピルピロリジニウム)イオン液体に注目し、研究を行ってきた [1, 2]。これまで負極材料として $CuP_2$/C などを提案してきたが [3]、負極において生じる電解液の還元分解に関する詳細な検討はなされていなかった。そこで本研究では、導電助剤やカーボンコーティング等に使用される炭素材料の影響に注目し、HOPG(高配向性熱分解グラファイト)を用いてサイクリックボルタンメトリーを行うことで、炭素材料の面が電解液の還元分解に与える影響について調べた。

### ２．実験

HOPG 電極はエッジ面が露出したものとベーサル面が露出したものの二種類を測定に使用した。三電極式のビーカーセルを用いて CV を行い、作用極には HOPG、対極、参照極には金属 Na または金属 Li を使用した。電解液は Na[FSA]-[$C_3C_1$pyrr][FSA](モル比 2:8)イオン液体と 1M $LiPF_6$/EC:DMC(1:1=v:v)を用いた。走査速度は 10 mV $s^{-1}$、作動電圧は r.p→−0.20 V とした。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に電解液として 1M $LiPF_6$/EC:DMC(1:1=v:v)を、Fig. 2 に電解液として Na[FSA]-[$C_3C_1$pyrr][FSA](モル比 2:8)イオン液体を用いて CV を行った結果を示す。Fig. 1 より電解液に有機溶媒である 1M $LiPF_6$/EC:DMC(1:1=v:v)を用いた際には、ベーサル面よりエッジ面において電解液の還元分解と思われるピークの電流密度が大きくなった。この傾向は過去の報告とも一致している [4]。Fig. 2 より Na[FSA]-[$C_3C_1$pyrr][FSA]イオン液体を用いるとエッジ面よりベーサル面で電解液の還元分解と思われるピークの電流密度が大きくなったことがわかる。これらからイオン液体においては有機溶媒と異なり、ベーサル面において電解液の還元分解が起こりやすいことが考えられる。当日はこれ以外のイオン液体、有機溶媒を用いた際の結果や、XPS による分析の結果についても報告する予定である。

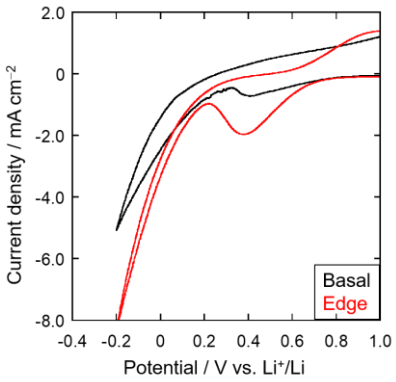



Fig.1 Cyclic voltammograms of the HOPG basal and edge planes in 1M $LiPF_6$/EC:DMC(1:1=v:v). Scan rate: 10 mV $s^{-1}$.

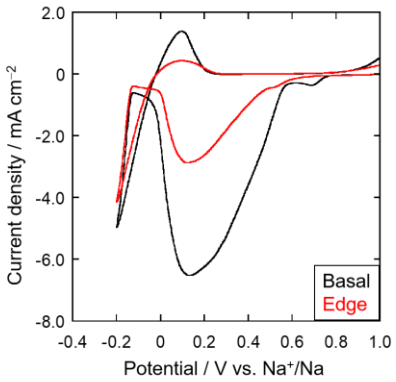



Fig.2 Cyclic voltammograms of the HOPG basal and edge planes in Na[FSA]–[$C_3C_1$pyrr][FSA](2:8 molar ratio). Scan rate: 10 mV $s^{-1}$.

(1) R. Hagiwara, K. Matsumoto, J. Hwang, and T. Nohira, *Chem. Record*, **19**, 758 (2019).
(2) K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, and R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 7648 (2015).
(3) S. Kaushik, J. Hwang, K. Matsumoto, Y. Sato, and R. Hagiwara, *ChemElectroChem.*, **5**, 1340 (2018).
(4) M. Tang, K. Miyazaki, T. Abe, and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, 634 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2H04

## Vanadium doped $MoS_2$ to form $V_xMo_yS_z$: a promising anode with excellent performance for sodium ion batteries

○岳 喜岩，王 佳佳，謝 正坤，武 志俊，パティル アマル，于 涛，吉田 暁弘，阿布 里提，官 国清*
（弘前大学、e-mail: guan@hirosaki-u.ac.jp）

Vanadium doped $MoS_2$ to form $V_xMo_yS_z$: a promising anode with excellent performance for sodium ion batteries
Xiyan Yue, Jiajia Wang, Zhengkun Xie, Zhijun Wu, Amar M. Patil, Tao Yu, Akihiro Yoshida, Abuliti Abudula
Guoqing Guan* (Hirosaki Univ. *e-mail: guan@hirosaki-u.ac.jp)

### 1. Introduction

Two-dimensional (2D) transition layered metal dichalcogenides (TMDs) have drawn increasing attention as a promising anode material for sodium ion batteries (SIBs) due to the large distance between stacked layers, which can provide more active sites for $Na^+$ storage. Unfortunately, pure TMDs have poor electronic conductivity and sluggish kinetics during the process of $Na^+$ ion diffusion, which greatly limit the cycling stability and rate performance of the SIBs. In order to solve these issues, various efficient strategies such as hollow structuring, interlayer space expanding and combination with carbon materials have been taken to improve the electrochemical performance of TMDs anode[1]. However, the process of composite material preparation is complex and requires high temperature calcination. In this work, $V_xMo_yS_z$ was synthesized by a simple one-step hydrothermal method, which showed an excellent electrochemical performance when it was used as anode material for SIBs.

### 2. Experimental Method

$V_xMo_yS_z$ materials have been synthesized through a hydrothermal method. Firstly, 1.5 mmol $Na_2MoO_4$▪$H_2O$, 2.0 mmol $NH_4VO_3$ and excess $C_2H_5NS$ (TAA) were dissolved in 30 ml distilled water by ultrasonic dispersion. Then the prepared suspension was transferred to a 50 ml Teflon-lined sealed autoclave and heated at 220 ˚C for 24 h. After that, the obtained product was collected by centrifugation and washed several times using distilled water and ethanol. Finally, the products (VM-43) were dried at 80 ˚C in a vacuum oven for 12 h. VM-33 and VM-53 were obtained in the same way by changing the mole ratio of $Na_2MoO_4$▪$2H_2O$ and $NH_4VO_3$.

For the preparation of the working electrodes, 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 trifluomethanesulfonate ($NaSO_3CF_3$) 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 the cycling stability of the VM-33, VM-43 and VM-53 as anode for SIBs at a current density of 1 A $g^{-1}$. The specific capacity of 478 mAh $g^{-1}$ was observed after 300 cycles, which was higher than those of VM-33 (355 mAh $g^{-1}$) and VM-53 (417 mAh $g^{-1}$), revealing the high specific capacity and good stability of VM-43 electrode. Fig. 2 shows that the VM-43 delivered the reversible specific capacities of 521, 496, 477, 455, 427, 340, and 290 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 232 mAh $g^{-1}$ was also found for the VM-43. Most importantly, when the current density returned back to 0.2 $Ag^{-1}$, the reversible capacity can recover to 548 mAh $g^{-1}$. The rate performance of the VM-43 was much higher than those of the VM-33 (458, 432, 364, and 313 mAh $g^{-1}$ at the current densities of 0.1, 0.2, 0.5, 1 A $g^{-1}$) and VM-53 (461, 448, 387, and 351 mAh $g^{-1}$ at the current densities of 0.1, 0.2, 0.5, 1 A $g^{-1}$), indicating excellent rate performance of VM-43.

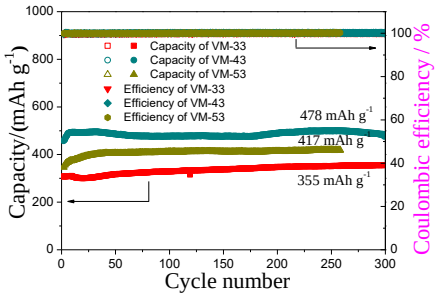



Fig. 1. Cycling performances of the VM-33, VM-43 and VM-53 at a current rate of 1 A $g^{-1}$.

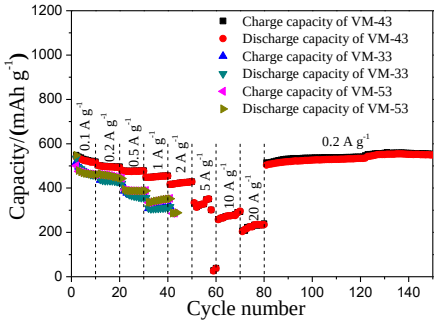



Fig. 2. Rate performances of VM-33, VM-43 and VM-53.

(1) Z. Hu, Q. Liu, S. L. Chou, and S. X. Dou, *Advanced Materials* **29**, 48 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション11（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 10:00 ～ 11:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [2H05(一般講演)] 種々の有機電解液における $Mg_3Bi_2$合金負極の電気化学挙動

○嵯峨根 史洋[1]、松井 雅樹[2]、昆野 昭則[1]、金村 聖志[3] （1. 静岡大学、2. 神戸大学、3. 首都大学東京）

10:00 ～ 10:15

## [2H06(一般講演)] $Mg^{2+}$/アニオン静電相互作用を制御した電解液中での Mg金属析出反応機構の解明

○山本 健太郎[1]、トウルソン フィロラ[1]、万代 俊彦[2]、中西 康次[3]、袖山 慶太郎[2]、館山 佳尚[2]、内山 智貴[1]、松永 利之[1]、金村 聖志[4]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 物質・材料研究機構、3. 兵庫県立大学、4. 首都大学東京）

10:15 ～ 10:30

## [2H07(学生講演)] グライム系電解液中における Mg析出溶解反応の"その場"観察

○西川 尚志[1]、嵯峨根 史洋[1] （1. 静岡大学）

10:30 ～ 10:45

## [2H08(一般講演)] 塩化銅を正極活物質としたアルミニウム金属二次電池の電気化学特性

○崔 協力[1]、西川 慶[1]、上村 祐也[2]、津田 哲哉[2] （1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構、2. 大阪大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2H05

## 種々の有機電解液における $Mg_3Bi_2$ 合金負極の電気化学挙動

○嵯峨根史洋[1]，松井雅樹[2]，昆野昭則[1]，金村聖志[3]（静岡大[1]，神戸大[2]，首都大[3]）

Electrochemical behavior of $Mg_3Bi_2$ electrode in organic solutions
Fumihiro Sagane,[1] Masaki Matsui,[2] Akinori Konno[1,] and Kiyoshi Kanamura[3] ( Shizuoka Univ.,[1] Kobe Univ,[2] Tokyo Metropolitan Univ.[3])

### 1. 目的

Mg 金属は-2.37 V (vs.SHE)の低い反応電位と高い体積容量(3834 mA h $cm^{-3}$) を有することより、これを負極に用いた Mg 二次電池は高エネルギー密度を有する新規二次電池として期待されている。一方、Mg 金属の可逆的な溶解析出反応を達成可能な電解液は大きな制約がある。現在主に研究されている $Mg(N(CF_3SO_2)_2)_2$ ($Mg(TFSA)_2$)/グライム系電解液は Mg 析出溶解可能であるものの、析出溶解過電圧が 1 V 以上と大きく、クーロン効率も 10 %程度と乏しい。また、エーテル溶媒を用いるため耐酸化性に乏しく、電池の高電位化を妨げている。これに対し金属間化合物である $Mg_3Bi_2$ は 1906 mA h $cm^{-3}$ の比較的大きな理論容量を示すだけでなく、アセトニトリル(AN)をはじめとした非エーテル溶媒においてほぼ過電圧を必要とせず、優れた反応性を示すことが報告されており、これを用いることで高作動電圧化が期待できる。$Mg_3Bi_2$ の反応機構は電極内部の $Mg^{2+}$拡散挙動など、金属間化合物内部を対象とした報告例は多くなされている一方、電解液側に着目した研究は少ない。そこで本発表では、様々な電解液における $Mg_3Bi_2$ の電気化学応答を比較し、溶液の性質が反応性に及ぼす影響について調べた結果について報告する。

### 2. 実験

$Mg_3Bi_2$ は既報[1]に従い固相反応により合成した。電気化学測定には三電極式セルを用い、作用極に $Mg_3Bi_2$:acetylene black:ポリイミド = 8:1:1 (wt)からなる合剤シート、対極に Mg あるいは Pt 板、参照極に Ag in 0.01 mol $dm^{-3}$ $AgNO_3$ + 0.1 mol $dm^{-3}$ $Mg(TFSA)_2$/トリグライムを用いた。電解液は $Mg(TFSA)_2$ を AN やエーテルなどに溶解させたものを用い、電気化学測定としてサイクリックボルタンメトリーを行うことで電解液の種類が $Mg_3Bi_2$ の反応性に及ぼす影響について調べた。

### 3. 結果及び考察

サイクリックボルタモグラムを Fig.1 に示す。電解液として 0.5 mol $dm^{-3}$ $Mg(TFSA)_2$/AN を用いた際は 0.2 V (vs.$Mg^{2+}$/Mg) を中心として過電圧なく $Mg^{2+}$の挿入脱離に起因する還元酸化電流が認められ、過去の報告と良い一致を示した。次にセルを解体することなく電解液を 0.5 mol $dm^{-3}$ $Mg(TFSA)_2$ + 0.5 mol $dm^{-3}$ 18-crown-6/THF に入れ替えて同様の実験を行ったところ、反応電位に変化はないものの、その電流値は大きく減少した。この要因として電解液中の $Mg^{2+}$の溶媒和状態の変化あるいは電解液の還元分解による抵抗成分の形成が考えられるが、エーテル溶媒は一般的に AN よりも耐還元性に優れること、電解液を $Mg(TFSA)_2$/AN に戻すと電流値も再び増加したことを考慮すると、電解液中の変化によって溶媒和状態が変化し、これによって速度論的に影響を受けたものと考えられる。当日はラマン分光測定の結果も併せて議論する。

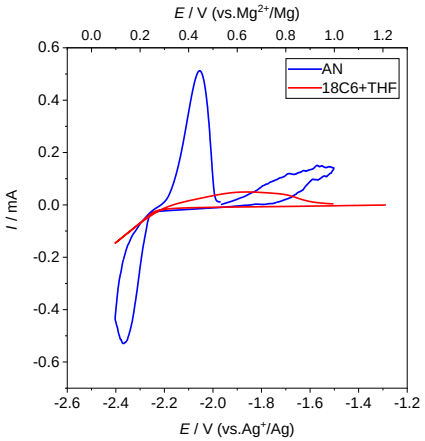



Fig.1 Cyclic voltammograms of $Mg_3Bi_2$ in $Mg(TFSA_2$/AN or $Mg(TFSA)_2$+18C6/THF solutions.

### 参考文献

[1]M.Matsui et al., *Front. Chem.*, **7**:7 (2019)

謝辞
本研究は JST ALCA-SPRING の助成を受けて行われた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2H06

## $Mg^{2+}$/アニオン静電相互作用を制御した電解液中での Mg 金属析出反応機構の解明

○山本健太郎[1]，トウルソンフィロラ[1]，万代俊彦[2]，中西康次[3]，袖山慶太郎[2]，館山佳尚[2]，内山智貴[1]，松永利之[1]，金村聖志[4]，内本喜晴[1]（京大[1]，NIMS[2]，兵庫県立大[3]，首都大[4]）

Magnesium deposition mechanism in the magnesium battery electrolyte with weakly coordinated anions
Kentaro Yamamoto,[1] Tuerxun Feilure,[1] Toshihiko Mandai,[2] Koji Nakanishi,[3] Keitaro Sodeyama,[2] Yoshitaka Tateyama,[2] Tomoki Uchiyama,[1] Toshiyuki Matsunaga,[1] Kiyoshi Kanamura,[4] and Yoshiharu Uchimoto[1]
(Kyoto Univ.,[1] NIMS,[2] Hyogo Univ.,[3] Tokyo Metropolitan Univ.[4])

### １．目的

マグネシウム金属を負極に用いたマグネシウム二次電池は、理論体積容量・安全性・コストの点で優れており、次世代二次電池の候補の一つとして注目を集めている[1]。近年、$Mg[B(HFIP)_4]_2$ (HFIP= $(CF_3)_2CHO$) を支持塩に用いた電解質が優れた Mg 析出溶解活性と高い酸化耐性を両立することが報告されている[2]。しかし、この電解質が従来の $Mg(TFSA)_2$ 系電解質と比べて、なぜ優れた Mg 析出溶解活性を示すのかは明らかになっていない。本研究では、$Mg[B(HFIP)_4]_2$/triglyme 電解質および $Mg(TFSA)_2$/triglyme 電解質中における Mg 析出挙動をオペランド軟 X 線吸収分光法(XAS)、ラマン分光法、X 線光電子分光法、第一原理計算により分析することで、これらアニオン種の違いが Mg 析出溶解活性に及ぼす影響を明らかにした。

### ２．実験

オペランド XAS 測定は自作の三極式セルを用いて行った[3]。作用極には Pt を蒸着した $Si_3N_4$ 窓、対極と参照極には Mg 板、電解質には 0.3 M $Mg[B(HFIP)_4]_2$/triglyme, 0.5 M $Mg(TFSA)_2$/triglyme を用いた。オペランド XAS 測定測定は SPring-8 BL27SU にて Mg *K*-edge のエネルギー領域について部分蛍光収量法により行った。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に $Mg[B(HFIP)_4]_2$/triglyme および $Mg(TFSA)_2$/triglyme におけるサイクリックボルタモグラムを示す。$Mg[B(HFIP)_4]_2$/triglyme では $Mg(TFSA)_2$/triglyme に比べて電流密度が大きく、溶解過電圧も小さいことがわかった。ラマン分光測定により、$Mg[B(HFIP)_4]_2$/triglyme では $Mg(TFSA)_2$/triglyme に比べて $Mg^{2+}$が trilgyme とより強く配位していることが明らかとなった。*operando* XAS 測定により $Mg(TFSA)_2$/triglyme、$Mg[B(HFIP)_4]_2$/triglyme ともに電位が卑になるにつれて $Mg^{2+}$周りの局所構造が歪む挙動が観測されたが、その変化は $Mg(TFSA)_2$/triglyme に比べて $Mg[B(HFIP)_4]_2$/triglyme の方が小さいことが明らかとなった。これは $Mg[B(HFIP)_4]_2$/triglyme 中では $Mg(TFSA)_2$/triglyme 中に比べてアニオンが $Mg^{2+}$と配位しづらいため、電場による $Mg^{2+}$周りの局所歪みの影響[3]を受けにくくなったためだと考えられる。

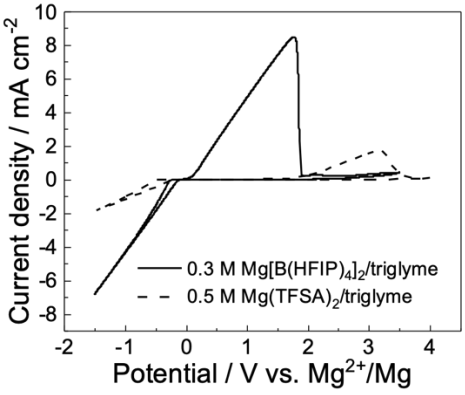



Fig. 1. Cyclic voltammogram of 0.3 M $Mg[B(HFIP)_4]_2$/triglyme and 0.5 M $Mg(TFSA)_2$/triglyme.

以上から、$Mg(TFSA)_2$/triglyme では$[TFSA]^-$が $Mg^{2+}$と配位し、LUMO が下がることで還元分解が起こり、Mg 析出が阻害される。一方で、$Mg[B(HFIP)_4]_2$/triglyme では$[B(HFIP)_4]^-$が $Mg^{2+}$と配位しづらいため、還元分解が抑制され、良好な Mg 析出溶解が可能となることが明らかとなった。

(1) H. D. Yoo, I. Shterenberg, Y. Gofer, G. Gershinsky, N. Pour, and D. Aurbach, D. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2265 (2013).
(2) Z. Zhao-Karger, M. E. G. Bardaji, O. Fuhr, and M. Fichtner, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 10815 (2017) .
(3) M. Hattori, K. Yamamoto, M. Matsui, K. Nakanishi, T. Mandai, A. Choudhary, Y. Tateyama, K. Sodeyama, T. Uchiyama, Y. Orikasa, Y. Tamenori, T. Takeguchi, K. Kanamura, and Y. Uchimoto, *J. Phys. Chem. C* **122**, 25204 (2018).

**謝辞**　本研究は JST「先端的低炭素化技術開発-次世代蓄電池（ALCA-SPRING）」の援助を得て実施されました。関係各位に深く感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2H07

## グライム系電解系における Mg 析出溶解反応の”その場”観察

〇西川尚志，嵯峨根史洋（静岡大）

*In-situ* observation of Mg plating-stripping process in the glyme electrolytes

Hisashi Nishikawa, and Fumihiro Sagane (Shizuoka Univ.)

### １．目的

マグネシウム金属は体積当たりの理論容量が大きく(3833 mAh $cm^{-3}$)、析出形態がデンドライト状になりにくいことが報告されており、次世代二次電池の負極材料として期待されている。[1] しかしマグネシウム二次電池の課題の一つとして、金属 Mg の析出溶解が可能な電解液に厳しい制約があることが挙げられる。$Mg(N(CF_3SO_2)_2)_2$($Mg(TFSA)_2$)をグライムに溶解させた電解液では Mg の析出溶解が可能であるが、クーロン効率が低く実用化の障壁となっている。そこで本研究は、グライム系電解液を使用した際の Mg 析出溶解過程を光学顕微鏡により“その場”観察することで Mg 金属負極反応のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

### ２．実験

シリコン栓によって封入したガラスセルを Ar 雰囲気のグローブボックス内で構築した。作用極および対極に Mg 線、参照極として Ag 線を 0.1 mol $dm^{-3}$ $Mg(TFSA)_2$ +0.01 mol $dm^{-3}$ $AgNO_3$/triglyme に浸したものを用いた。電解液として 0.5 mol $dm^{-3}$ $Mg(TFSA)_2$/diglyme(G2)およびこの溶液に 0.1 mol $dm^{-3}$ $Mg(BH_4)_2$ を加えたものを使用した。リニアスイープボルタンメトリーあるいは定電流印加によって Mg 析出溶解を行い、その挙動を光学顕微鏡によって”その場”観察した。

### ３．結果および考察

貴電位掃引時のボルタモグラムを Fig.1 に示す。電解液に $Mg(TFSA)_2$/G2 を用いた場合は 2 V 以上の高い溶解過電圧を示した。一方、$Mg(BH_4)_2$ 共存系を用いた場合では、0.3 V(vs.$Mg^{2+}$/Mg)程度から酸化電流が流れ始めた。また、$Mg(BH_4)_2$ 共存系においてのみ、溶解時に Mg 電極表面から黒色物が流れ落ちる様子が確認された。これは $Mg(BH_4)_2$ によって $Mg(OH)_2$ や $MgCO_3$ といった大気・水分由来の被膜が分解され、Mg 表面の活性が高まった一方、電解液との還元分解が促進され、新たな表面被膜の形成につながったものと考えられる。Mg 表面に残留した黒色物の組成分析の結果、この黒色物は F を多く含んでいたため、$MgF_2$ を多く含んだ被膜成分である可能性が示唆される。また、0.8 V 以降では電流値が著しく減少し、黒色物の発生も見られなくなった。これは電解質の成分が Mg 表面に吸着し、Mg 表面が不活性になったものと考えられる。当日は $Mg(BH_4)_2$ が Mg 溶解挙動に及ぼす影響について、繰り返し溶解挙動の“その場”観察の結果なども交えて詳細に議論する。

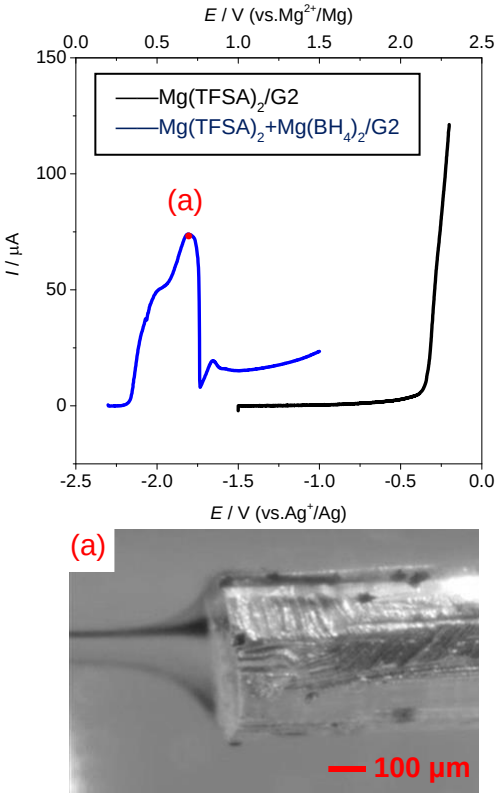



Fig.1 LSVs of Mg electrode in $Mg(TFSA)_2$ /G2 (+ $Mg(BH_4)_2$) and optical microscopy image of Mg stripping.

### 参考文献

(1) C. Ling, D. Banerjee, and M. Matsui, *Electrochemical Acta.* **76**, 270-274 (2011).

謝辞
本研究は科研費（18K05293）の助成を受けて行われた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2H08

## 塩化銅を正極活物質としたアルミニウム金属二次電池の電気化学特性

○崔 協力[1]，西川 慶[1]，上村祐也[2]，津田哲哉[2]（物質・材料研究機構[1]，大阪大[2]）

Electrochemical Characteristics of Aluminum Metal Secondary Batteries Using Copper Chloride as the Cathode-Active Material

Xieli Cui,[1] Kei Nishikawa,[1] Yuya Uemura,[2] and Tetsuya Tsuda[2] (NIMS,[1] Osaka Univ.[2])

### １．目的

環境・資源・エネルギー問題が深刻化しており、エネルギー貯蔵デバイスとして安価な高出力二次電池の開発が求められている。本研究では、Al 金属二次電池用正極として塩化銅に着目し、ハロゲン化アルミニウム系イオン液体中での電気化学特性を取得した[1]。正極の調製方法の差異が電気化学特性に及ぼす効果について検討を行い、塩化銅正極の Al 金属二次電池への適用可能性を調査した。

### ２．実験

塩化銅正極は、粉体状の $CuCl_2$、もしくは CuCl とケッチェンブラック(KB)を所定の割合で混合し、ボールミルすることにより得た。得られた試料と結着剤(PTFE)を所定の割合で混合し、Mo 集電体上に成形し 100℃で圧延することで電極とした。試料の同定・形態観察は、XRD 測定・SEM・TEM 観察により行った。

電気化学測定は 3 極式ビーカーセルを用い、アルゴン雰囲気のグローブボックス内にて行った。作用極として、上述の塩化銅電極 $CuCl_2$、もしくは CuCl : 導電助剤(KB) : 結着剤(PTFE)＝90 : 8 : 2 (in wt.)を直径 15.0 mm のディスク状に切り出したものを用い、対極および参照極には、Al 金属を用いた。電解液には、塩化アルミニウム ($AlCl_3$) と 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([$C_2$mim]Cl))から構成される 60.0-40.0 mol%で混合したイオン液体を用いた。全ての測定は室温(25℃)で行った。

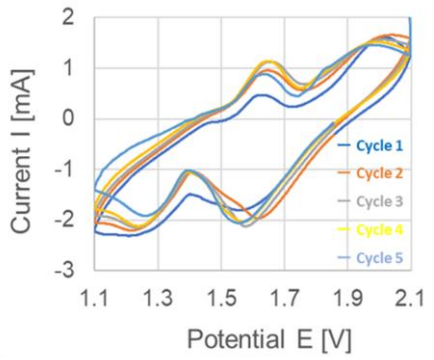



Fig. 1. Cyclic voltammograms of the $CuCl_2$(90)KB(8)PTFE(2)/Mo cathode

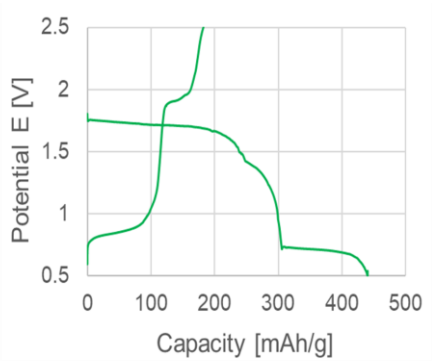



Fig. 2. Discharge-charge curves of the $CuCl_2$(90)KB(8)PTFE(2)/Mo cathode

### ３．結果および考察

作成した塩化銅正極のサイクリックボルタモグラム（電位走査範囲 1.1～2.1V vs. Al）を Fig. 1 に示す。1.2～2.0V の範囲に 2 つの酸化還元ピークがそれぞれ観測され、これらは正極活物質の脱塩化・塩化反応に起因する電流であると考えられる。さらにサイクルを繰り返しても同様の CV 波が得られることから、作成した塩化銅正極において、脱塩化、塩化反応が可逆的に進行していることが示唆された。

Fig. 2 に塩化銅正極の初回定電流充放電試験結果を示す。充放電範囲は Al 参照極に対し、0.5～2.5 V とした。CV 測定で確認された 1.6V 付近のピークに相当する領域にプラトーが確認されたが、続く 1.3 V 付近のピークに相当するプラトーは前者に比較して非常に小さいものであった。また、より還元領域（0.7 V 付近）に明確なプラトーが確認できており、$CuCl_2$ の還元反応が単純な 2 段階反応ではないことが示唆されている。しかしながら、初回の放電容量として活物質ベースで、約 440 mAh/g と理論容量に近い値を示しており、今後反応メカニズムの解析が必要であると考えられる。当日は上記の結果について、より詳細に報告する。

### 参考文献

(1) 津田 哲哉, 桑田 進, 電気化学, **86**, 305 (2018).

### 謝辞

本研究は, JST「未来社会創造事業」の援助を得て実施されました. 関係者各位に深く感謝申し上げます.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション12（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 11:00 ～ 12:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [2H09(一般講演)] 酸化鉄/還元型酸化グラフェンを正極に用いたアルミニウム二次電池の特性評価

○藤澤 友稀[1]、知久 昌信[1]、樋口 栄次[1]、井上 博史[1] （1. 大阪府立大学　大学院工学研究科）

11:00 ～ 11:15

## [2H10(一般講演)] 鉛蓄電池における正極利用率決定機構の解析

○平野 博紀[1]、古田土 克倫[1]、住谷 圭二[1]、原田 素子[1]、木村 隆之[1] （1. 日立化成(株)）

11:15 ～ 11:30

## [2H11(学生講演)] 正極集電体に黒鉛系複合材料を用いた鉛蓄電池の種々の充放電特性

○大平 郁弥[1]、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]、薮塚 武史[3]、高井 茂臣[3]、八尾 健[1] （1. 香川高等専門学校、2. 東洋炭素株式会社、3. 京都大学）

11:30 ～ 11:45

## [2H12(一般講演)] ナノカーボンと薄層水酸化ニッケル複合体の電池電極特性

○木村 一希[1]、横井 和真[1]、堀之内 理紗[1]、石井 陽祐[1]、川崎 晋司[1] （1. 名古屋工業大学大学院工学研究科）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2H09

## 酸化鉄/還元型酸化グラフェンを正極に用いたアルミニウム二次電池の特性評価

○藤澤友稀[1]，知久昌信[1]，樋口栄次[1]，井上博史[1]（阪府大[1]）

Characteristic Evaluation of Aluminum Secondary Battery
Using Iron Oxide / Reduced Graphene Oxide as a Positive Electrode
Tomoki Fujisawa, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi and Hiroshi Inoue, (Osaka Pref. Univ.)

### 1．目的

現在、ポストリチウムイオン二次電池として多価カチオンを生成する金属を負極に用いた二次電池が注目されている。その中でも当研究グループでは、三価のカチオンを生成するためにリチウムの約 4 倍の理論体積容量をもち、安価で安全であるアルミニウムを負極に用いた二次電池に注目し、多電子のコンバージョン反応をする酸化鉄（$Fe_2O_3$）を正極に用いたアルミニウム二次電池の評価を行ってきた。しかし、$Fe_2O_3$ の理論容量（1007 mAh $g^{-1}$）に対して実際の放電容量は非常に低かった（約 20 mAh $g^{-1}$）。これは電極表面付近でのみコンバージョン反応が進行したためであると考えられる。本研究では、酸化鉄の粒子サイズを小さくし、さらに凝集を防ぐために還元型酸化グラフェン（rGO）と複合化した正極材料の使用を検討した。また、導電性の低い $Fe_2O_3$ の代わりに、より高い導電性をもつ $Fe_3O_4$ と rGO の複合体を合成し、両者の電気化学特性を比較した。

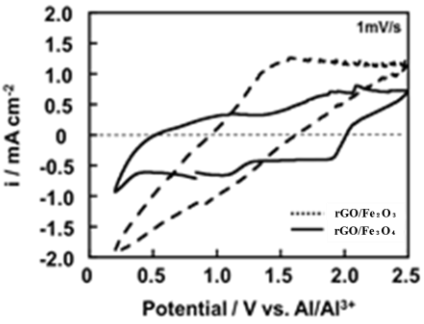



Fig. 1 CVs of rGO/$Fe_2O_3$ and rGO/$Fe_3O_4$ electrodes.

### 2．実験

改良 Hummer 法で作製した酸化グラフェン（GO）懸濁液に $FeCl_3$ 水溶液と尿素水溶液を加えて加熱した後、ヒドラジン一水和物による還元により rGO/$Fe_2O_3$ 複合体を合成した。また、GO と $Fe_2O_3$ の混合粉末をボールミルした後、650 ℃で熱還元することにより rGO/$Fe_3O_4$ 複合体を合成した。これらの複合体に結着剤として PTFE を加えて加圧成形したものを正極に用い、アルミニウムを負極に用いた二極式セルを作製し、サイクリックボルタモグラム（CV）測定および定電流充放電試験を行った。CV 測定の走査速度は 1 mV $s^{-1}$ とし、充放電試験の電流密度は 11 mA $g^{-1}$ または 15 mA $g^{-1}$ とした。

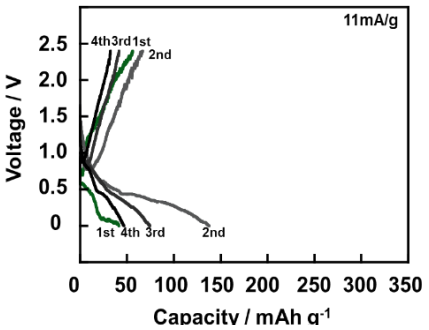



Fig. 2 Charge-discharge curves at 11 mA $g^{-1}$ for rGO/$Fe_2O_3$ electrode.

### 3．結果および考察

rGO/$Fe_2O_3$ 正極と rGO/$Fe_3O_4$ 正極の CV を Fig. 1 に示す。rGO/$Fe_2O_3$ 正極の CV では 1.5 V（vs. $Al/Al^{3+}$）付近にブロードな酸化ピークが観測されたが、還元ピークは観測されなかった。一方、rGO/$Fe_3O_4$ 正極の CV では、二段階の酸化還元ピークが観測された。

rGO/$Fe_2O_3$ 正極と rGO/$Fe_3O_4$ 正極の充放電曲線を Fig. 2 と Fig. 3 に示す。Fig. 3 に示すように、rGO/$Fe_3O_4$ 正極では、充電時に二段階の電圧プラトーが観測され、rGO/$Fe_2O_3$ 正極に比べて高いクーロン効率で充放電反応が進行した。初期放電容量やサイクル寿命についても rGO/$Fe_3O_4$ 正極の方が rGO/$Fe_2O_3$ 正極に比べて優れていた。以上の結果から、電子伝導性がより高い rGO/$Fe_3O_4$ 正極を用いたアルミニウム二次電池は、rGO/$Fe_2O_3$ 正極を用いた場合と比較して高い電池性能を示すことが明らかになった。

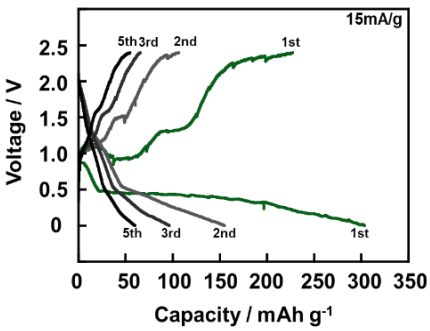



Fig. 3 Charge-discharge curves at 15 mA $g^{-1}$ for rGO/$Fe_3O_4$ electrode.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2H10

## 鉛蓄電池の正極利用率決定機構に関する解析

○平野博紀，古田土克倫，住谷圭二，原田素子，木村隆之（日立化成）

Analysis of Utilization Efficiency Determination Mechanism of Positive Active Materials on Lead-Acid Batteries

Hiroki Hirano, Katsunori Kodato, Keiji Sumiya, Motoko Harada, Takayuki Kimura (Hitachi Chemical Co., Ltd.)

### １．目的

近年，温暖化ガスの排出規制が進められていることから，電動車の開発が活発である。電動車は駆動用電池の他にライトや電装品，システム制御等に電力を供給する補機電池が搭載され，補機電池には鉛蓄電池が用いられる。電動車は走行距離向上のために車体の軽量化が重要開発課題であり，鉛蓄電池においても軽量化が求められている。鉛蓄電池の正極活物質の利用率(理論容量に対する実容量の割合)は一般的に 50%前後のため，利用率を向上し活物質総量を低減すれば軽量化が可能となる。しかしながら，正極活物質の利用率が50%前後に留まる要因の詳細な解析事例は見られない。そこで本研究では，放電後の電極構造を解析し，利用率の決定機構を解明することを目的とした。

### ２．実験

利用率の異なる電池をそれぞれ 1.75 V まで定電流放電した後解体し，電極の断面構造を走査型電子顕微鏡(JEOL，JSM-7800F Prime，以下 SEM と略記)、化学組成をラマン分光(ｻｰﾓﾌｨｯｼｬｰｻｲｴﾝﾃｨﾌｨｯｸ，DXR 顕微レーザーラマン)，色彩分析をデジタルマイクロスコープ(ライカ製 DVM6A)でそれぞれ分析した。

### ３．結果および考察

Fig.1 に放電後の断面 SEM 像を示す。放電生成物である硫酸鉛の内部に活物質である $PbO_2$ が内包されている箇所を多数確認した。次に，組成によって色彩が変化することに着目し，$PbO_2$ が硫酸鉛に取り込まれている量を定量化するために色彩解析を検討した。Fig.2 から，電極断面内で色彩が不均一な分布が見られたので、Fig.2 内の明るい色彩の順に(A)～(D)とし、枠点をラマン分光で分析した(Fig.3)。(A)から順に硫酸鉛のピーク強度に対する $PbO_2$ のピーク強度が低かった。このことから，色彩の違いは硫酸鉛に取り込まれている $PbO_2$ の量を反映していることが分かった。

そこで，画像の RGB の R の情報を抽出し，ラマン分光の結果を基に R 強度を多値化処理した(Fig.4)。同様の処理を各利用率の電極に適用し Class A の面積率を比較した結果，Class A の面積率増加に伴い利用率が線形に増加した。

以上の結果から，放電時に硫酸鉛が成長する過程で周囲の活物質($PbO_2$)が取り込まれることで，活物質に電子や硫酸イオンが供給されなくなることが利用率低下の要因と考察した。

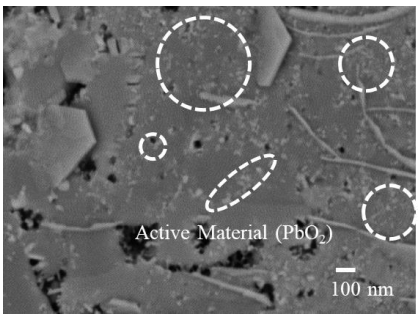



Fig.1 Cross-sectional SEM image of $PbSO_4$ particles in the positive electrode after discharging.

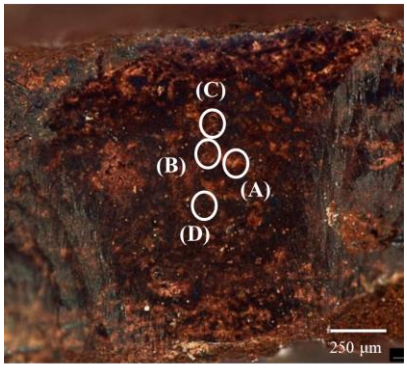



Fig.2 Cross-sectional image of positive electrode after discharging. The compositions of marked points from (A) to (D) were analyzed.

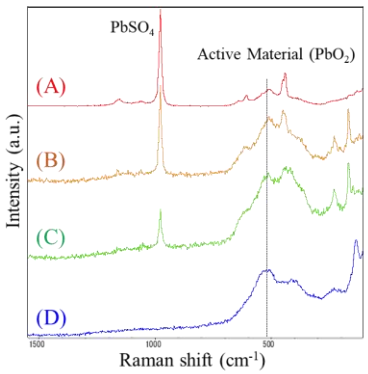



Fig.3 Raman spreta from the point (A) to (D) in Fig.2, respectively.

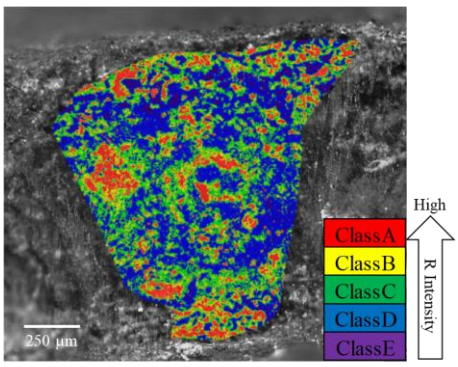



Fig.4 Multi-value processed image of Fig.2.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2H11

## 正極集電体に黒鉛系複合材料を用いた鉛蓄電池の種々の充放電特性

○大平郁弥[1]，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]）

Charge - Discharge Characteristics of Lead-Acid Batteries using Current Collectors of Graphite Composite Materials
Fumiya Ohira,[1] 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 Yao[1] (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，過放電後は性能が著しく低下し，再充放電ができない。我々は，正極集電体として鉛の代わりに金を用いることで，局部電池反応による α-$PbO_2$ の生成を阻害し，完全放電後に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新鉛蓄電池でも，金と同様に過放電後も再充放電可能であり，更に，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継続して行うことが可能であることを報告してきた[3-6]。本研究では，新鉛蓄電池の直列接続時の特性等，実使用を考慮した充放電特性について報告する。

### ２．実験

市販の二酸化鉛（以下 $PbO_2$，Johnson Matthey 製）を自動乳鉢で 24 時間以上粉砕した後，$PbO_2$: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 は正極集電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集電体と接着するよう含有させた。正極集電体には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容器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 $mAg^{-1}$ で 20 分放電，180 $mAg^{-1}$ で 30 分充電を 20 回繰り返した。その後，種々のサイクルで充放電を行った。

### ３．結果および考察

Fig.1 に集電体に樹脂分散黒鉛シートを用いた場合の充放電特性を示す。放電電圧が 0V になるまで完全に放電し 48 時間開回路とした後再度充放電が可能である。Fig.2 に放電電圧が 0V となるような深い放電を 4 回繰り返し，その後に 0V から開回路で 48 時間の静置を行うサイクルを繰り返す耐久試験の充放電試験経過を示す。このサイクルを 5 ヶ月以上継続した。この新鉛蓄電池を 3 セル直列に接続した時についても，0V 放電から再充電が可能であることを確認した。

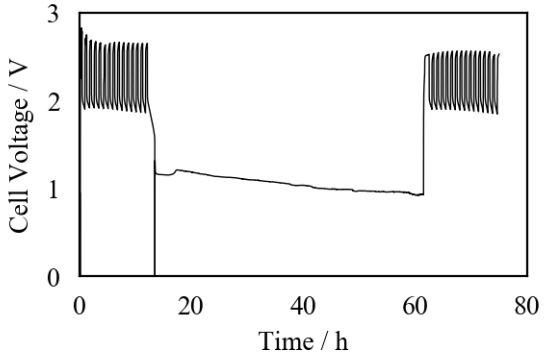



Fig. 1 Charge-discharge characteristics of the lead-acid battery using current collector of graphite sheet with 5% polypropylene.

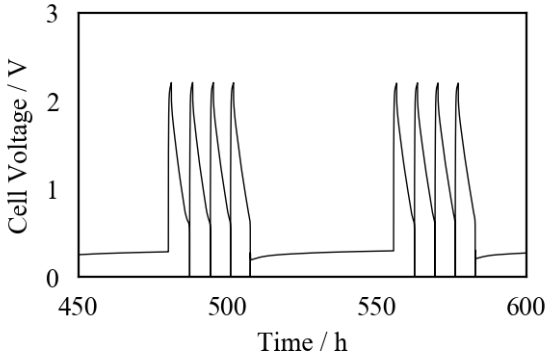



Fig. 2 Durability exam of the lead-acid battery using current collector of graphite sheet with 5% polypropylene.

(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) 八尾健，岡野寛，高井茂臣，岩井太一，「高性能鉛蓄電池の開発」，*電気評論*，**672**, 27 (2019).
(4) 八尾健，岡野寛，岩井太一，高井茂臣，藪塚武史，細川敏弘，三崎伸也，栗原健太，「鉛蓄電池用正極及びそれを用いた鉛蓄電池」，PCT/JP2018/005947.
(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).
(6) Y.Hano, H.Okano, T.Inoue, T.Hosokawa, A.Takeda, T.Iwai, T.Yabutsuka, S.Takai and T.Yao, *ECSJ Fall Meeting*, 2I22 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2H12

## ナノカーボンと薄層水酸化ニッケル複合体の電池電極特性

○木村一希・堀之内理紗・横井和真・石井陽祐・川崎晋司（名工大院・工）

Battery electrode properties of thin layer $Ni(OH)_2$ on nanocarbons

Kazuki Kimura, Risa Horinouchi, Kazuma Yokoi, Yousuke Ishii, Shinji Kawasaki (Nagoya Inst. Tech.)

### １．目的

電気自動車やスマートフォンなどにはリチウムイオン電池(LIB)がよく用いられる。しかし、LIB は有機電解液を用いているため発火の危険性があるという問題がある。そこで LIB にかわる安全な蓄電池の開発が必要である。本研究では安全な水系電解液を用いるニッケル水素電池に着目した。ニッケル水素電池には正極の水酸化ニッケルの導電性が低く、高出力特性に乏しいという問題点がある。この問題を解決するため、水酸化ニッケルの薄層化および高い導電性を持つ炭素材料との複合化を行った。さらに、電極の高容量化を目指してニッケル以外の酸化物ナノシートの作成及びナノカーボンとの複合化を試みた。

### ２．実験

界面活性剤を用いて水酸化ニッケルの剥離を行なった。具体的な合成手順を Fig. 1 に示す。ドデシル硫酸ナトリウム（SDS, 界面活性剤）の溶液に、ニッケル、アルミの硝酸水溶液を加えた。これにアルカリ水溶液を pH > 10 になるまで滴下した。一時間撹拌後、容器を密閉し 75℃で 24h 加熱撹拌した。その後、エタノール、アセトンを用いてそれぞれ 8h ずつ洗浄し、最後に 60℃で一晩乾燥させた。粉末 X 線回折測定（XRD）、フーリエ変換型赤外分光測定（FT-IR）、ラマン分光測定、走査型電子顕微鏡観察（SEM）、透過型電子顕微鏡観察（TEM）を行い、水酸化ニッケルの剥離を確認した。また、得られた水酸化ニッケルを液中で超音波分散し、単層カーボンナノチューブ（スーパーグロース法で合成）と複合化することにより、導電性の向上をはかった。得られた複合体を電極として三極セルを構成し、1 mol/L KOH 水溶液中でサイクリックボルタンメトリー(CV)と定電流充放電測定を行った。

### ３．結果および考察

得られた水酸化ニッケルナノシートの粉末 X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。積層に由来する回折ピークが消失したことから、剥離できていることが確認できる。FT-IR やラマン分光測定では水酸化ニッケルに由来するピークが確認されたので、面内方向については通常の水酸化ニッケルと同じ構造であることがわかる。CV 測定では $Ni(OH)_2$ / NiOOH の反応に由来する酸化還元波を観測した。当日は他の遷移金属酸化物とナノカーボンの系についても報告する。

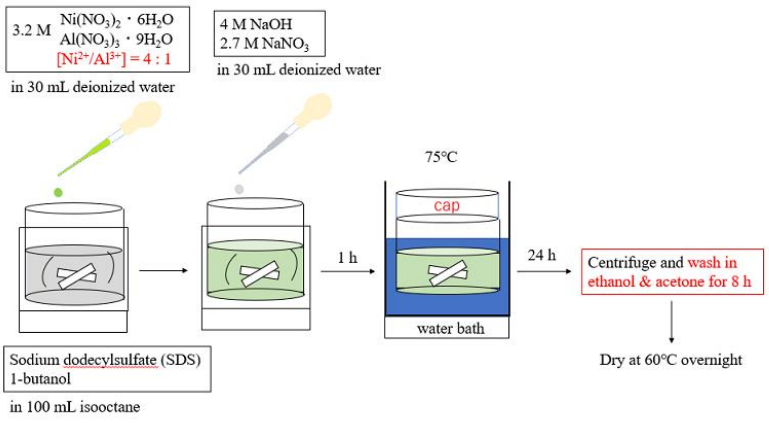



**Fig. 1** Synthesis procedure of $Ni(OH)_2$/ SWCNT.

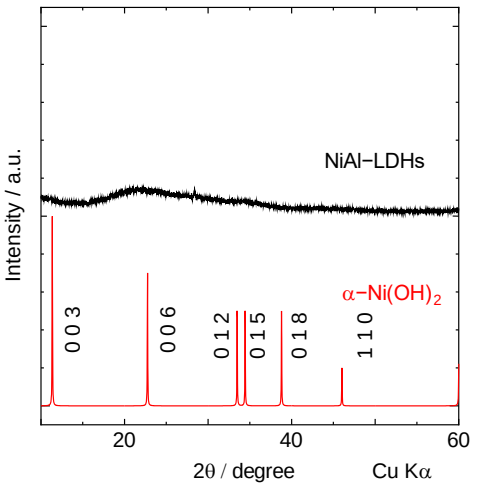



**Fig. 2** XRD pattern of obtained $Ni(OH)_2$ nanosheets.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# 【電池の新しい展開】

## セッション9（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 09:00 ～ 10:00 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[2I01(一般講演)] カーボンナノチューブ電極の構造によるリチウム空気電池の容量変化

○畠山 義清[1]、須賀 亮文[1]、白石 壮志[1] （1. 群馬大学）

09:00 ～ 09:15

[2I02(一般講演)] 水系リチウム-空気二次電池用触媒$Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$(*Ln* = La, Pr, and Nd; 0 ≤ *x* ≤1.4)の構造および触媒活性

○溝口 貴士[1]、園木 秀聡[1]、田港 聡[1]、森 大輔[1]、武田 保雄[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

09:15 ～ 09:30

[2I03(学生講演)] リチウム–空気二次電池正極用オキシ水酸化物触媒 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_5(OH)_2{\cdot}2H_2O$の活性に及ぼす Bサイト元素の影響

○園木 秀聡[1]、溝口 貴士[1]、森 大輔[1]、田港 聡[1]、武田 保雄[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

09:30 ～ 09:45

[2I04(一般講演)] 電解法を用いた金属空気二次電池用 LaMnSrおよび LaMnCa酸化物触媒の作製

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

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2I01

## カーボンナノチューブ電極の構造によるリチウム空気電池の容量変化

○畠山義清，須賀亮文，白石壮志（群馬大院・理工）

Capacity change of lithium-air battery depending the structure of carbon nanotube electrode

Yoshikiyo Hatakeyama, Akifumi Suga, Soshi Shiraishi (Gunma Univ.)

### １．目的

有機電解液型リチウム空気電池（LAB）では、負極から溶出した $Li^+$が正極上で $O_2$ と反応し、Li 酸化物が生成する。この LAB は実測で 2.7 V 程度の高い放電電圧と、体積当たりでリチウムイオン電池を凌駕する容量を有する。しかしながら放電中に起こる絶縁性かつ電解液に不溶なリチウム酸化物析出、これによる過電圧の上昇、そして電解液の分解など問題点が多く実用化にはいくつかのブレイクスルーが必要とされる [1,2]。今回我々は、近年 LAB 研究に使用されることの多いカーボンナノチューブ（CNT）を用い、電極の厚みやナノチューブ自体の構造がどのように LAB の特性に影響するか研究を行った。

### ２．実験

近年の LAB 研究では、炭素繊維シートにナノカーボンや活性炭、カーボンブラック等の炭素粉末をまぶした電極が多く見られる。これを正極として用いると、電極の重量や厚み、細孔サイズなどの基本的パラメータの影響を議論することが難しい。そこで我々はゼオンナノテクノロジー株式会社製の CNT、SG101 と OCSiAl 社製の TUBALL を用いて、厚み 30–130 μm の CNT 電極を調製した。調製した電極のかさ密度は 0.26–0.40 g/cm$^3$ であった。これらの電極を用いて、まず放電容量測定を下限電圧 2.5 V、電極重量に対して 50 mA/g の定電流法により 40 °C において行った。さらに上限電圧 4.0 V、放充電それぞれの制限容量 500 mAh/g として放充電サイクル試験を行った。また、電解液には 1 M の濃度で Li bis(trifluoromethylsulfonyl)amide を含む tetraethylene glycol dimethyl ether を用いた。

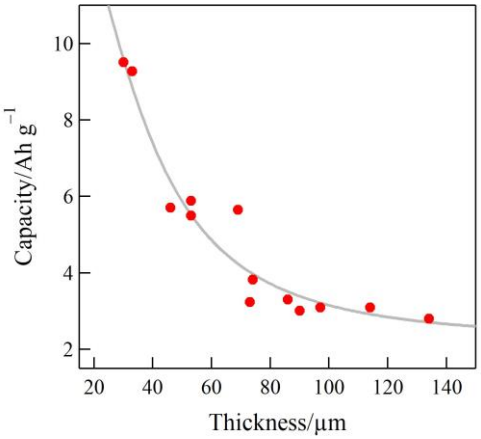



Fig. 1 First discharge capacity of LABs assembled using SG101 electrodes of various thicknesses.

### ３．結果および考察

Fig. 1 に下限電圧を 2.5 V として測定した、SG101 電極の厚みに対する初回放電容量を示した。電極の厚みにより容量が大きく異なり、薄い電極を用いることで容量が最も厚い場合の 3 倍となっている。また、放電電圧の変化についても、電極が薄いほど電圧の維持に有利となることがわかった。厚みが小さくなることで電極自体の抵抗も下がるが、この結果は $Li^+$の移動や酸素の拡散においてその距離が短くなった効果が強く表れていると考えられる。さらに初回放充電サイクルを Fig. 2 に示した。放電曲線に大きな違いはないものの、充電曲線に顕著な違いが見られる。3.5 V 付近における TUBALL の平坦部はサイクルを追うごとに小さくなることを確認しているが詳細は不明である。今後オペランド測定を行い、Li 酸化物の回折ピークを追うことで、析出・分解挙動について解析を行う予定である。

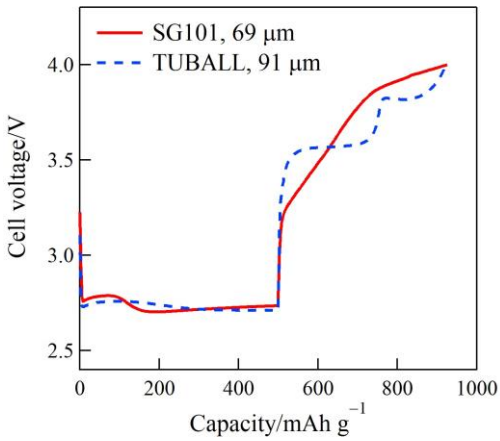



Fig. 2 First discharge and charge cycle for LABs assembled using SG101 and TUBALL.

**謝辞**　本研究は科研費 17H03123、19K04998 と群馬大学元素機能科学プロジェクトの助成を受けて行われた。また、SG101 と TUBALL は製造元にご提供いただいた。厚く御礼申し上げる。

(1) C. Shu, J. Wang, J. Long, H.-K. Liu, and S.-X. Dou, *Adv. Mater.* **31**, 1804587 (2019).
(2) Z. Zhao, J. Huang, and Z. Peng., *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 3874 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2I02

## 水系リチウム-空気二次電池の空気極用触媒 $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ (*Ln* = La, Pr, and Nd; $0 \le x \le 1.4$)の構造解析および触媒活性評価

○溝口 貴士，園木 秀聡，田港 聡，森 大輔，武田 保雄，今西 誠之（三重大学）

Structure Analysis and Electrocatalytic Evaluation of $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ (*Ln* = La, Pr, and Nd; $0 \le x \le 1.4$) for Air Electrode Catalyst of Aqueous Li–air Battery

Takashi Mizoguchi, Hidetoshi Sonoki, Sou Taminato, Daisuke Mori, Yasuo Takeda, and Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

### １．目的

高い理論エネルギー密度をもつリチウム-空気二次電池は，次世代の電池として大きな注目を集めている。この電池は電解液によって水系と非水系に分けられるが，水系は非水系よりも過電圧が低い，空気極付近に反応生成物が析出しにくく反応場が閉塞しない等，優れた点が多い．しかし，負極に金属リチウムを用いるため，水系電解液がリチウムに触れないような無機固体電解質の保護層が必要となる．そこで本研究グループでは保護層を腐食しない水溶液として，弱塩基性の LiCl–LiOH 水溶液を採用している．本研究では，水系リチウム-空気二次電池の空気極における過電圧低減に向けた触媒として，層状ペロブスカイト型酸化物 $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (*Ln* = La, Pr, Nd) に注目した．この物質は固体酸化物型燃料電池の空気極用触媒として優れた活性が報告されている [1]．また，この材料はアルカリ電解液中で電気化学的に容易に酸素の出入りが行われることが知られており [2]，かつ *Ln* を一部 Sr に置換することで触媒活性が向上することが報告されている [3]．そのため, *Ln* サイトに La, Pr および Nd を用いて Sr を一部置換させた際の結晶構造および触媒活性の調査を行った．

### ２．実験

各試料は固相法により合成した．酸化物，炭酸塩の原料を所定の比率で乳鉢混合し，一軸成型後 1000℃で焼成した．粉砕後再び一軸成型したものを 1250℃で本焼し，ボールミル粉砕を行うことで各試料の粒径を整えた．合成した試料の XRD，粒度分布，BET 比表面積，電気伝導度測定等を行った．

電気化学測定は回転ディスク電極を用いて行った．グラッシーカーボン回転電極上に，試料:アセチレンブラック:PVdF(-HFP) = 80:10:10 wt.% の層を形成して作用極とした．対極には白金線，参照極には銀/塩化銀電極，電解液には酸素を飽和させた 10 mol $dm^{-3}$ LiCl + 2 mol $dm^{-3}$ LiOH 水溶液を用いた．掃引速度 1 mV $s^{-1}$ のサイクリックボルタンメトリーによって OER および ORR 活性を評価した．

### ３．結果および考察

Fig. 1 に OER の分極測定における 0.3 mA $cm^{-2}$ に達した電位のプロットを示す．酸化電流の流れ始める電位が低いほど OER 活性が高い触媒であると言える．図より *Ln* サイトに La, Pr, および Nd を用いた触媒を比較したところ，Pr が最も高い OER 活性を示す傾向を示した．また，Sr の置換量が増えるほど，高い OER 活性を示した．これは，Pr や Ni の価数変化が OER 活性に影響を与えていると考えられる．ORR 活性に関しても上記と同様な傾向を示した．

各触媒における活性の違いを調べるため，合成した粉末試料の結晶構造を調査した. 各試料における原子間の結合距離をリートベルト法により解析すると，Sr の置換量が増えるほどペロブスカイト構造由来の *c* 軸 Ni–O が収縮し，岩塩構造由来の *c* 軸 *Ln*–O が伸張していることが確認できた．

講演では結晶構造と触媒活性との関連について議論し，さらにハーフセルでの空気極としての評価結果も報告する．

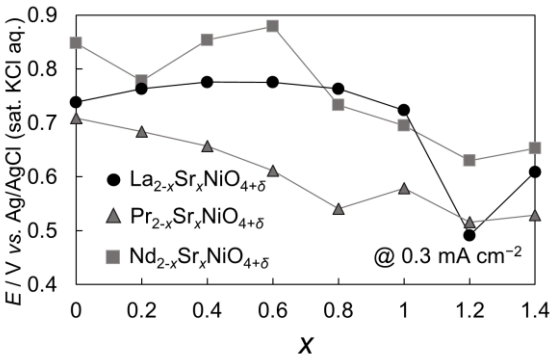



Fig. 1. OER potential at 0.3 mA $cm^{-2}$ for $Ln_{2-x}Sr_xNi_{4+\delta}$ (*Ln* = La, Pr, and Nd; *x* = 0–1.4).

(1) E. Boehm, J.-M. Bassat, M. C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, and J.-C. Grenier, *Solid State Sci*., **5**, 973 (2003).
(2) I. Yazdi, S. Bhavaraju, J. F. DiCarlo, D. P. Scarfe, and A. J. Jacobson, *Chem. Mater*., **6**, 2078 (1994).
(3) K.-N. Jung, J.-H. Jung, W. B. Im, S. Yoon, K.-H. Shin, and J.-W. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 9902 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2I03

## リチウム-空気二次電池正極用オキシ水酸化物触媒 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_5(OH)_2\cdot 2H_2O$ の活性に及ぼす B サイト元素の影響

○園木秀聡，溝口貴士，森 大輔，田港 聡，武田保雄，今西誠之（三重大）

Effect of B-Site Cation on Catalytic Activity of $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_5(OH)_2\cdot 2H_2O$ Oxyhydroxide Electrocatalysts for Lithium–Oxygen Rechargeable Batteries

Hidetoshi Sonoki, Takashi Mizoguchi, Daisuke Mori, Sou Taminato, Yasuo Takeda, and Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

### １．目的

リチウム-空気二次電池は正極反応として酸素の酸化還元反応を利用するため，高い理論エネルギー密度を持つ．しかし，水溶液中でこの反応を促進するためには触媒が必要不可欠である．触媒の候補としてペロブスカイト型酸化物 $ABO_3$ が古くから研究されており [1]，その関連構造の一つである Ruddlesden–Popper (RP) 相でも高活性を示すものが報告されている [2]．これまで我々は，RP 相水和オキシ水酸化物 $Sr_3Co_2O_5(OH)_2\cdot 2H_2O$ が酸素発生反応 (OER) に対して高い活性を示すことを明らかにしている [3]．ペロブスカイト関連化合物は，A，B サイトを占有する元素が多様であることが特徴である．その中でも $Ba_{0.5}Sr_{.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ が $IrO_2$ に匹敵する OER 活性を示すことが知られており [4]，Co–Fe 系の電極触媒が有用であることを示唆している．本研究では，上記オキシ水酸化物の B サイト Co を Fe で置換した $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_5(OH)_2\cdot 2H_2O$ を合成し，Fe 置換の影響を調査して触媒活性を向上させることを目的とした．

### ２．実験

$Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_5(OH)_2\cdot 2H_2O$ ($x = 0.2, 0.6, 1.0, 1.4,$ and $1.8$) の合成手順は以下の通りである．$SrCO_3$，$Fe_2O_3$，$Co_3O_4$ を所定の比率で混合し，一軸成型後 900 °C で焼成した．これを粉砕してから再び成形し 1200 °C で焼成した．得られた粉末を大気中で静置することによって水と反応させ，目的の物質を得た．

活性評価には回転ディスク電極法を採用した．合成した試料:アセチレンブラック:ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 = 250:50:50 μg $cm^{-2}$ となるように，グラッシーカーボン電極上に触媒層を形成して作用極とした．対極に白金線，参照極に銀/塩化銀電極，電解液に酸素を飽和させた 10.0 mol $L^{-1}$ LiCl–2.0 mol $L^{-1}$ LiOH 水溶液を用いた．

### ３．結果および考察

空気中の水と反応する前の試料の X 線回折パターンでは RP 相酸化物に由来するピークが観測された．大気中静置後に試料の X 線回折測定を行ったところ，$x = 0.2$ 以外の組成で目的のオキシ水酸化物が主相として生成していることが確認できた．

Fig. 1 に 10 mV $s^{-1}$ の掃引速度で測定した OER の分極曲線を示す．合成した試料の中では，$x = 1.4$ の組成において最も低い電位で OER 電流が観測され，その電流密度は最も大きかった．この結果より，B サイトの Co を一部 Fe で置換することによってオキシ水酸化物の OER 活性を最適化できることが明らかになった．それに対して，目的のオキシ水酸化物が生成していない $x = 0.2$ の組成は OER 活性を示さなかった．

講演では，酸素還元反応に対する活性の測定結果，活性と結晶構造との関連についても報告する．

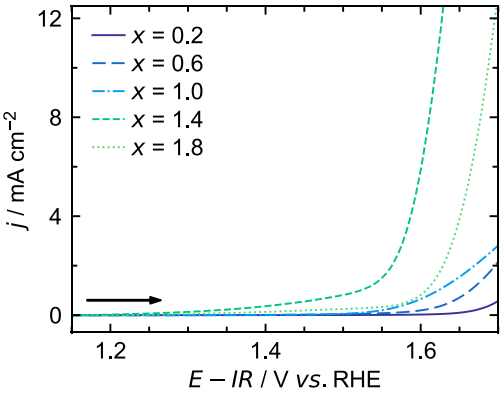



Fig. 1. OER polarization curves of the synthesized compounds $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_5(OH)_2\cdot 2H_2O$ ($x = 0.2$, 0.6, 1.0, 1.4, and 1.8).

(1) T. Kudo, H. Obayashi, and M. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 321 (1977).
(2) T. Takeguchi, T. Yamanaka, H. Takahashi, H. Watanabe, T. Kuroki, H. Nakanishi, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, H. Takano, N. Ohguri, M. Matsuda, T. Murota, K. Uosaki, and W. Ueda, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11125 (2013).
(3) H. Sonoki, D. Mori, S. Taminato, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, *Chem. Commun.* **55**, 7454 (2019).
(4) J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Science* **334**, 1383 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2I04

## 電解法を用いた金属空気二次電池用 LaMnSr および LaMnCa 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 LaMnSr and LaMnCa 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

金属空気二次電池用正極触媒として金属酸化物が多く検討されている．金属酸化物触媒は導電性が乏しいため，一般的に炭素粉と結着剤と共に混錬し，塗布・乾燥することで触媒層とする．しかし，処理工程が多くコストがかかるなどの課題があり他の作製方法の開発が望まれている．我々はこれまで，電解法に注目して電極触媒作製に関する研究を行ってきた[1,2,3]．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．更に，作製条件により析出物の組成や形態を制御でき，種々の触媒設計も可能となる．今回，電解法を用いて，LaMnSr および LaMnCa の酸化物の組成制御および炭素粉との同時析出に成功したので，その作製方法および電極特性について報告する．

### ２．実験

LaMnSr および LaMnCa 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直接触媒層を作製した．溶液には硝酸マンガン，硝酸ランタン，硝酸ストロンチウムおよび硝酸カルシウムの混合水溶液に炭素粉(粒子径：約 10 μm)を分散させたものを用いた．析出電位はいずれも-2.3 V vs. Ag/AgCl で，1000 mC 通電して試料を作製した．析出した酸化物の形態および組成は SEM-EDX を用いて確認した．電極触媒の特性は, 800℃4 時間, 不活性雰囲気で熱処理した後, 4M KOH 水溶液中（参照極：Hg/HgO）での電気化学測定により評価した．

### ３．結果および考察

電解により作製した LaMnSr 酸化物の SEM 写真を Fig.1 に示す．溶液中に炭素粉を添加しない場合，酸化物はカーボンペーパー上に膜状に析出するが（Fig.1(a)），炭素粉を溶液中に分散させた場合，酸化物は粒子状に析出することがわかった（Fig.1(b)）．これは，炭素粉が酸化物の析出時に巻き込まれて共析するためと考えられ，結着剤等を用いることなく酸化物と炭素粉を固定することが可能となった．

LaMnSr や LaMnCa 酸化物の組成比は電解液中の硝酸ランタン、硝酸ストロンチウム、硝酸カルシウムの濃度を調整することにより制御できる．Fig.2 に LaMn 酸化物のみと LaMn 酸化物に Sr を添加し炭素粉を共析させた試料を用いて，5 mA/cm$^2$ で充放電を行った時の電極の電位変化を示す．Sr および炭素粉を添加することにより充放電時の電位が低下し，特性が向上することが分かった．La/Mn/Sr および La/Mn/Ca の組成比が特性に与える影響については当日発表する．

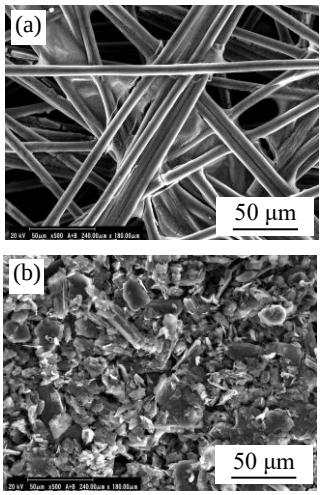



Fig. 1　電解により作製した LaMnSr 酸化物の SEM 写真
(a)炭素粉無、(b)炭素粉有

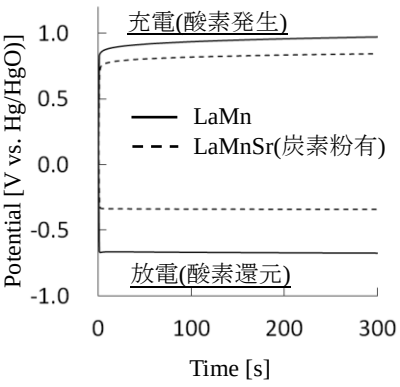



Fig. 2　電解により作製した酸化物電極の充放電特性
電流密度：5 mA/cm$^2$、溶液：4M KOH

(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)2019 年電気化学秋季大会（2J11）

本研究は JSPS 科研費 JP18K14020 の助成を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション10（一般講演）

2020年3月18日(水) 10:00 ～ 11:00 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[2I05(一般講演)] Zn-空気電池のための $NiCo_2O_4$系スピネル酸化物空気極の劣化機構と炭素繊維分散効果

○石原 達己[1]、草場 一[1]、猪石 佑衣子[1] （1. 九州大学）

10:00 ～ 10:15

[2I06(一般講演)] Co置換電解二酸化マンガンの酸素発生/還元特性

○藤本 航太朗[1,2]、上田 祐司[2]、中山 雅晴[2,3] （1. 東ソー株式会社、2. 山口大院創成科学、3. ブルーエナジーセンター）

10:15 ～ 10:30

[2I07(一般講演)] アルカリ水溶液中における複合アニオン化合物の酸素電極触媒活性

○沖田 祥理[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、近藤 靖幸[1]、横山 悠子[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）

10:30 ～ 10:45

[2I08(一般講演)] 共沈法によるビスマスルテニウム酸化物の作製と水酸化カリウム水溶液中での酸素電極反応の評価

○奈良 隆希[1]、佐藤 翔[2]、横溝 英子[3]、Olu Pierre[3]、衣本 太郎[3] （1. 大分大工、2. 大分大院工、3. 大分大理工）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2I05

# Zn-空気電池のための $NiCo_2O_4$ 系スピネル酸化物空気極の劣化機構と炭素繊維分散効果

○石原 達己[1,2]、草場 一[1]、猪石 佑衣子[1]（九州大学工[1]，I²CNER[2]）

Degradation Mechanism of $NiCo_2O_4$ spinel oxide air electrode and effect of carbon fiber for Zn-air rechargeable battery

Tatsumi Ishihara[1,2], Hajime Kusaba[1], and Yuiko Inoishi[1] (Kyushu Univ.,[1] I2CNER.[2])

## １．目的

亜鉛－空気電池は高エネルギー密度が実現可能な二次電池として期待されているが、実用化に向けて、エネルギー効率の向上と繰り返し特性の向上が求められている。特に空気極における過電圧の低下およびサイクル特性の向上が重要な課題である。従来の研究でスピネル酸化物に着目し、空気極触媒としての検討を行ってきた。その結果、$NiCo_2O_4$ 系が比較的良好な特性を示すことを明らかにしている。そこで本研究では $NiCo_2O_4$ の空気極の劣化が、電極の膨張収縮で生じるクラックであることを明確にするとともに、炭素繊維の分散を行うことで、繰り返し特性に及ぼす影響を検討した。

## ２．実験

$NiCo_2O_4$ 系スピネル酸化物は構成元素の硝酸塩を出発物質とし所定量の尿素を加え、120℃で 12 時間水熱合成法を行った。その後、空気中 400℃焼成して調製した。さらに TOKA ブラックおよび PTFE を混合した触媒インクをカーボンペーパーにスプレーし、乾燥後プレスすることによりガス拡散電極を作製した。電解液は 8MKOH を用い、40℃において、参照極に Hg/HgO、対極に白金電極を用いて評価した。I-V 測定は 100mA/cm² まで各電流値での保持時間は 30 分とした。またサイクル測定は電流密度 20mA/cm² とし、電流保持時間は 1 時間とした。

## ３．結果および考察

従来の研究で、$Ni(Fe)Co_2O_4$ が優れた酸素極特性を有することを見出した。この系では 250 サイクル以上、安定に ORR/OER を繰り返すことが可能で、積算 ORR 容量は 5000mAh/cm² となった。繰り返し劣化を行った後に、空気極を取り出し、組成の変化を検討したところ、組成は Fe が 1mol%程度低下する程度の大きな変化は無かった。実際に XRD 測定を行ったところ、$NiCo_2O_4$ の結晶相が観測され、$NiCo_2O_4$ 自身は安定に存在していた。そこで、繰り返しによる劣化する機構をインピーダンス法を用いて検討したところ、低周波の拡散抵抗が、繰り返しにより、著しく大きくなることが分かった。そこで、繰り返し ORR/OER サイクルによる劣化は、フラッディングによる拡散抵抗の増大によると推定された。このような撥水性の低下する機構を検討したところ、ORR/OER におけるクラックの発生が主な理由であることが示唆された。そこで、クラックの発生の抑制を目的に炭素繊維による電極の膨張収縮の抑制を検討した。Fig.1 には炭素繊維と炭素ナノチューブを分散した NiCoO2 系空気極の繰り返し特性の比較を示す。CNT を分散した空気極では、繰り返し特性は大きくは変化しなかったが、VGCF を分散した系では電解液の漏れ出しが抑制され、400 サイクルまで ORR/OER の繰り返しを行うことが可能であった。以上より、ガス拡散への VGCF の分散は繰り返し特性の向上に有効であることを見出した。

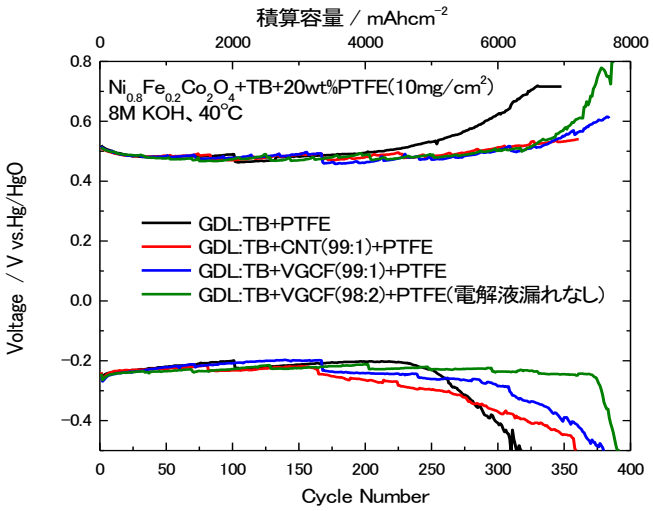



Fig.1 $Ni_{0.8}Fe_{0.2}Co_2O_4$ の繰り返し ORR/OER に及ぼす炭素繊維の分散効果

**謝辞**

本研究は NEDO 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)の支援により行われた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2I06

## Co 置換電解二酸化マンガンの酸素発生/還元特性

○藤本航太朗 [1,2]，上田祐司 [2]，中山雅晴 [2,3]
（東ソー株式会社 [1]，山口大院創成科学 [2]，ブルーエナジーセンター[3]）

Oxygen Evolution/Reduction Properties of Co-substituted Electrolytic Manganese Dioxide

Kotaro Fujimoto,[1,2] Yuji Ueda,[2] and Masaharu Nakayama[2,3]
(Tosoh corp.,[1] Yamaguchi Univ.,[2] Blue Energy Center[3])

### １．目的

亜鉛―空気電池は，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の触媒として，安価でアルカリ中での ORR 活性に優れる二酸化マンガン($MnO_2$)が注目されている。特に電解法で合成する $MnO_2$ (EMD)は一次電池の正極材として今日まで広範に使用されており，製造・供給面で大きなアドバンテージが存在する。しかし，$MnO_2$ は OER 活性が低い[1]。さらに OER は ORR と逆反応の関係にあるため，OER 活性な要素を複合化する際は，互いの特性を相殺しない触媒設計が重要になる。本研究では，湿式処理によって 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

$CoSO_4$ 水溶液にヒドラジン $N_2H_4$ 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続けた。

### ３．結果および考察

Fig. 1 は湿式処理前後で測定した粉末 EMD サンプルの XRD パターンである。(a)は未処理 EMD の回折パターンであり，γ型 $MnO_2$ に帰属される。$N_2H_4$ のみ(b)，ならびに $CoSO_4/N_2H_4$ (c)で処理した EMD ではすべてのピークが低角度側にシフトし，新たなピークは観察されなかった。ピークのシフトは格子体積の増加と関連付けられ，$N_2H_4$ による EMD の還元によるものと思われる。さらに(c)のサンプルには ICP-AES より Co が検出された(Co/Mn = 0.03)。以上より(c)は前駆体の EMD の結晶構造を保ったまま，骨格の一部が Co で置換されていると考えられ，以後 Co-EMD と略記する。Fig. 2 は EMD, Co-EMD, Pt-C, バルクの含 Co 触媒の OER 電流応答である。ほとんど触媒電流が得られない EMD 単体と比較して，Co 置換の効果は明らかであり，10mAcm$^{-2}$ 到達過電圧は Co-EMD で 627→440 mV まで低減された。さらに含 Co 触媒との比較から，Co-EMD は僅かな Co 含有量でバルク触媒に匹敵する性能を示した。Fig. 3 は同じ触媒の ORR 特性を観察した結果である。この場合は，$Co(OH)_2$ や $Co_3O_4$ で大きな過電圧(-1 mAcm$^{-2}$ 到達時；496, 552 mV)が観察され，未処理の EMD は 413 mV と低い値を示した。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 に関して処理前の EMD から約 30 mV の過電圧の増大に留まった。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(1040 mV)より優れた値(887 mV)を示した。これは Pt-C の値(861 mV)に匹敵する。

(1) G. Fu, *et al.*, *Adv. Mater.*, **30**, 1704609 (2018).

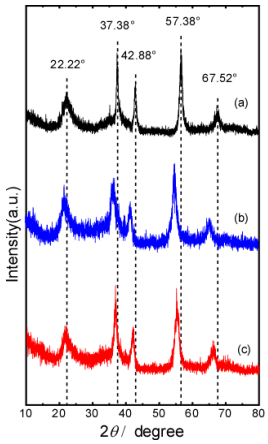



Fig. 1 XRD patterns of EMDs taken before (a) and after contacting with $N_2H_4$ (b) and $CoSO_4/N_2H_4$(c).

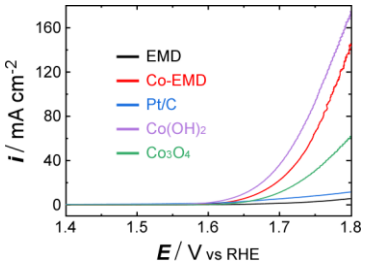



Fig. 2 LSV curves of EMD, Co-EMD, Pt-C, and Cobalt catalysts taken in $O_2$-saturated 1 M KOH solution at 1 mV/s.

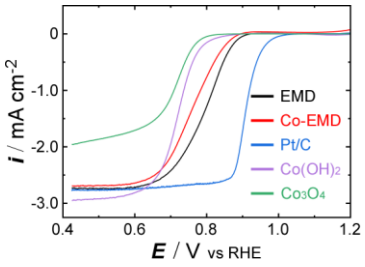



Fig. 3 LSV curves of EMD, Co-EMD, Pt-C, and Cobalt catalysts taken in $O_2$-saturated 1 M KOH solution at 5 mV/s.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2I07

# アルカリ水溶液中における複合アニオン化合物の酸素電極触媒活性

○沖田祥理，宮原雄人，宮崎晃平，近藤靖幸，横山悠子，安部武志（京大院工）

Oxygen Electrocatalysis on Mixed-anion Compounds in Alkaline Media

Shori Okita, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, Yasuyuki Kondo, Yuko Yokoyama and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

## １．目的

次世代蓄電池として期待される金属空気二次電池の最大の課題は，酸素電極における酸素発生反応（OER）および酸素還元反応（ORR）が非常に遅いことである．これらの反応を促進する触媒の一つとしてペロブスカイト型酸化物が知られており，カチオンサイト元素の最適化による活性向上が試みられてきた [1]．これに対して，当研究室では層状ペロブスカイト（Ruddlesden-Popper，RP）型構造（組成式：$A_{n+1}B_nO_{3n+1}$）を有し，アニオンサイトの酸化物イオンの一部を塩化物イオンで置換した酸塩化物 $Sr_2(Co_{1-x}Fe_x)O_3Cl$（$n = 1$）が高い触媒活性を示すことを明らかにしており，アニオンサイトの置換によっても活性の向上が可能であると報告している [2]．本研究では，$n$ 値の異なる RP 型構造（$n = 2$）を有する酸塩化物 $Sr_3(Co_{1-x}Fe_x)_2O_5Cl_2$，および塩化物イオンと同族のフッ化物イオンを有する酸フッ化物 $Sr_2Fe_{1-y}Co_yO_3F$ を選択した．これらの複合アニオン化合物に関して酸素電極触媒活性評価を行うことで，カチオンとアニオンサイトの変化が触媒活性に与える影響を検討し，複合アニオン化合物の酸素電極触媒活性について更なる知見を得ることを目的とした．

## ２．実験

酸塩化物 $Sr_3(Co_{1-x}Fe_x)_2O_5Cl_2$（$x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$）は量論比の $SrCO_3$，$Co_3O_4$，$Fe_2O_3$，および $SrCl_2{\cdot}6H_2O$ を原料として固相法により合成した．また，酸フッ化物 $Sr_2Fe_{1-y}Co_yO_3F$（$y = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$）は量論比の SrO，$Co_3O_4$，$Fe_2O_3$，および $SrF_2$ を原料として高圧合成法により合成した．作製した粉末のキャラクタリゼーションとして X 線回折測定（XRD），誘導結合プラズマ発光分析（ICP-AES），および X 線光電子分光法（XPS）を用いた．得られた粉末の触媒評価として，回転ディスク電極（RDE）を用いた三極式セルを構築し，対流ボルタンメトリー測定を行った．作用極には触媒層を触媒粉末：導電助剤炭素（Vulcan XC-72, Cabot）：アイオノマー（AS-4, Tokuyama）= 250 : 50 : 50 μg $cm^{-2}$ となるようグラッシーカーボン RDE 上に塗布したものを使用し，参照極には可逆水素電極（RHE），対極には白金線，電解液には酸素を飽和させた 1.0 mol $dm^{-3}$ KOH 水溶液を使用した．走査範囲は ORR 触媒活性測定の場合 1.0 V から 0.5 V，OER 触媒活性測定の場合 1.2 V から 1.6 V とし，走査速度は 10 mV $s^{-1}$ とした．

## ３．結果および考察

XRD 測定の回折パターンと構造解析，および ICP-AES 測定の結果から目的の組成比の酸塩化物 $Sr_3(Co_{1-x}Fe_x)_2O_5Cl_2$ の合成に成功したことが確認された．酸塩化物の ORR 触媒活性測定の結果，Fe 量の増加にともない，0.5 V における電流値が単調減少していることが明らかとなり，Co イオンが ORR 活性サイトになっていることが示唆された．Fig. 1 に酸塩化物の OER 触媒活性測定結果を示す．1.6 V における電流値から，活性序列は $x = 0.2 > 0.5 > 0 > 0.8 > 1.0$ となり，Fe 量が多すぎると活性は低下するものの，適切な量の Fe 置換では活性が大きく向上することが明らかとなった．また，酸フッ化物の ORR 触媒活性測定の結果，Fe の割合が増えると ORR 活性が低下することが明らかとなり，酸塩化物と同様の傾向を示した．さらに，酸フッ化物の OER 触媒活性測定の結果，$y = 0.8$，つまり酸塩化物と同様，Co/Fe 比が 4 のときが最大活性であり，OER においても酸塩化物と同様の傾向を示した．酸塩化物および酸フッ化物の OER 活性比較および高い OER 活性を発現する要因については当日報告する予定である．

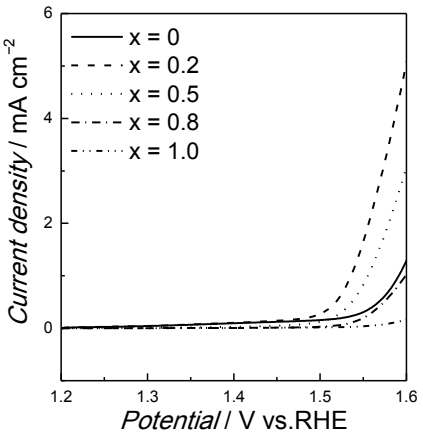



Fig. 1. OER polarization curves of $Sr_3(Co_{1-x}Fe_x)_2O_5Cl_2$ ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$) in $O_2$ saturated 1 M KOH.

(1) J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Science*, **334**, 1383 (2011).
(2) Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, and T. Abe, *Chem. Commun.*, **53**, 2713 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I08

# 共沈法によるビスマスルテニウム酸化物の作製と水酸化カリウム水溶液中での酸素電極反応の評価

○奈良隆希[1]，佐藤　翔[2]，横溝英子[3]，Olu Pierre-Yves[3]，衣本太郎[3]
（大分大工[1]，大分大院工[2]，大分大理工[3]）

Preparation of Bismuth Ruthenate by Co-Precipitation Method and the Characterization in KOH Aqueous Solution

Ryuki Nara,[1] Sho Sato,[2] Eiko Yokomizo,[3] Olu Pierre-Yves,[3] and Taro Kinumoto[3]
(Fac. of Eng., Oita Univ.,[1] Fac. of Eng., Graduate School of Eng. Oita Univ.,[2]
Dept. of Integrated Sci. and Tech., Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ.[3])

## １．目的

発表者らは，電解質に水酸化カリウム水溶液，負極に水素吸蔵合金，正極に酸素電極反応【酸素還元反応(ORR)と酸素発生反応(OER)】を用いる水素｜空気二次電池の正極の研究を進めてきた[1]．これまでに，実用化への課題の一つである酸素電極反応への過電圧の低減に向けて，パイロクロア型金属酸化物の $Bi_2Ru_2O_7$ (BRO) が比較的高い触媒活性を示すことを報告し，現在，BRO (特に Ru)使用量の低減を目的に，小粒径化による比活性の向上に取り組んでいる．本発表では，BRO 作製時にテトラプロピルアンモニウムブロミド(TPAB)を添加し，それが BRO の粒径に及ぼす関係と触媒活性を含む物性について報告する．

## ２．実験

硝酸ビスマス，塩化ルテニウムおよび水酸化ナトリウムを用いる共沈法により前駆体を作製し，それを空気雰囲気下，600ºC で熱処理することにより BRO を作製した．また，前駆体作製時に，TPAB を添加して同様の方法で生成物を得た．これを BROT とする. BRO と BROT の同定を X 線回折法(XRD)で，形態を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察し，粒径を見積もった．

酸素電極反応への触媒活性は，回転ディスク電極(RDE)を用いた対流ボルタンメトリーで評価した．電解液に $N_2$ あるいは $O_2$ で飽和した 0.1 mol $dm^{-3}$ KOH 水溶液を用いて 25 ºC で行った．

## ３．結果および考察

Fig. 1 に BRO と BROT の XRD パターンを示す. ×は校正のために混合したシリコンの回折ピークである．得られたピークはともに，パイロクロア型の $Bi_{1.88}Ru_2O_{6.906}$ に帰属できた．また，それらの結果から見積もられた BROT の結晶子径は，BRO より小さかった．FE-SEM 観察の結果でも，BROT の粒径は BRO より小さいことがわかり，前駆体作製時に TPAB を添加すると BRO の粒径が小さくなることが確認された．

Fig. 2 に BRO と BROT の(a) ORR と(b) OER の対流ボルタモグラムを示す．(a)は重量当たりの電流値で示している．BROT の重量当たりの ORR 電流は BRO より大きかったことから，小粒径化による ORR 活性（重量活性）の向上が示唆された．一方，OER 電流についてはほぼ同じであったことから，現時点で，小粒径化による OER 活性の顕著な向上は認められていない．

(1) T. Kinumoto, et. al., *Electrocatalysis*, **Vol. 9**, 146–152 (2018).

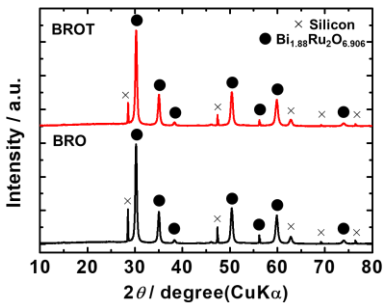



Fig. 1 XRD patterns of BRO and BROT.

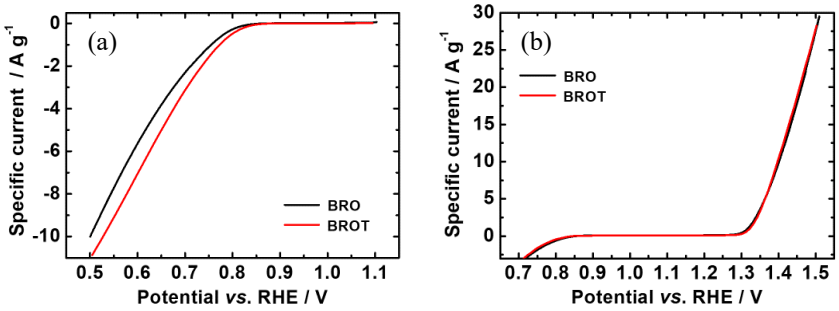



Fig. 2 IR-free hydrodynamic voltammograms for (a) ORR and (b) OER of BRO and BROT in 0.1 mol $dm^{-3}$ KOH aq.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション11（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 11:00 ～ 12:00 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [2I09(一般講演)] 亜鉛空気二次電池における非炭素系空気極のサイクル特性

○藤原 直子[1]、新倉 順二[2]、五百蔵 勉[1]、森田 昌行[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 京都大学）

11:00 ～ 11:15

## [2I10(一般講演)] コンフォーカル光学系および X線回折を用いた亜鉛負極充放電挙動の Operando観察

○池澤 篤憲[1]、堀内 聖人[1]、荒井 創[1] （1. 東京工業大学）

11:15 ～ 11:30

## [2I11(一般講演)] アルカリ水溶液中における亜鉛電極界面のその場ラマン分光

○伊藤 隆[1]、佐藤 美希[1]、髙橋 貴美子[1] （1. 東北大学）

11:30 ～ 11:45

## [2I12(学生講演)] 硝酸-亜鉛電池の原理解明および高効率化

○田中 健一朗[1]、辻 流輝[1]、伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2I09

## 亜鉛空気二次電池における非炭素系空気極のサイクル特性

○藤原直子[1]，新倉順二[2]，五百蔵 勉[1]，森田昌行[2]（産総研[1]，京大産官学[2]）

Cycle Performance of Carbon-free Air Electrodes in Zin-Air Secondary Batteries
Naoko Fujiwara,[1] Junji Niikura,[2] Tsutomu Ioroi,[1] and Masayuki Morita[2] (AIST RIECEN,[1] Kyoto Univ.[2])

### 1．目的

亜鉛空気電池の二次電池化には，充電（酸素発生）・放電（酸素還元）の両反応に対する活性に優れ，充電中の高電位雰囲気でも安定な可逆空気極の開発が不可欠である．可逆空気極の耐酸化性向上を目指し，通常の空気極の構成材料に使用される炭素材料の腐食劣化を避けるため，炭素の代わりに導電性酸化物の Sb ドープ $SnO_2$ (ATO)を使用する非炭素系空気極の開発を進めてきた．その結果，この非炭素系空気極は充電時の酸素発生反応に対して高い安定性を有することを報告しているが[1,2]，その反面，電極濡れの進行によると思われる放電（酸素還元）電位の低下が認められた．本研究では亜鉛空気電池作動条件でのサイクル寿命向上を目的として，非炭素系空気極への撥水性付与による充放電サイクル性能改善について検討した．

### 2．実験

ATO または、ペロブスカイト型酸化物（$La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$（LCCO)）と ATO との混合触媒を PTFE 分散液とともに混練してシート状に成形し，それぞれ ATO 層，触媒層とした．また，同様にフッ化黒鉛（CFn）を PTFE 分散液とともに混練して撥水層を作製した．集・給電体のニッケルメッシュ上に ATO 層と触媒層，反対側には CFn の撥水層を積層後，熱処理して空気極を作製した（Fig. 1）．電解液に 8 mol $dm^{-3}$ KOH 水溶液または ZnO 飽和 8 mol $dm^{-3}$ KOH 水溶液，対極に Pt，参照極に Hg/HgO を使用し，空気極側を大気開放して充放電性能を評価した．

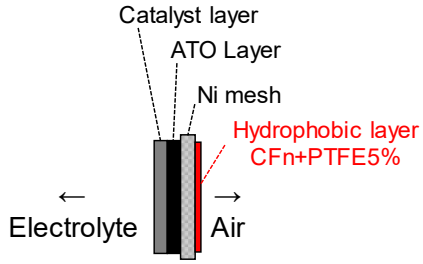



Fig. 1. Configuration of the prepared air electrode.

### 3．結果および考察

本研究で作製した非炭素系空気極の充放電サイクル試験結果として，40℃において 20 mA $cm^{-2}$ で充電・放電をそれぞれ 1 h ずつ繰り返した結果を Fig. 2 に示す．亜鉛空気電池の作動に使用される ZnO 飽和 KOH 中では，ZnO を含まない KOH 中に比べて充電電位が上昇したが，30 サイクル付近での放電電位の急低下は見られなくなった．また，空気側に CFn で作製した撥水層を追加した電極では放電電位の低下抑制が顕著であり，－0.6 V vs Hg/HgO 以上の電位を約 150 サイクル（300 時間）程度維持することができた．また，いずれの電極も充電電位は一定であり，本研究の非炭素系空気極が優れた耐酸化性を有し，充電に対して極めて安定であることが実証された．

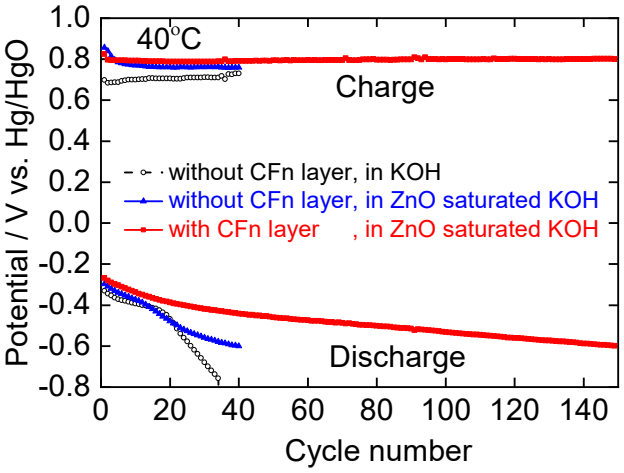



Fig. 2. Charge-discharge cycle performance of air electrodes with ATO layer (PTFE 5 wt.%), LCCO+ATO (17:83) catalyst layer (PTFE 5 wt.%), and CFn layer (PTFE 5 wt.%) operated at 20 mA $cm^{-2}$, 1 h for each step and 40°C.

(1) 藤原，池田，五百蔵，第 59 回電池討論会，**2G22** (2018).
(2) 藤原，本橋，青木，幅崎，五百蔵，電気化学会第 86 回大会，**3N06** (2019).

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）により実施しました．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2I10

## コンフォーカル光学系および X 線回折を用いた亜鉛負極充放電挙動の Operando 観察

○池澤篤憲，堀内聖人，荒井 創（東京工業大学）
Operando observation of zinc negative electrode using confocal optical system and x-ray diffraction
Atsunori Ikezawa, Masato Horiuchi and Hajime Arai (Tokyo Institute of Technology)

### １．目的

亜鉛負極を用いたアルカリ二次電池は、低コスト、高安全性、高エネルギー密度という利点を持つため注目されている。しかし、充放電反応時に可溶性の亜鉛酸イオン（$Zn[OH_4]^{2-}$）が電解液中を拡散することで形態変化が起こり、活物質の喪失を引き起こすためサイクル特性が低いという課題を有している。この課題を解決するためには、形態変化の発現メカニズムを知ることが近道となるが、不明点が多く残っているのが現状である。また、形態変化を抑制する手法としては、電極の修飾による亜鉛酸イオンの拡散抑制[1]や電解液への添加剤添加による亜鉛酸イオンの溶解度低減[2]が報告されているが、寿命改善メカニズムに関しては不明点が多く残されている。そこで本研究では、Operando 観察手法を用いることで、亜鉛負極の形態変化およびその抑制メカニズムに関する知見を得ることを目的とした。形態変化のメカニズムに関する知見を得るためには、充放電反応時の電極の物理的変化を高い時間分解能で調べることが重要である。これを満たす観察技術としてはコンフォーカル光学系が知られており、リチウムイオン電池系ではすでに適用例がある。[3] 本研究ではこの技術をアルカリ二次電池系へと展開した。一方、亜鉛負極の化学的変化を高い時間分解能で調べる手法としては放射光を用いた X 線回折測定が知られている。[4] 本研究ではより汎用性が高く、常時測定が可能なラボ X 線回折測定に展開した。

### ２．実験

ZnO:PVdF:Carbon black:PbO = 88:5:5:2 wt%からなるスラリーを発泡銅に塗布し、乾燥後ロールプレスを行うことで ZnO 合剤電極を作製した。作用極に ZnO 合剤電極、対極に Zn 線、参照極に Zn 線、電解液に ZnO 飽和 KOH 水溶液を用いたハーフセルを構成した。ZnO 合剤電極の切断面を観察窓であるポリオレフィン膜に押し付け、観察窓越しにコンフォーカル光学像および X 線回折パターンを測定した。コンフォーカル光学測定は電気化学反応可視化コンフォーカルシステム（ECCS B320、レーザーテック）を用いて、焦点位置を連続的に変えることで取得した。また、X 線回折測定では透過力の高い Mo を備えた X 線回折装置（SmartLab、リガク）を用いて、24.0°–25.5°の範囲を 0.8 min/profile の速度で連続的にスキャンすることで、Zn102 および ZnO110 のピーク推移の測定した。

### ３．結果および考察

ZnO 飽和 4 mol $dm^{-3}$ KOH を用いた系では、充電時に、集電体近傍に亜鉛が偏析し、粗大な粒子に成長する様子が観察された。また、放電時の XRD パターンでは、ZnO ピークがほぼ認められず、2 サイクル目では充電時の Zn 生成もほぼ観察されなかった。一方、ZnO 溶解度が一桁ほど低い ZnO 飽和 1 mol $dm^{-3}$ KOH を電解液として用いた系では、充電時に比較的均一な亜鉛の析出が認められ、放電後の XRD パターンでは ZnO の生成が確認された。また、2 サイクル目の充放電時も 1 サイクル目と同様な Zn、ZnO の生成、消失が認められた。フルセルを用いた充放電試験では、ZnO 飽和 1 mol $dm^{-3}$ KOH を電解液として用いた系がより高いサイクル特性を示したことから、亜鉛負極の形態変化は Zn および ZnO の不均一な析出が繰り返されることで生じ、亜鉛酸イオンの拡散抑制を行うことで析出が均一化されることが明らかとなった。

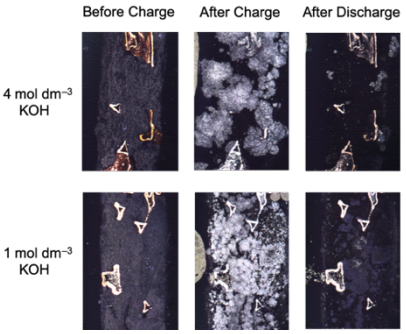



Fig. Operando confocal optical images of ZnO composite electrodes.

### 参考文献

(1) K. Miyazaki et al., *Electrochemistry*, **80**, 725 (2012). (2) T. Kakeya et al., J. Power Sources, 407, 180 (2018).
(3)矢口淳子 他, 第 60 回電池討論会要旨集, 1B06 (2019). (4) A. Nakata et al., *Electrochim. Acta*, **166**, 82 (2015).
**謝辞** 本研究の一部は NEDO エネルギー・環境新技術先導研究プログラムの支援により実施された。また光学測定に関してレーザーテック株式会社の協力を受けた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2I11

## アルカリ水溶液中における亜鉛電極界面のその場ラマン分光

佐藤美希，髙橋貴美子，○伊藤　隆（東北大学 学際科学フロンティア研究所）

In Situ Raman Spectro-electrochamistry for Zn Electrode Interface in Alkaline Electrolyte Solutions
Miki Sato,[1] Kimoko Takahashi[1] and Takashi Itoh[1]
(Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences (FRIS), Tohoku University)

### １．目的

亜鉛空気電池開発における大きな目標の1つに、電池内における亜鉛負極容量を十分高め必要な耐久性や出力特性を確保し、亜鉛負極の高度利用を可能とする高容量電極を開発することである。この高容量電極の開発には、多方面からの研究開発を必要とするが、高容量亜鉛極における亜鉛の溶解析出電極反応を原子・分子レベルで理解することが必要不可欠であると考えられる。亜鉛負極における電極反応は、

$Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e- \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^- + 2e^-$

の形で進行する。この反応の詳細を描くことができると、亜鉛負極の電極反応制御につなげる事ができると考えられ、最終的には、空気亜鉛電池の高性能化に大きく寄与することができる。この反応において、各反応ステップにおいて水酸化物（イオン）種が反応に大きく寄与しており、キーとなる反応種である。本講演では、亜鉛電極界面をその場ラマン分光計測の側面より切り込み、厳しい条件下である高濃度アルカリ電解液中における電極反応の解析を行っている。その場ラマンスペクトルの解析より各種電極反応種に焦点を当てて議論を展開する。

### ２．実験

ラマン分光電気化学セルには、電気化学計測用の作用極電極・参照極・対極用の 3 つの電極ポートを装備しており、電気化学計測とラマンスペクトルの同時測定ができるような配置としている。その場ラマン測定には、その場測定専用の光学系を構築し、短時間でその場ラマンスペクトルの測定が可能となっている。励起光源はアルゴンイオンレーザー（514.5nm）の発振線とした。この光学系では、全てのラマン活性な分子振動を1スペクトル（4000$cm^{-1}$）を秒のオーダーで測定が可能である。

### ３．結果および考察

図1に本研究で用いた亜鉛合剤電極のラマンスペクトルを示す。負極活物質である ZnO、導電助剤であるアセチレンブラック、結着材である PTFE に起因するラマン線が明瞭に観測されている。この合材電極をアルカリ電解液に浸漬し、亜鉛が溶解析出する電位近傍においてその場ラマンスペクトルの測定を行った。電位の変化に伴い、ラマンスペクトルに変化が見られ、特に、酸化亜鉛に起因するラマン線に変化が見られている。これは、亜鉛負極における亜鉛の溶解析出時に酸化亜鉛から亜鉛原子が単に溶解するだけではなく、酸化亜鉛の振動状態が変化していると想定することができる。本研究報告では、ラマン分光による亜鉛負極の電極反応に関する詳細について議論を展開する。

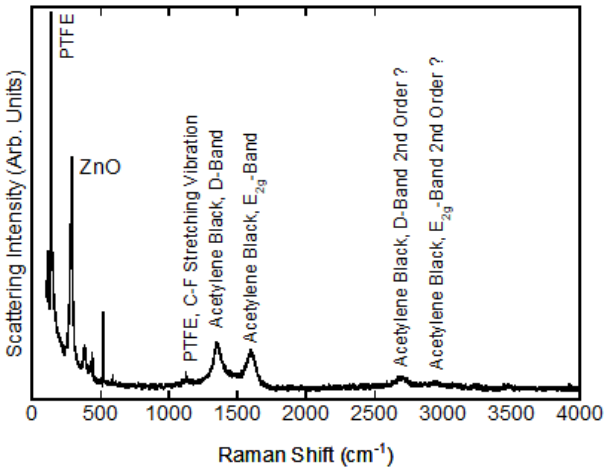



図１　亜鉛合剤電極のラマンスペクトル

### 参考文献

Mukkannan Azhagurajan, Akiyoshi Nakata, Hajime Arai, Zempachi Ogumi, Tetsuya Kajita, Takashi Itoh and Kingo Itaya, Journal of The Electrochemical Society, 164 (2017) A2407-A2417.

### 謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）事業」の援助を受けて実施しております。関係各位に感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I12

# 硝酸-亜鉛電池の原理解明および効率化

○田中健一朗[1]，辻流輝[1]，伊藤省吾[1]（兵県大[1]）

Elucidation of Principle of Nitric acid-Zinc Battery and Improvement of Performance
Kenichiro Tanaka,[1] Ryuki Tsuji,[1] and Seigo Ito[1] (Univ. Hyogo[1])

## 1．目的

我々は 2019 年春の電気化学会において，塩化ナトリウム水溶液を電解液とし，正極に硝酸を含浸させ保持させた状態の多孔質カーボンフェルト電極，負極に亜鉛 (もしくはアルミニウム) を用いた一次電池を作製した (Figure 1). 筒型の容器に <正極 | 集電体カーボン | 硝酸含有多孔質カーボン電極 |セパレータ | 亜鉛(アルミニウム) | 負極> を固定したものを挿入し，電池セルとした．亜鉛で 1.6 V (アルミニウムで 1.4 V) の起電力を，そして正極に含有した硝酸 1 mL あたり約 60 mAh の放電容量を観察した．本研究では，電池反応の原理解明および電池を構成する各部材を変化させることで，電池の高性能化を目指すことを目的とした．

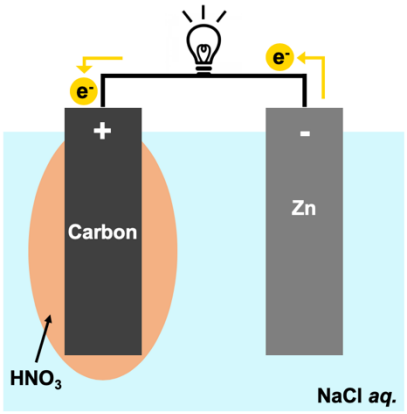



Figure 1 硝酸−亜鉛電池の模式図

## 2．実験

カーボン電極に含まれる不純物を取り除くために，火炎加熱処理を施した．十分空冷した後に，電極上に硝酸を 1 mL 滴下し，含浸させ保持させ，正極とした．負極には短冊状に加工した亜鉛 (もしくはアルミニウム) 板を用いた．セパレータとして，不織布，紙，メッシュなどの材料を使用した．これらと集電体カーボンおよび，板状金属板を固定するための背板を貼り合わせ，固定した．筒型容器内に 1 M の塩化ナトリウム水溶液およびアセンブリした電池部材を挿入して電池セルとし，放電測定を行った．電池を構成する各部材を変化させ，起電力や放電容量の変化を観察した．

## 3．結果および考察

亜鉛-空気電池は，正極に空気中の酸素，負極に亜鉛を用いるが，本電池は，亜鉛の溶出に伴う電子の放出および，正極カーボン表面での硝酸の還元により発電する電池であると考えられる．Figure 2 は負極の表面研磨の有無による放電結果を示す．負極に表面研磨をすることで容量が増加したことが判明した．Figure 3 に電解液の各温度における本電池の放電容量を示す．40 ℃を超えると，低温域と比較して放電量が安定することが判明した．学会では本電池の原理および高性能化について詳細を報告する．

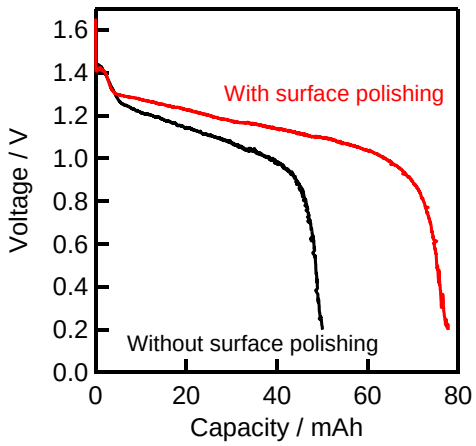



Figure 2 硝酸-亜鉛電池の放電グラフ

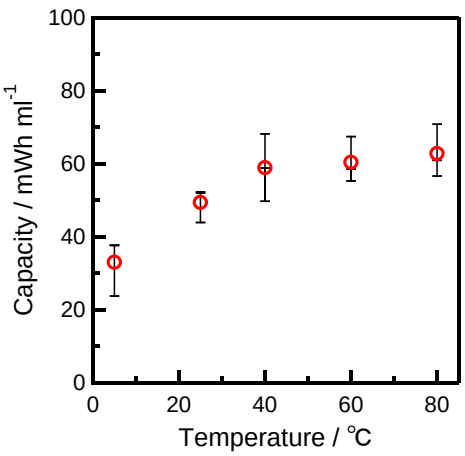



Figure 3 硝酸-亜鉛電池の容量-温度グラフ

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# 【化学センサの新展開】

## セッション8（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 10:00 ～ 11:00 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

[2J01(一般講演)] 安定した電位計測に基づく電気化学汗成分センサの開発

○長峯 邦明[1]、市村 祐介[1]、栗坪 巧[1]、井澤 良太[1]、松井 弘之[1]、時任 静士[1] （1. 山形大学）

10:00 ～ 10:15

[2J02(学生講演)] ポリチオフェン複合体の固体発光能評価とフィルム型化学センサへの展開

○江坂 亮祐[1,2]、南木 創[1]、栗田 僚二[1,2] （1. 産業技術総合研究所、2. 筑波大学大学院数理物質科学研究科）

10:15 ～ 10:30

[2J03(学生講演)] ペロブスカイト型酸化物担持電極の亜硝酸イオン応答特性

○森山 実加子[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九州工業大学大学院）

10:30 ～ 10:45

[2J04(学生講演)] 細胞の呼吸活性測定のためのマイクロデバイスとその応用

○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）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2J01

## 安定した電位計測を目指した電気化学汗成分センサの開発

○長峯邦明[1,2]，市村祐介[1]，栗坪 巧[3]，井澤良太[1]，松井弘之[1,2]，四反田 功[4]、時任静士[1,2]
（山形大有機材料シ[1]，山形大 ROEL[2]，山形大工[3]、東京理科大[4]）

A potentiometric chloride ion sensor employing a hydrogel-based touch pad for non-invasive sweat electrolyte analysis
Kuniaki Nagamine,[1,2] Yusuke Ichimura,[1] Takumi Kuritsubo,[3] Ryota Izawa,[1] Hiroyuki Matsui,[1,2] Isao Shitanda,[4] and Shizuo Tokito[1,2] (Grad.Sch.Org.Mat.Sci.,Yamagata Univ.,[1] ROEL, Yamagata Univ.,[2] Facult. Eng., Yamagata Univ.,[3] Tokyo University of Science[4])

### １．目的

血液診断を代替する日常健康管理用バイオセンサの開発が活発化している。当研究グループでは、身体的負担少なく採取可能であり、かつバイオマーカーの存在が示唆されている汗に注目している。我々はこれまでに、ハイドロゲルで被覆された電気化学センサを開発し、指をゲルに触れるだけで汗成分を採取・検出することに成功した[1,2]。一方で、現状は bare Ag/AgCl を疑似参照極として搭載しており、より定量的な電気化学計測には安定な参照電極が必要不可欠であった。本研究では液絡を介して電気的に接続し得る、内部電解質溶液と Ag/AgCl 電極から成る薄膜型参照電極を作製した。モデル実験として、嚢胞性線維症や脱水症の指標となることが示唆されている $Cl^-$イオンの検出を試みた[3]。

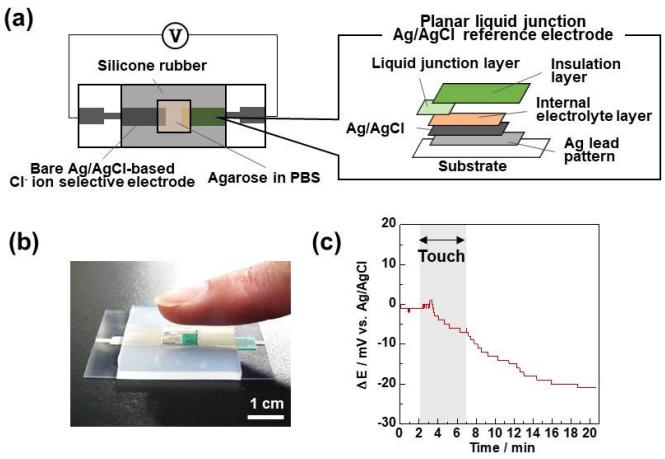



Fig. 1. (a, b) Schematic view of the hydrogel-covered sweat Cl-ion sensing device (a) and its photograph (b). (c) The potentiometric response of the sensor when the ball of the subject's finger in contact with the agarose gel surface.

### ２．実験

Fig. 1(a) (b)に、作製したセンサの構造図とその写真を示す。Polyethylene naphthalate フィルム基板上に、作用極として bare Ag/AgCl を用いた $Cl^-$ イオン選択性電極、参照極として薄膜型 Ag/AgCl 参照極をスクリーン印刷法で作製した。参照電極は、Ag 配線パターン、Ag/AgCl、飽和 KCl 含有 Polyvinylpyrrolidone 薄膜、ポリウレタン製液絡薄膜、及び UV 硬化性絶縁薄膜を順次積層させて作製した。作用極と参照極の先端部には寒天ゲル（10 mm 角、リン酸緩衝液含有）を設置した。電極間電位が安定化した後に被験者の指を 5 分間接触させ、その時の電位応答を計測した。

### ３．結果および考察

Fig. 1(c)に、寒天ゲルへ被験者の指を接触させる前後の電位応答を示す。接触約 1 分後から電位が負の方向に約 20 mV 変化した。一方、比較実験として bare Ag/AgCl を疑似参照極とした場合は電位の変化が見られなかった。これは作用極、参照極ともに汗中 $Cl^-$に対し同様の電位応答を示したためである。つまり、薄膜型 Ag/AgCl 参照極の電位を安定することで、本デバイスを用いた汗中 $Cl^-$イオンセンシングが可能になったことが示された。

参考文献
(1) K. Nagamine, T. Mano, A. Nomura, Y. Ichimura, R. Izawa, H. Furusawa, H. Matsui, D. Kumaki, T. Shizuo, *Scientific Reports* **9**, 10102 (2019).
(2) K. Nagamine, A. Nomura, Y. Ichimura, R. Izawa, S. Sasaki, H. Furusawa, H. Matsui, S. Tokito, *Anal. Sci.* (2019) in press.
(3) Y. Ichimura, K. Nagamine, T. Kuritsubo, A. Nomura,I. Shitanda, S. Tokito, submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2J02

## ポリチオフェン複合体の固体発光能評価とフィルム型化学センサへの展開

○江坂 亮祐[1,2]，南木 創[1]，栗田 僚二[1,2]（産総研[1]，筑波大[2]）

Solid-state emission of a polythiophene composite and its application for a film-based chemical sensor

Ryosuke Esaka[1,2], Tsukuru Minamiki[1], Ryoji Kurita[1,2] (AIST[1], University of Tsukuba[2])

### １．目的

有機材料を用いた蛍光センサは，その汎用性の高さからオンサイト分析のツールとして用いられている．特に，ポリチオフェン（PT）などのπ共役ポリマー[1]は多点的な分子認識能を有することから，標的分子を高感度に検知可能なセンサとして機能する．しかしながら， PT の発光性を保持したまま固相化することは通常困難であり，センサとしての利用は液相中に限定されている．生産性や集積性の観点から，PT を含むπ共役ポリマーの分子認識能を活かしたフィルム型センサの開発が期待されるが，固相発光を実現する汎用的な手法は殆ど報告例がない．そこで我々は，ポリチオフェン側鎖と非発光性高分子（PEG 共重合体）間に働く分子間相互作用[2]に着目し，固相 PT の発光効率向上に向けた自己組織的な高分子複合システムを検証した．また，フィルム型化学センサの実現に向けた基礎的な知見を得ることを目的とし，当該材料システムの化学刺激応答能を評価した．

### ２．実験

はじめに，カルボキシアルキル側鎖を擁する PT 類（P3CAT，$M_w$: 20k–60k, Fig. 1a）[1]をジメチルスルホキシド（DMSO）に溶解させ，0.1 wt%の P3CAT 溶液を種々調製した．次に，主鎖末端にイソプロピルアミノ基を有するポリエチレングリコール―ポリプロピレングリコール共重合体（PPG–PEG–PPG, Fig.1b）を DMSO に溶解させ，0.1~20 wt%の濃度範囲で PEG 溶液を調製した．各 P3CAT および PPG–PEG–PPG 溶液類を混合（体積比 1:1）し，マイクロウェルチップの各スポット（$\varphi$= 1 mm）に 0.5 μL ずつキャストした．その後，減圧乾燥などを経た固相化を行い, 高分子混合体のフィルムを得た. フィルムの蛍光発光は励起光源下（$\lambda_{ex}$ = 470 nm）において冷却 CCD を用いて観察した（Fig. 1c, I）．次に，各高分子フィルムに水溶液（100 mM HEPES, 100 mM テトラブチルアンモニウムブロミド緩衝液, pH 7.0）を添加し, 再度発光挙動を評価した（Fig. 1c, II）．固体蛍光センサとして至適な高分子複合条件を決定した後に，標的となる生体アミン類などを含む水溶液をフィルムに添加し，化学種・濃度に応じた PT 複合フィルムの蛍光応答能を評価した．

### ３．結果および考察

複合体中における PPG–PEG–PPG の相対重量比が増加するにつれ，PT フィルムの発光強度が増大する結果が得られた．これは，PPG–PEG–PPG が PT 主鎖の会合を抑制したことに由来すると考えられる．次に，各種 P3CAT と PPG–PEG–PPG の複合フィルムに対し水溶液を添加したところ，側鎖の疎水性が比較的弱い P3CPrT と PPG–PEG–PPG の複合フィルムにおいて蛍光発光が保持されることがわかった（Fig. 1c）．P3CPrT によって構成されたフィルム上に，濃度の異なるエチレンジアミン水溶液を滴下したところ，濃度増加に伴う蛍光応答の変化が確認された．以上の結果より，異なる分子構造や複合体の構成における発光挙動の違いから，PT の固体発光の実現に向けた汎用的な材料設計指針が得られた．また，調製した PT 複合フィルムが化学センサとして機能し得ることを実証した．発表では，PT 複合フィルムの化学刺激応答能について詳細を論じる．

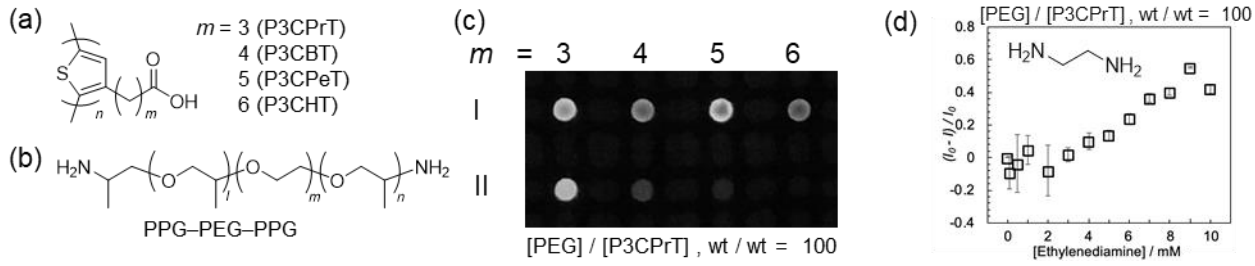



Fig. 1 (a,b) Chemical structures of P3CAT and PPG–PEG–PPG (c) Fluorescent image of the polymer composite films. (d) Changes in fluorescence intensity of the P3CPrT/ PPG–PEG–PPG composite film upon the addition of ethylenediamine.

(1) (a) A. J. Heeger, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2354 (2010). (b) M. J. Frampton, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1028 (2007). (c) T. Minamiki, Y. Hashima, Y. Sasaki, T. Minami, *Chem. Commun.* **54**, 6907 (2018).
(2) T. Kajita, A. Noro, Y. Matsushita, *Polymer* **128**, 297 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2J03

## ペロブスカイト型酸化物担持電極の亜硝酸イオン応答特性

○森山実加子，高瀬聡子，清水陽一（九工大院工）

Nitrite-ion response characteristics of perovskite-type oxide supported electrodes

○Mikako Moriyama, Satoko Takase, and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

### １．目的

亜硝酸イオン（$NO_2^-$）は、主に食肉製品の食品添加物やコンクリート中の鉄部の腐食抑制剤として活用される有益なイオンである一方、環境面では水域の富栄養化による環境汚染を引き起こし、健康面においては、発がん物質の生成や体内の酸素不足を誘発するなど、負の影響をもたらすイオンでもある。そのため連続した濃度監視が必要とされるが、従来の測定法では、装置が高価で大型、前処理に手間を要するなど種々の問題と現地測定が出来ないといった重大な課題があるため、小型で簡便なセンサが望まれている。[1,2)]

本研究では、小型化が可能な電気化学センサに着目し、現地で実用可能な $NO_2^-$センサデバイスの開発を目的として、種々のペロブスカイト型酸化物を応答材料に用いた電流検出型 $NO_2^-$センサの応答特性を検討した。我々はこれまでに、Fe を B サイトに配位したペロブスカイト型酸化物が $NO_2^-$に対する選択的な応答を示し、さらに A サイトに Sm を組み合わせた $SmFeO_3$ が、$NO_2^-$に対する優れた応答特性を示したことを報告している [3)] が、応答電流が不安定で、感度も低く、実用化には課題が残った。そこで、酸化物を担持する電極基板材料を変更することで応答特性に与える影響について検討した。さらに、測定溶液の pH の影響も検討した。

### ２．実験

ペロブスカイト型酸化物（$SmFeO_3$）の合成は、高分子前駆体法にて行い、XRD、BET 比表面積等でキャラクタリゼーションを行った。

$SmFeO_3$ 担持電極は、電極基板材料にグラッシーカーボン（GC）と金プレート（Au）を用い、電気泳動析出（EPD）法にて作製した。酸化物粉末を、ヨウ素を添加したアセチルアセトンに分散させた懸濁液中で、白金プレートを対極とし、印加電圧：－5 V、適正な印加時間で酸化物粉末を種々の電極上に固着させることで作製した。酸化物担持電極の $NO_2^-$応答特性評価は、サイクリックボルタンメトリー（CV）、定電位測定による濃度依存性とイオン選択性を検討した。なお測定系は、作用極に酸化物担持電極、参照極に Ag/AgCl 電極、対極に白金ワイヤーを用い、被検溶液は 0.1M Tris-HCl 緩衝溶液（25℃、pH7 および pH10）を用いて行った。$NO_2^-$濃度の調整は、所定濃度の $NaNO_2$ 水溶液をマイクロピペットで滴下させるバッチ法で行った。イオン選択性は、$NaNO_3$、$Na_2HPO_4$、$Na_2CO_3$、$Na_2SO_3$ を添加することで評価した。

### ３．結果および考察

各電極基板材料を用いて、EPD 法で作製した $SmFeO_3$ 担持電極は、$NO_2^-$濃度 $1.0\times10^{-5}$ M～$1.0\times10^{-3}$ M に対する応答電流特性を検討した。CV の結果、$SmFeO_3$ を担持した GC 電極および Au 電極とも、$NO_2^-$存在下で特徴的な電流応答を示し、$NO_2^-$の酸化電流を示し、$NO_2^-$濃度の増加とともに酸化電流値が上昇し、$SmFeO_3$ 担持電極の酸化電流が $NO_2^-$濃度依存性を示すことが示唆された。CV の結果から、酸化電流が見られた電位条件で定電位測定を行うと、いずれの電極基板材料を用いた $SmFeO_3$ 担持電極とも、$NO_2^-$濃度の増加に伴った電流値の増加を示した。また、pH 10 の溶液条件下で $NO_2^-$応答特性を検討した場合も Au と GC 電極とも濃度依存性を示す酸化電流が見られたが、$SmFeO_3$ / Au 電極の応答電流は過電圧によって異なる挙動が見られた。+0.75 V 条件下では、pH 7 での応答曲線と同様に、$SmFeO_3$ が $NO_2^-$に対する酸化触媒活性の向上を示したが、対照的に+0.80 V 条件下の場合は、酸化物未担持 Au 電極の方が $NO_2^-$に対して高い電流応答を示し、過電圧を高くしたことで SmFeO3 / Au 電極の応答感度が低下する結果が得られた。このことから、塩基性条件下では、過電圧が小さい場合に $SmFeO_3$ の触媒効果が発現することを見出した。

応答機構については、pH と電極材料に依存した $NO_2^-$の酸化反応に起因したメカニズムを検討しており、溶液中の $OH^-$または電極基板上に吸着した $OH^-$と反応して $SmFeO_3$ から脱離するメカニズムが考えられた。

(1) 清水陽一，*セラミックス*, **52**, 8, 555-558 (2017).
(2) Y. Shimizu, A. Ishikawa, K. Iseki, and S. Takase, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (10), 3931-3934 (2000).
(3) T. Yatsunami, S. Takase, Y. Shimizu, *Sensors and Materials*, **28** (7), 777(2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2J04

## 細胞の呼吸活性測定のためのマイクロデバイスとその応用

○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]）

Microdevice for Monitoring of the Respiratory Activity of Cells and its Application
An-Ju Hsueh,[1] Tatsuya Sato,[1] Sunho Park,[1] Manabu Kinoshita,[2] and Hiroaki Suzuki[1]
(Univ. of Tsukuba,[1] National Defense Medical College[2])

### 1．目的

近年，様々な状況，応用において，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きた(1)(2)．演者らは，デバイスの基盤となる微小クラーク型酸素電極の改良を段階的に進め，使いやすく，確実に動作するものを実現してきた．今回は，このデバイスを用いて細菌に対する抗生物質の有効性を評価した結果について報告する．

### 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，電解質層を収容する容器を厚膜フォトレジスト（SU-8）により形成した．電解質層は，電解質溶液と直径 3.0 mm，厚さ 20 μm の円形の紙を順次に容器中に置き，乾燥させることにより形成した．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．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ーン接着剤（信越シリコーン KE-3475-T）をコンタクトパッド以外の部分にスピンコートして硬化させた．また，細胞懸濁液を収容する直径 2.5 mm，深さ 3 mm の微小ウェルを形成したアクリル容器をデバイス上に固定した．酸素の還元に必要な水分は，デバイスを水中に 8 時間以上浸漬することにより，水蒸気の形で電解質層中に導入した．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．

このデバイスを用い，抗生物質であるオキサシリン（OX）存在下でのメチシリン感受性黄色ブドウ球菌（MSSA）とメチシリン耐性黄色ブドウ球菌（MRSA）の呼吸活性変化を測定した．BHI 培地に懸濁された細菌サンプル 20 μL を微小ウェルに注入し，溶存酸素濃度の変化を 37℃で測定した．

### 3．結果および考察

MSSA または MRSA 懸濁液にオキサシリンを添加した場合の電流値変化を Fig. 2 に示す． MSSA 懸濁液の場合，オキサシリンの添加による電流値の増大，すなわち呼吸活性の抑制が認められた（Fig. 2 (a)）．一方， MRSA の懸濁液では，オキサシリンの有無によらず、呼吸活性の増大に伴う連続的な電流値の減少が認められた（Fig. 2 (b)）．

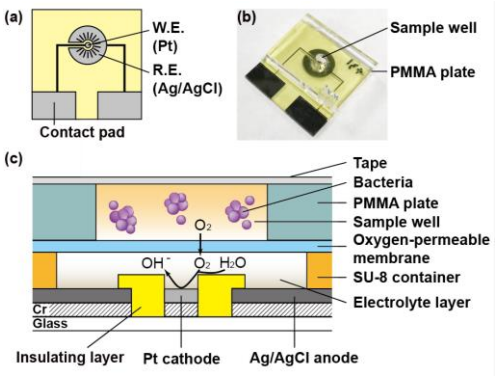



Fig. 1. Structure of the microdevice for the measurement of the respiratory activity of cells. (a) Top view. (b) Picture of the device. (c) Cross section of the sensing area.

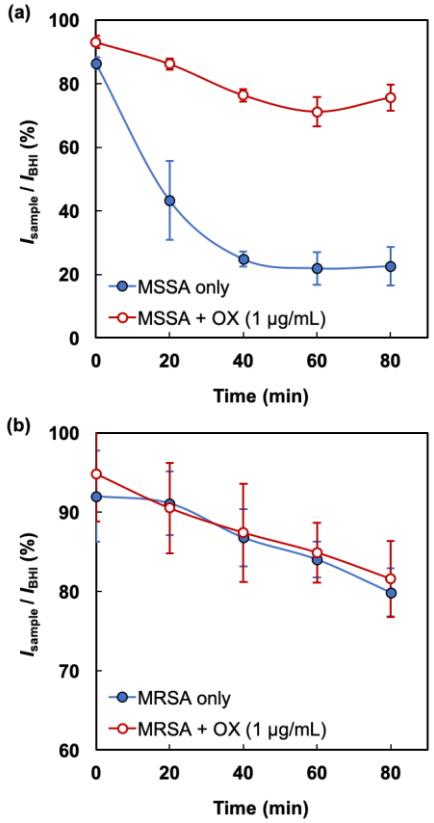



Fig. 2. Response curves obtained with (a) MSSA and (b) MRSA suspension ($1 \times 10^7$ CFU/mL) with or without oxacillin (OX). The percentage was calculated by dividing the current by that obtained with only BHI ($n$ = 3).

(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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# セッション9（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 11:00 ～ 12:00 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

## [2J05(学生講演)] バイポーラ電気化学顕微鏡システムの開発と高時空間分解能バイオイメージング応用の検討

○岩間 智紀[1]、井上（安田） 久美[1]、阿部 博弥[2,3]、末永 智一[4]、珠玖 仁[1]（1. 東北大学大学院　環境科学研究科、2. 東北大学　学際高等研究教育院、3. 東北大学　材料科学研究機構、4. 東北大学　イノベーション戦略推進センター）

11:00 ～ 11:15

## [2J06(一般講演)] 混成単分子膜を導入したFET型化学センサにおける分子認識能の系統的調査

○南木 創[1]、市川 佑貴[1,2]、栗田 僚二[1,2]（1. 産業技術総合研究所、2. 筑波大学大学院数理物質科学研究科）

11:15 ～ 11:30

## [2J07(一般講演)] 電気化学免疫センサの開発

○川口 俊一[1,2]、佐藤 陽亮[1]、高橋 昌志[1,2]（1. 北海道大学国際食資源学院、2. 北海道大学国際教育研究連携局）

11:30 ～ 11:45

## [2J08(一般講演)] 分子インプリント高分子のナノ粒子の膨潤挙動からバンコマイシンセンサの測定原理の考察

○吉見 靖男[1]、阿部 柾樹[1]、武田 悠利[1]、江口 晴登[1]（1. 芝浦工業大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2J05

## バイポーラ電気化学顕微鏡システムの開発と高時空間分解能バイオイメージング応用の検討

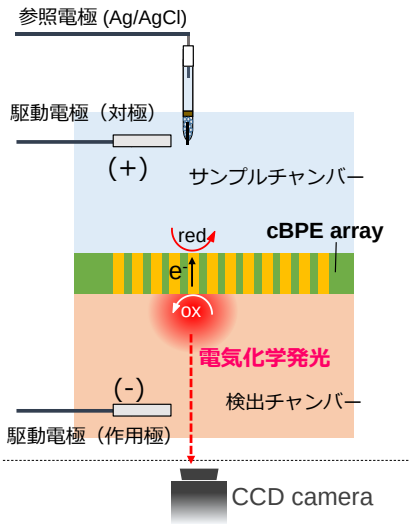
○岩間智紀[1]，井上（安田）久美[1]，阿部博弥[2,3]，末永智一[4]，珠玖　仁[1]（東北大学　環境科学研究科[1]，学際科学フロンティア研究所[2]，材料科学高等研究所[3]，イノベーション戦略推進センター[4]）

Development of the bipolar electrochemical microscopy and its demonstration for high spatio-temporal resolution bio-imaging application

Tomoki Iwama,[1] Kumi Y. Inoue,[1] Hiroya Abe[2,3], Tomokazu Matsue[4], and Hitoshi Shiku[1] (Tohoku Univ., Graduate School of Environmental Studies,[1] Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences,[2] Advanced Institute for Materials Research,[3] Center for Promotion of Innovation Strategy[4])

### 1．目的

バイオイメージング技術は細胞や生体組織の機能に関する知見を提供することで生命科学分野に貢献している。電気化学イメージング法はラベルフリーかつ高感度に定量評価が可能であり、電気化学活性を有する生体分子の濃度マッピングにより細胞塊の呼吸活性や神経伝達物質のイメージングを実現している[1]。電極アレイを用いた多点同時計測による電気化学イメージング法は高時間分解能を持つ利点がある一方、各電極にリード線を引く必要から得られるイメージの空間分解能が大きく制限される。そのため空間分解能はサブ mm ピッチに留まり、神経細胞間の神経伝達物質の授受などの詳細な生体機能の評価には適さない。本研究ではリード線を必要としない Closed バイポーラ電極（cBPE）および電気化学発光を用いた定量システムを多数配列した「バイポーラ電気化学顕微鏡」を開発し、高時空間分解能バイオイメージングのためのデモンストレーションを行った[2]。




### 2．実験

直径 8.0 μm の孔を有する多孔膜の孔中に無電解析出法により金を充填し cBPE アレイを作製した。cBPE アレイ上部のチャンバーをサンプルチャンバー、下部のチャンバーを検出チャンバーとし、サンプルチャンバーに対極(Pt)および参照電極（Ag/AgCl）を、検出チャンバーに作用極（Pt）を設置した。サンプルチャンバーにリン酸緩衝液を満たし、検出チャンバーに 10 mM［$Ru(bpy)_3$]$Cl_2$, 100 mM Tripropylamine 溶液を満たした。ハンギングドロップ法により作製した MCF-7 スフェロイド（直径約 500 μm）を 2 つ cBPE アレイ上に静置した。このとき一方のスフェロイドは 5 %パラホルムアルデヒド溶液に浸し呼吸活性を止めたものを使用した。暗室環境にて作用極に-2.6 V の定電位を印加しながら CCD カメラにより検出チャンバー側の cBPE アレイ表面を撮影した（露光時間：100 ms, gain: 255）。

### 3．結果および考察

多孔膜への無電解析出法により平均電極間隔 35 μm ピッチの cBPE の作製に成功した。定電位印加を行った結果、検出チャンバー側の cBPE アレイ表面において電気化学発光シグナルが観察された。これはサンプルチャンバー側のバイポーラ電極表面における酸素の還元反応に共役した $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, Tripropylamine の酸化反応に由来する。またスフェロイドを静置した位置において電気化学発光シグナルの減少が確認され、パラホルムアルデヒド処理を施したスフェロイドにおいてはより小さいシグナル減少が確認された。これはパラホルムアルデヒド処理を施したスフェロイドは呼吸活性を示さないため、パラホルムアルデヒド処理を施していないものよりも周囲の酸素濃度が高く、酸素還元反応に共役した電気化学発光がより生じたためである。

以上の結果より、バイポーラ電気化学顕微鏡の作製およびスフェロイドの呼吸活性量のイメージング評価に成功した。今後はサンプル対象分子の拡張や電極アレイの高密度化を行うことで、高時間分解能を有するバイオイメージングを実現する。

(1) H. Abe, T. Iwama, et. al., *Electroanalysis*, **30**, 2841 (2018).
(2) T. Iwama, K. Y. Inoue, H. Abe, and T. Matsue, *Chem. Lett.*, **47**, 843 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2J06

## 混成単分子膜を導入した FET 型化学センサにおける分子認識能の系統的調査

○南木 創[1]，市川 佑貴[1,2]，栗田 僚二[1,2]（産総研[1]，筑波大[2]）

Systematic Investigation of Molecular Recognition Ability in FET-based Chemical Sensors Modified with Mixed Self-Assembled Monolayers

Tsukuru Minamiki,[1] Yuki Ichikawa,[1,2] and Ryoji Kurita[1,2] (AIST,[1] Univ. of Tsukuba[2])

### １．目的

化学種を定量的かつ網羅的に検知可能な化学センサの開発は，環境モニタリングや化学製品の品質管理，医療診断などの分野において重要である．電子デバイスの１種であるトランジスタ（FET）は，集積化・小型化が容易で定量的な検出信号の取得が可能なことから，オンサイト分析のプラットフォームとして有用である[1]．しかしながら，FET 型センサの構築に至適な分子認識材料は通常設計が難しいことから，検知可能な化学種は限られてきた．そこで我々は，FET の特性を活かした化学センサの開発を指向し，デバイスに容易に導入可能な自己組織化単分子膜（SAM）に着目した[1]．本研究では，FET 型センサの選択性を調節するための新たな材料設計指針を見出すことを目的とし，SAM ナノ構造の違いが FET の化学センシング能（=標的分子選択性）に及ぼす影響について系統的な調査に取り組んだ．

### ２．実験

混成 SAM が修飾された FET 型センサの作製に際し，はじめに，検出電極となる金薄膜（75 nm 厚）を真空蒸着法によってガラス基板上に形成した．次に，撥水性樹脂（Cytop CTX-809SP2）を基板上に厚さ 90nm となるようスピンコート成膜し，酸素ドライエッチング法によって樹脂膜の一部を選択的に開口することで，検出部位の面積が画一的になるよう電極を構成した[2]．作製した基板表面を UV/オゾン処理によって洗浄した後，基板を 4-メルカプト安息香酸（MBA）が溶解したメタノール溶液に 12 時間浸漬させることで，電極表面に SAM を修飾した（Fig. 1）．また同様に，MBA とベンゼンチオール（BT）が異なるモル比で混合・溶解したメタノール溶液に基板を浸漬させることで，修飾状態の異なる混成 SAM を電極上に調製した．作製した各電極を市販の FET（東芝製 2SK241-Y）およびソースメータ（ケースレー製 2636B）に接続し，電気特性（＝閾値電圧; $V_{TH}$）の変化を測定することで各種標的分子（＝生体アミン類）の電気的滴定をおこなった．

### ３．結果および考察

はじめに，電極上に導入した混成 SAM の特性について，X 線光電子分光および水接触角測定によって評価した．その結果，SAM の混成条件の違いによって，それぞれ異なるナノ構造を持つ混成 SAM が形成されていることが確認された．次に，化学的性質（＝分子サイズ，価数，疎水性）の異なる５種類の生体アミン類を用いて滴定実験を試みたところ，その濃度増加に伴い FET 特性のシフトと閾値電圧($\Delta V_{TH}$)の変化が観察された（Fig. 1）．これは，MBA のカルボキシ基が静電相互作用ないし水素結合によって電極上に標的アミン類を捕捉し，電極電位の変化が誘発されたことに起因すると考えられる[2]．また，SAM 修飾率の異なる電極間の応答を比較したところ，標的分子と SAM 修飾率の間にそれぞれ異なる相関性があることが確認された．このことから，FET 型センサの化学センシング能は混成 SAM の組成に依存し，その混成条件を変えるだけで標的分子に対する応答性を容易に調節できることを実証した．発表では，混成 SAM のナノ構造と得られた交差応答性の関係について詳細を論じる．

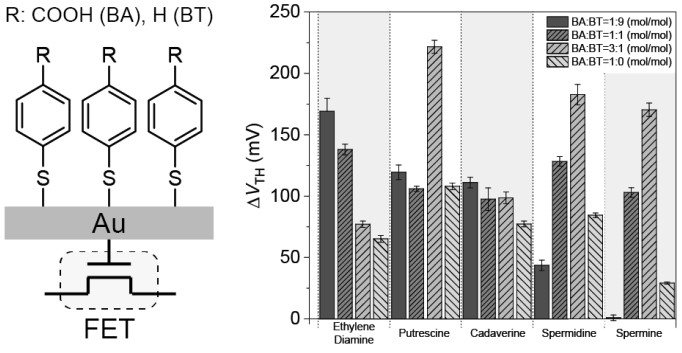



Fig. 1. (left) Schematic illustration of the mSAM-functionalized FET chemical sensor. (right) Changes in the output signal of the FET by analytes. [Analyte] = 1000 μM.

(1) R. Kubota, Y. Sasaki, T. Minamiki, and T. Minami, *ACS Sens.* **10**, 2571 (2019).
(2) T. Minamiki, Y. Hashima, Y. Sasaki, and T. Minami, *Chem. Commun.* **54**, 6907 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2J07

## 電気化学免疫センサの開発

○川口俊一[1,2]，佐藤陽亮[1]，高橋昌志[1,2]（北海道大学国際食資源学院[1]，北海道大学国際教育研究連携局[2]）

Development of Electrochemical Immunosensor

Toshikazu Kawaguchi,[1,2] Yosuke Sato,[1] and Masashi Takahashi[2]
(Graduate School of Global Food Resources Hokkaido Univ.,[1] GI-CoRE Hokkaido Univ.[2])

### １．目的

特定の被検物質を選択的に検出するために、抗原抗体反応を利用した様々なバイオセンサが開発されてきた。しかし、抗原抗体反応を利用した電気化学センサの報告は少ない。我々の研究グループでは、2014 年に大腸菌 O157 を電気化学的にセンシングする手法を報告した。この手法では、抗体によって大腸菌が電極表面に捕捉されると、抗体と共に固定したレポーター分子（フェロセン）の酸化還元挙動が抑制されることを利用した検出方法である。さらに抗原抗体反応の高い選択性により、類似した大腸菌群の中から大腸菌 O157 を検出することを報告した。さらに、電気化学免疫センサによって、10 個程度の大腸菌を検出できることを示した。しかし、この手法は被検物質のサイズを利用したものであったため、抗体のサイズは約 12 nm であることから、抗体よりもはるかに大きな被検物質の大腸菌くらいしか検出することができない課題があった。そこで、本研究では、サイズを利用した検出でさらに小さい分子を検出するために、抗体の認識部位のみを電極表面に固定する手法を提案する。従来の手法では、抗体を分解して、認識部位のある Fab 領域を抽出して使う方法が報告されているが、我々は抗体の認識部位だけを生体合成させることを考えた。枯草菌に酵素と抗原を注入すると、体内で抗原に対する認識部位のみが合成されることがわかった。この認識部位は、Fab 領域全体ではなく、ほとんど抗原結合部位のみになっている。そのため、極めて小分子の構成になっているため、サイズを利用した電気化学免疫センサには非常に都合が良いものとなっていた。この認識部位のみの抗体を VHH 抗体と呼ぶ。本発表では、原理検証のために、最も一般的なオボアルブミン(OVA, サイズ : 14 nm)の検出を行った結果を報告する。

### ２．実験

平板に四電極を配置した電気化学センサチップを開発した。すべての電極は、Au で構成されており、その表面を修飾することで機能を持たせた。対極には Au 電極、参照電極にはポリアニリン修飾電極を用いた。試験電極は、VHH 抗体-プロピルチオール/Au・フェロセニルプロピルチオール/Au・エタノリックプロピルチオール/Au の混合単分子膜で修飾した。これを電気化学免疫センサチップとする。抗原抗体反応では、OVA の標準試薬をリン酸緩衝溶液で希釈して検量線を作成した。さらに、信号を増幅するためにフェリシアン化カリウムを電解液に加えた。電極表面の再生にはグリシン-ペプシン塩酸溶液を使った。

### ３．結果および考察

電気化学免疫チップへ OVA 標準溶液を接触させてからリン酸緩衝溶液で洗浄して、0.1 M NaCl 溶液中でサイクリックボルタモグラム測定を行った。VHH 抗体の横に配置したフェロセンによる酸化還元挙動が観測された。しかし、表面に固定されているフェロセンの量が少ないため、大きな酸化還元ピークを観測することはできなかった。そこで、電解液にフェリシアン化カリウムを添加した。このプロセスでは、フェリシアン化カリウムがフェロセンによって酸化されて、フェロシアン化物イオンになるプロモーターの機構が働くことから、表面のわずかなフェロセンの酸化還元挙動が大幅に増幅されている。OVA 濃度が増えるに連れて表面に捕捉される OVA 表面濃度が増えるため、フェリシアン化物イオンの移動が阻害され、フェロセンの酸化還元挙動は遅延を生じていった。そのため、フェロセンの酸化ピークは正側にシフトしていき、電気量も減少していく様子がみられた。ここで、二つの検量線が作れることを見出した。一つは、酸化のピーク電位を OVA 濃度の対数に対してプロットすると 1 ppt (pg $mL^{-1}$)から 10 ppm の範囲で、ほぼ直線関係で検量線が描けることがわかった。さらに、+0.35 V の電位における電流値を OVA 濃度に対してプロットすると 0ppt-1 ppt-10 ppt の範囲で、高感度に OVA を検出できることがわかった。

ELISA 法や SPR を使った直接法でも OVA の検出感度は 1ppb から 10 ppb が検出下限であったことから、電気化学免疫センサの手法は、間接競合阻害法に匹敵する超高感度検出が可能であることが示された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2J08

## 分子インプリント高分子のナノ粒子の膨潤挙動から バンコマイシンセンサの測定原理の考察

○吉見 靖男、阿部　柾樹、武田 悠利、江口 晴登（芝浦工大）

Speculation of Mechanism of the Vancomycin Sensor by Swelling Phenomena of the Vancomycin-Imprinted Polymer Nanoparticles

Yasuo YOSHIMI, Masaki ABE, Yuuto TAKEDA, Haruto EGUCHI (Shibaura Inst. Technol.)

### １．目的

我々は、表面に VCM を鋳型とする分子インプリント高分子（Molecularly Imprinted Polymer: MIP）をグラフトしたグラファイト粒子を、シリコンオイルと混ぜて作られた MIP 固定カーボンペースト（CP）電極は、VCM 濃度に依存した電流を発生させることを報告した[1]。この電極は、抗菌薬バンコマイシン（VCM）を簡便に測定する TDM 用センサとして期待できる。しかし、VCM 濃度に依存する電流の発生原理についてはほとんど不明である。

そこで、MIP 層の鋳型による構造変化を解析する糸口として、MIP 固定 CP 電極の表面の接触角の VCM 濃度依存性を解析し、特異相互作用による親疎水化を観察した。さらに同じ材質で VCM を鋳型とした MIP のナノ粒子の分散液を作製し、VCM との相互作用が粒径に与える影響を観察した。

### ２．実験

#### 2-1：MIP カーボンペーストの作製および評価

前報[1]の手順に従って、VCM を鋳型とする MIP を固定したカーボンペースト（MIP-CP）を得た。この MIP-CP をスライドガラス表面に展開した。VCM を含む緩衝液の滴の MIP-CP における接触角と VCM、またはそれと構造が類似する抗菌薬のテイコプラニン（TEIC）濃度の相関を観察した。

#### 2-2：VCM を鋳型とした MIP ナノ粒子の作製

既報[3]を参考に、直径 50 μm のガラスビーズ表面に、VCM を共有結合で固定した。これを光ラジカル重合開始剤と上記のモノマーの溶液中に分散し、キセノンランプの光を照射した。ガラスビーズに形成された高分子薄膜を 1 M の塩化ナトリウム水溶液で遊離させ、MIP のナノ粒子（MIP-NP）の分散液を得た。分散媒を透析で緩衝液に置換した。粒径を動的光散乱法で測定し、分散媒中の VCM や TEIC の濃度の関係を観察した。

### ３．結果および考察

MIP−CP における緩衝液の接触角は、水滴中の VCM の濃度上昇に対して接触角の減少が見られた。前進接触角は、両抗菌薬において変化の度合いに差は無いが、後退接触角においては VCM の方が TEIC よりも 2 割ほど大きな変化を生じさせた。液相中の特異結合が MIP-CP の表面を親水化していることが示唆された。MIP-CP においても、MIP の層が VCM によって膨潤したことによって、シリコーンオイルを奥へ押し込み、親水化を促したと考えられる[2,3]。

MIP-NP の粒直径は分散媒中の VCM によって増大するものの、TEIC に対してはほとんど変化を示さなかった。この選択性の違いを鑑みるに、合成された MIP-NP と MIP-CP における MIP とが同質のものとは考えにくいが、この膨潤挙動が特異結合に伴う応答電流の発生に関与している可能性は、現段階では否定できない。

### 参考文献

(1) 武田悠利ら, 第 66 回化学センサ研究発表会, 演題番号 34, 2019 年, 甲府
(2) Yoshimi, Y. *et al., Sens. Actuators B* **2018**, *259*, 455-462.
(3) Yoshimi, Y. *et al., Sensors*, **2019,** *19*, pii: E2415. doi: 10.3390/s1910241・

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

# 【固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性】

## セッション1（一般講演）

2020年3月18日(水) 09:00 ～ 10:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

### [2K01(一般講演)] Ruを軸にした高性能な酸素発生触媒の開発

○平井 慈人[1]、安楽 友彦[1]、植村 蓮[1]、古中 晶也[1]、丸山 尭弘[1]、福永 亮[2]、大野 智也[1]、鈴木 久男[3]、松田 剛[1]、八木 俊介[2] （1. 北見工業大学、2. 東京大学生産技術研究所、3. 静岡大学電子工学研究所）

09:00 ～ 09:15

### [2K02(一般講演)] ボロキシン骨格を有する超分子電解質の合成と評価 (I) -諸特性に及ぼす Li塩濃度の効果-

○高橋 孝平[1]、上宮 瑞央[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] （1. 上智大理工）

09:15 ～ 09:30

### [2K03(一般講演)] ヒドリド超イオン導電体 $Ba_2LiH_3O$

○竹入 史隆[1,2]、渡邉 明尋[3]、Bresser Dominic[4]、Lyonnard Sandrine[4]、Frick Bernhard[5]、岡本 啓[1,2]、Asad Ali[1,2]、今井 弓子[1]、西川 匡子[1]、米村 雅雄[6]、池田 一貴[6]、大友 季哉[6]、菅野 了次[3]、小林 玄器[1,2] （1. 分子科学研究所、2. 総研大、3. 東京工業大学、4. CNRS、5. ILL、6. KEK）

09:30 ～ 09:45

### [2K04(一般講演)] ポリリン酸塩 $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$の合成と結晶構造、電気化学特性

○船越 康生[1]、松田 泰明[1]、森 大輔[2]、今西 誠之[2]、米村 雅雄[3]、東本 慎也[1] （1. 大阪工業大学、2. 三重大学、3. 高エネルギー研）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2K01

## Ru を軸にした高性能な酸素発生触媒の開発

○平井 慈人[1], 安楽 友彦[1], 植村 蓮[1], 古中 晶也[1], 丸山 尭弘[1], 福永 亮[2], 大野 智也[1], 鈴木 久男[3], 松田 剛[1], 八木 俊介[2]（北見工大[1], 東大生研[2], 静大電研[3]）

Development of Ru-based highly active oxygen evolution catalysts
Shigeto Hirai,[1] Tomohiko Anraku,[1] Ren Umemura,[1] Masaya Furunaka,[1] Takahiro Maruyama,[1] Ryo Fukunaga,[2] Tomoya Ohno,[1] Hisao Suzuki,[3] Takeshi Matsuda[1] and Shunsuke Yagi[2] (Kitami. Inst. Tech.,[1] Tokyo Univ.,[2] Shizuoka Univ.[3])

### １．目的

酸素発生反応は、水の電気分解ならびに金属空気二次電池の重要な電極反応であるが、過電圧が高いためにエネルギー損失が大きい。そのため、触媒開発は必須であるが、何段階もの複雑な電荷移動反応から構成されており、反応機構が未だに解明されていないことが触媒探索を困難にしている。これを打破するには、構造や電気伝導率の似通った材料の触媒能を比較することで、優れた酸素発生触媒の特徴を分析し、さらに優れた触媒材料を開発するという方針が有効である。電子構造や結晶構造と酸素発生活性の間に相関が存在することは解明されてきた [1] が、電子間の相互作用と酸素発生活性の関係については系統的な研究が行われて来なかった。我々は Ru を軸とした導体材料の酸素発生触媒能を系統的に評価・比較することで、電子間の相互作用が強いと酸素発生触媒能が増強されるかを詳細に調べた。また、電子間の相互作用の強弱が触媒活性だけでなく、酸素発生反応中の触媒安定性にも寄与するか調べた。

### ２．実験

前駆体溶液中の分子設計を工夫した新しい合成手法によって、単相の $(Ca_{1-x}Sr_x)RuO_3$（0≦x≦1）の合成に成功した。Ca 源には硝酸カルシウムを、Sr 源には Sr を用いた。こうして得られた$(Ca_{1-x}Sr_x)RuO_3$（0≦x≦1）の二次粒子径は 110-140 nm（一次粒子径は 30-50 nm）であった。$(Ca_{1-x}Sr_x)RuO_3$（0≦x≦1）の酸素発生触媒能は、0.1 M KOH 水溶液中での RRDE（回転リングディスク電極）測定によって評価・比較した。また、個々の固溶体の反応機構については、電気化学的インピーダンス測定によって、その場観察を行った。

### ３．結果および考察

Fig.1 に示すように酸素発生活性と電子相関の関係から、電子相関が弱いと酸素発生活性は幅広い範囲でほぼ一定だが、ある閾値を超えると、急激に増強されている [2]。これは、$(Ca_{1-x}Sr_x)RuO_3$ の金属-絶縁体転移の境界領域（0≦x≦0.1）では、電子相関によって酸素発生活性が増強されることを示すものである。また、電子相関によって初期活性のみならず、触媒安定性も増強されたため、電気化学的インピーダンス測定によってその場観察した所、金属-絶縁体転移の境界領域（0≦x≦0.1）では極めて高電位でない限り、電荷移動反応に由来する抵抗成分のみが観察され、Ru の溶出に由来する抵抗成分は観察されなかった。このことから、電子相関には触媒の構造安定性を強化する役割があると考えられる。

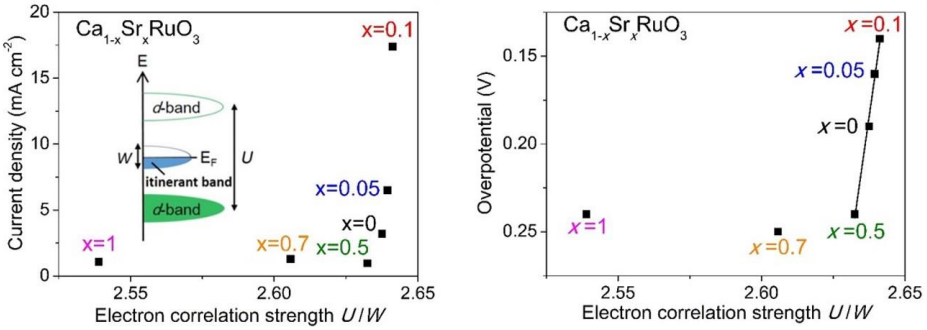



**Fig. 1.** Catalytic activity versus electron correlation strength for the oxygen evolution reaction in $(Ca_{1-x}Sr_x)RuO_3$.

(1) S. Hirai, S. Yagi, W.-T. Chen, F.-C. Chou, N. Okazaki, T. Ohno, H. Suzuki, and T. Matsuda, *Adv. Sci.* 4, 1700176 (2017).
(2) S. Hirai, T. Ohno, R. Uemura, T. Maruyama, M. Furunaka, R. Fukunaga, W. -T. Chen, H. Suzuki, T. Matsuda, and S. Yagi, *J. Mater. Chem. A* 7, 15387-15394 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2K02

## ボロキシン骨格を有する超分子電解質の合成と評価（Ⅰ）
## −諸特性に及ぼす Li 塩濃度の効果−

○高橋孝平[1]，上宮瑞央[1]，竹岡裕子[1]，陸川政弘[1]，藤田正博[1]（上智大理工[1]）

Synthesis and Evaluation of Supramolecular Electrolytes with Boroxine Skeleton
-Effect of Li-salt Concentration on Various Properties-

Kouhei Takahashi,[1] Tamao Uemiya,[1] Yuko Takeoka,[1] Masahiro Rikukawa and Masahiro Yoshizawa-Fujita[1] (Sophia Univ.[1])

### １．目的

ポリエチレンオキシド(PEO)は塩を解離する高い極性と、生成したイオンを運搬できる高い運動性を兼ね備えたイオン伝導性高分子である。一方、ボロキシンを架橋点とする多孔性共有結合性有機構造体(COF)が知られている。ボロキシンのホウ素は空の p 軌道を有するため、電子受容性がある。本研究では、両末端にアミノ基を有する PEO 誘導体 Jeffamine®と COF からなる超分子固体電解質 BPJ を合成した。アミノ基がボロキシンに配位した非共有結合型高分子が得られ、PEO のフレキシビリティを損なわずに固体化できると期待される。BPJ に Li 塩を複合化し、それらの熱的、電気化学的特性を評価した。

### ２．実験

(1) BPJ の合成 4,4-Biphenyldiboronic acid と Jeffamine®を 3:1 の物質量比となるよう秤量し、1,3,5-mesitylene/1,4-dioxane ($v/v$=1)を添加した後、加熱撹拌することで BPJ を合成した。BPJ の構成成分である COF-10 と Jeffamine®を図 1 に示す。(2) BPJ/LiTFSA 複合体の作製 Ar 雰囲気下のグローブボックス中で、エチレンオキシド(EO)ユニットと lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA) の比 ([Li]/[EO]) が、0.04、0.08、0.13、0.17 となるよう混合した。(3) 評価 FT-IR 測定により BPJ の同定を行った。TG、DSC 測定により熱特性を調査した。交流インピーダンス、CV、LSV 測定により電気化学的特性を調査した。

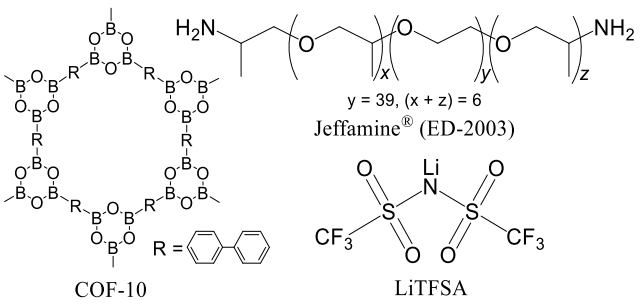



Figure 1. Structures of COF-10, Jeffamine®, and LiTFSA.

### ３．結果および考察

FT-IR 測定の結果、B-C(aryl)伸縮振動が 1342 $cm^{-1}$、ホウ素に隣接する芳香環の炭素に結合する H 原子とボロキシン環との面外変角振動が 677 $cm^{-1}$ にそれぞれ観測されたため、COF-10 の合成を確認した。C-O-C 伸縮振動が 1110 $cm^{-1}$ に観測されたため、Jeffamine®と COF-10 の複合化が確認された。TG 測定の結果、BPJ 及び BPJ/Li 塩複合体の 5%重量減少温度は 300 ºC 程度であり、Li イオン電池の電解質として十分な熱安定性を示した。DSC 測定の結果より、BPJ のガラス転移温度($T_g$)は−55 ºC であった。BPJ/Li 塩複合体の $T_g$ は、[Li]/[EO] = 0.04、0.08、0.13、0.17 のとき、それぞれ−48、−43、−35、−30 ºC であり、Li 塩濃度の増加に伴い上昇した。$T_g$ のみ観測されたため、BPJ 及び BPJ/Li 塩複合体はアモルファスであることが示唆された。図 2 に各温度におけるイオン伝導度の Li 塩濃度依存性を示す。0 ºC において、BPJ/Li 塩複合体のイオン伝導度は、塩濃度の増加に伴い低下した後、[Li]/[EO] = 0.17 において、イオン伝導度が増加した。10 ºC 以上では、いずれの Li 塩濃度においても、一定のイオン伝導度を示した。一般的に、PEO/Li 塩複合体のイオン伝導度は、塩濃度の増加に伴い低下することが知られている。BPJ/Li 塩複合体は、異なる傾向を示した。LSV 測定により、BPJ/Li 塩複合体の電位窓は 4.0 V 以上であることがわかった。

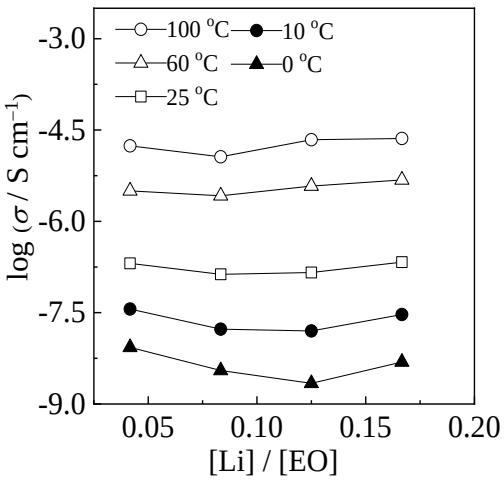



Figure 2. Li salt concentration dependence on ionic conductivities for BPJ/LiTFSA composites.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2K03

## ヒドリド超イオン導電体 $Ba_2LiH_3O$

○竹入史隆[1,2]，渡邉明尋[3]，Bresser Dominic[4]，Lyonnard Sandrine[4]，Frick Bernhard[5]，岡本啓[1,2]，Asad Ali[1,2]，
今井弓子[1]，西川匡子[1]，米村雅雄[6]，池田一貴[6]，大友季哉[6]，菅野了次[3]，小林玄器[1,2]
（分子研[1]，総研大[2]，東工大[3]，CNRS[4]，ILL[5]，KEK[6]）

Hydride Superionic Conductor $Ba_2LiH_3O$
Fumitaka Takeiri,[1,2] Akihiro Watanabe,[3] Bresser Dominic,[4] Lyonnard Sandrine,[4] Frick Bernhard,[5] Kei Okamoto,[1,2] Asad Ali,[1,2] Yumiko Imai,[1] Masako Nishikawa,[1] Masao Yonemura,[6] Kazutaka Ikeda,[6] Toshiya Otomo,[6] Ryoji Kanno,[3] Genki Kobayashi[1,2] (IMS,[1] SOKENDAI,[2] Tokyo Tech,[3] CNRS,[4] ILL,[5] KEK[6])

### １．目的

固体中の水素はプロトン（$H^+$）あるいは原子状水素（H）として拡散することが知られているが、ヒドリド（$H^-$）も電荷担体としてはたらくことが、近年相次いで報告されている[1-5]。ヒドリドは大きな分極率や１価の形式電荷といった特徴をもつことから、固体での高速拡散が期待できる担体種である。特にプロトンでは難しかった中低温度領域での高速拡散が実現できれば、新たな電気化学デバイスへの応用にもつながる可能性がある。我々は層状ペロブスカイト型の酸水素化物に注目した物質探索の結果、ヒドリドでは初となる超イオン導電現象を示す $Ba_2LiH_3O$ の合成に成功した[6]。本発表ではその合成と構造、導電特性を紹介する。

### ２．実験

$Ba_2LiH_3O$ 粉末は高温高圧合成、または常圧水素ガス雰囲気中での焼成によって得た。化学組成および結晶構造は放射光 X 線および中性子線回折によって推定し、支差走査熱量測定による熱分析をおこなった。導電率は交流インピーダンス法により求めた。焼結したペレットの両面に Mo をスパッタし、水素ガス流中で測定した。水素濃淡実験には片面に Mo をスパッタ、その反対面に Pd を蒸着した非対称セルを用いた。中性子準弾性散乱によって水素のダイナミクスを調べた。

### ３．結果

高圧下での合成によって、正方晶（$a \sim 3.95$ Å, $c \sim 14.2$ Å）をとる層状ペロブスカイト型の酸水素化物（$Ba_2LiH_{2.8}O_{1.1}$）が得られた。$Ba_2LiH_{2.8}O_{1.1}$ を常圧下で昇温すると、BaO の析出を伴った $Ba_{1.8}LiH_{2.8}O_{0.9}$ への組成変化と超格子構造（斜方晶；$2a \times b \times c$）の形成がみられた。構造解析の結果、この超格子構造は Ba およびアニオン欠損の長距離秩序に起因することがわかった。$Ba_{1.8}LiH_{2.8}O_{0.9}$ は常圧下での安定相であり、水素ガス雰囲気中での直接合成によっても得られることを確認した。さらに、$Ba_{1.8}LiH_{2.8}O_{0.9}$ の熱分析および温度変化 X 線回折をおこなったところ、300 ºC 以上においてその欠損分布に変化が生じ、360 ºC 以上では完全に無秩序化した正方晶格子へと相転移することが明らかとなった（Fig. 1）。この相転移に伴って $Ba_{1.8}LiH_{2.8}O_{0.9}$ のヒドリド導電率は、約 3 桁向上して 0.01 S/cm を超える値に達するとともに、320 ºC 以上における温度依存性が極めて小さくなった（$E_a < 20$ kJ/mol）。これは欠損の秩序融解によってキャリア量の増大にくわえ、拡散機構の変化も誘発されたことを示唆している。

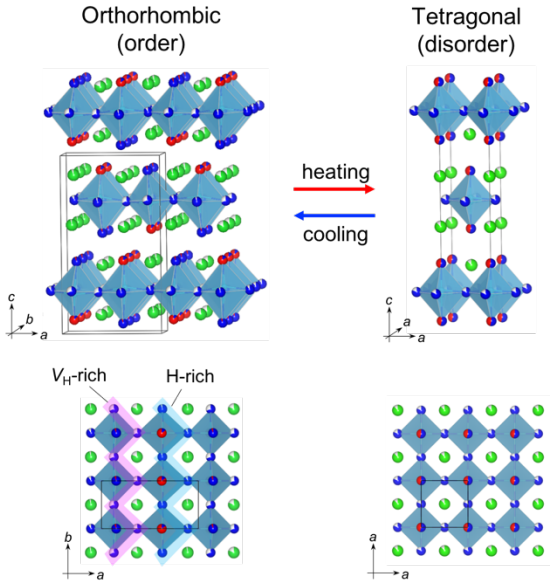



Fig. 1. Structural transition of $Ba_{1.8}LiH_{2.8}O_{0.9}$

(1) M. C. Verbraeken, *et al. Nat Mater.* **14**, 95 (2015). (2) G. Kobayashi, *et al.*, *Science* **351**, 1314 (2016).
(3) F. Takeiri, *et al. Inorg. Chem.* **58**, 4431 (2019). (4) K. Fukui, *et al. Nat Commun.* **10**, 2578 (2019).
(5) H. Ubukata, *et al. Chem. Mater.* **31**, 7360 (2019). (6) F. Takeiri, *et. al. submitted.*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2K04

## ポリリン酸塩 $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の合成と結晶構造、電気化学特性

○船越康生[1]，松田泰明[1]，森　大輔[2]，米村雅雄[3] 東本慎也[1]（大工大[1]，三重大[2]，高エネ研[3]）

Synthesis, crystal structure and electrochemical properties of polyphosphate $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$
Kousei Funakoshi,[1] Yasuaki Matuda,[1] Daisuke Mori[2] and Masao Komemura[3], Shinya Higasumoto[1]
(Osaka Institute of tehnology,[1] Mie University,[2] KEK[3])

### 1．目的

ポリリン酸塩 $RbMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ は，$PO_4$ 四面体鎖が形成するトンネル型骨格中にプロトン拡散経路となる水分子鎖をもち，室温から 250°C の広い温度域で $10^{-3}$ $Scm^{-1}$ の高プロトン導電率を示す[1]．アルカリ金属とアルカリ土類金属を組み合わせたポリリン酸塩は，プロトン導電体として有望であるものの，その構造やプロトン導電特性は明らかでない．我々は，より安価で優れたプロトン導電体の開発を目指し，$RbMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の $Rb^+$を $K^+$に置換して物質探索を行った．その結果，トンネル型構造をもつ新規プロトン導電体 $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ を見出した．$KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ は合成温度の違いにより，トンネル型構造と層状構造の化合物が得られることが分かった．そこで,本研究は，層状構造をもつ $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ を合成し，その構造とプロトン導電特性について明らかにし，トンネル型構造の化合物とのプロトン導電特性の違いについて検討した．

### 2．実験

試料合成は共沈法で行った．所定のモル比で秤量した $K_2CO_3$ と $MgCO_3$ を 0.5 mol / L のリン酸水溶液 30 mL 中に溶解させたのちに, 120°C で 24 h 以上乾燥した．得られた前駆体を大気中, 250°C,12 h 焼成し，トンネル型構造の化合物を得た．層状構造の化合物は，低温相を 800°C,1 h 焼成して得た．得られた試料について粉末 X 線回折測定，熱重量測定，リートベルト解析，交流インピーダンス法による導電率測定を行った．

### 3．結果および考察

図 1 に 800°C で合成した $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の X 線回折図形を示す．$x$ = 0 - 0.18 はいずれも，層状構造の $KMg(PO_3)_3$ と類似の回折図形を示し[2]，目的物質の生成を確認した．$x$ = 0.18 では不純物の反射が観測された．$KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の格子定数は, $x$ = 0 – 0.13 にかけて収縮する傾向が確認され，この範囲に固溶域が存在すると考えられる．図 2 に異なる構造の $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の 150°C における導電率の組成依存性を示す．層状構造をもつ試料の導電率は, $x$ = 0.13 で最高のイオン導電率 $1.3 \times 10^{-4}$ $Scm^{-1}$ を示し, $x$ = 0.18 では不純物相の生成による導電率の低下が観測された．トンネル型構造の試料の導電率は $x$ の増加と共に増加し，$x$ = 0.18 で $1.6 \times 10^{-3}$ $Scm^{-1}$ の値を示した．層状構造の $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ よりもトンネル型の $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ が，プロトン導電体として優れることが分かった．

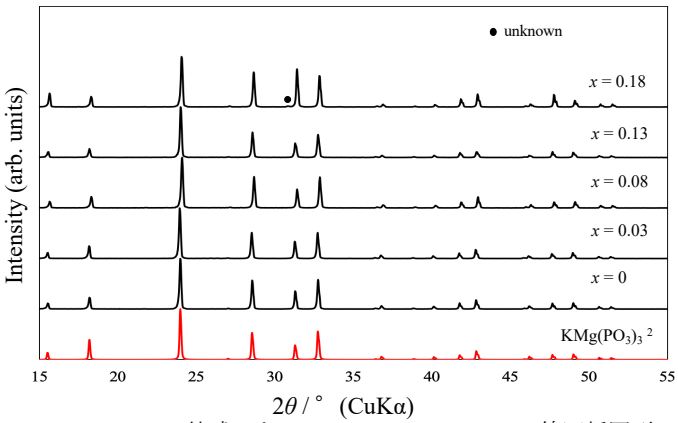



Fig. 1. 800°Cで焼成した$KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$のX線回折図形.

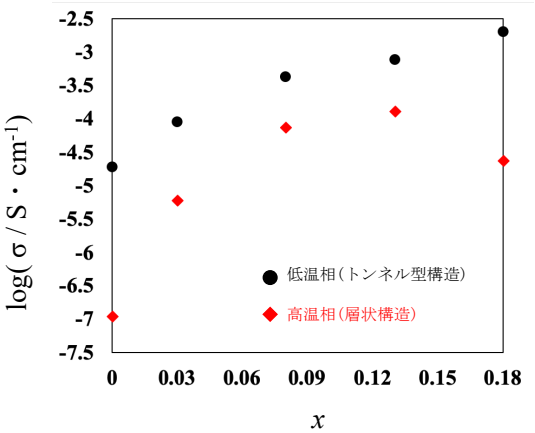



Fig. 2. 150°Cにおけるプロトン導電率の比較.

(1)Y. Matsuda, et al. *J.Mater. Chem. A*, **1**, 15544 (2013).
(2) R. Masse, et al., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr*, **90**, 158 (1967).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

# セッション2（一般講演）

2020年3月18日(水) 10:00 ～ 11:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[2K05(一般講演)] Effect of Synthesis Conditions on Phase Transition Behaviour and $H^-$ Conductivity of $Sr_2LiH_3O$

○アリ アサド[1,2]、渡邉 明尋[2,3]、ビン フェング[4]、野田 泰斗[5]、アユ ヌル イカ プジ[1,6]、竹入 史隆[1,2]、久保田 亜紀子[2]、西川 匡子[2]、米村 雅雄[6]、神山 崇[6]、柴田 直哉[4]、菅野 了次[3]、小林 玄器[1,2] （1. 総合研究大学院大学、2. 分子科学研究所、3. 東京工業大学、4. 東京大学、5. 京都大学、6. 高エネルギー加速器研究機構）

10:00 ～ 10:15

[2K06(一般講演)] $A_3GaHO_4$ (A = Ba, Sr): A new family of oxyhydrides with *p*-metal cations

○アユ ヌル イカ プジ[1,3]、竹入 史隆[2,1]、今井 弓子[2]、神山 崇[3,1]、小林 玄器[2,1] （1. 総合研究大学院大学、2. 自然科学研究機構 分子科学研究所、3. 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所）

10:15 ～ 10:30

[2K07(一般講演)] プロトン導電性トンネル型リン酸塩 KNi1-xH2x(PO3)3・ yH2Oの合成、熱安定性と電気化学特性

○松田 泰明[1]、井上 雄太[1]、森 大輔[2]、今西 誠之[2]、東本 慎也[1] （1. 大阪工業大学、2. 三重大学）

10:30 ～ 10:45

[2K08(一般講演)] プロトン・酸化物イオン・電子三キャリア混合導電体における物質輸送の等価回路解析

○八代 圭司[1]、奥山 弘太郎[1]、青木 芳尚[2]、川田 達也[1] （1. 東北大学、2. 北海道大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2K05

## Effect of Synthesis Conditions on Phase Transition Behaviour and $H^-$ Conductivity of $Sr_2LiH_3O$

Asad Ali,[1,2] Akihiro Watanabe,[1,3] Bin Feng,[4] Yasuto Noda,[5] Nur Ika Puji Ayu,[2,6] Fumitaka Takeiri,[1,2] Akiko Kubota,[1] Masako Nishikawa,[1] Masao Yonemura,[6] Takashi Kamiyama,[2,6] Naoya Shibata,[4] Ryoji Kanno,[3] Genki Kobayashi[1,2]
(IMS,[1] SOKENDAI,[2] Tokyo Inst. Tech.,[3] Univ. Tokyo,[4] Kyoto Univ.,[5] KEK[6])

### １．目的

The hydride ion ($H^-$) has suitable characteristics for mobile ionic diffusion due to its appropriate ionic size, strong reducing potential and large polarizability [1,2]. The solid-state oxyhydride series, $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1+x+y}O_{3-y}$ (LSLHO), exhibits pure $H^-$ conduction [1] and can be prepared by calcination not only under high pressure (> 1 GPa) but also under ambient pressure [3,4]. When synthesized under ambient pressure, $La_2LiHO_3$ and $LaSrLiH_2O_2$ adopt tetragonal unit cells with stochiometric compositions whereas $Sr_2LiH_3O$ contains sizable amounts of $Sr^{2+}$ and $H^-$ vacancies, written as $Sr_{2-x}LiH_{3-2x}O$ in chemical formula, that form an orthorhombic superlattice structure. $Sr_2LiH_3O$ transitions to a tetragonal $I4/mmm$ structure containing randomly-distributed $H^-$ vacancies at elevated temperatures, resulting in a drastic increase in $H^-$ conductivity to the order of $10^{-3}$ S/cm. Here, we reveal the unknown superlattice structure and investigate the relationship between the phase transition behaviour and $H^-$ conductivity of $Sr_2LiH_3O$.

### ２．実験

A powder mixture containing stochiometric molar amounts of SrO and $SrH_2$ and an excess molar amount of LiH underwent planetary ball milling and then pressed into pellets. The pellets were sintered at 650 ºC for 6 hours in $H_2$ atmosphere. For thermal annealing, synthesized pellets were heated at 500 ºC for 6 hours in $H_2$ atmosphere. The space group of the orthorhombic superlattice structure was determined by electron diffraction data. Lattice and structural parameters of the material between 25 ºC and 480 ºC were determined by Rietveld analysis of synchrotron X-ray and neutron diffraction data. The ionic conductivity of the samples was measured by the AC impedance method under $H_2$ flow in a frequency range from 35 MHz to 0.1 Hz at 260 ºC ≤ $T$ ≤ 375 ºC with an applied voltage of 20 mV.

### ３．結果および考察

X-ray diffraction pattern of $Sr_{2-x}LiH_{3-2x}O$ synthesized in ambient-pressure conditions can be almost indexed with a typical $K_2NiF_4$-type structure but also consists of extra reflections attributed to a superlattice structure. With the X-ray diffraction peaks indicating the possibility of $H^-/O^{2-}$ flipping at the apical sites of the anion sublattice, electron diffraction patterns showed that the space group of orthorhombic $Sr_{2-x}LiH_{3-2x}O$ is $Pnm2_1$, in which there are four symmetrically-distinct equatorial sites for $H^-$ in the Li-anions octahedra, and confirmed the presence of a supercell with a primitive lattice of $2a \times b \times c$ dimensions ($a_{super} = 2a$). Neutron diffraction analysis for $Sr_{2-x}LiH_{3-2x}O$ supported the structure, but also determined that ambient-pressure synthesis of $Sr_{2-x}LiH_{3-2x}O$ actually results in a mixture of $Pnm2_1$ (90wt%) and $I4/mmm$ (8wt%) structures with both phases containing $Sr^{2+}$ and $H^-$ vacancies [5]. The high-conductive $I4/mmm$ phase, previously observed at only high temperatures, now remained in a small amount even at room temperature. While the oxyhydride mixture became a single $I4/mmm$ phase at $T \geq 420$ ºC, subsequent cooling of $Sr_{2-x}LiH_{3-2x}O$ to room temperature resulted in the oxyhydride mixture containing predominantly the tetragonal phase, suggesting that the high-conductive phase could be stabilized to lower temperatures by thermal annealing. As a result, the bulk $H^-$ conductivity of $Sr_{2-x}LiH_{3-2x}O$ after annealing was enhanced in the low-temperature region in comparison to that of the material without annealing (Figure 1).

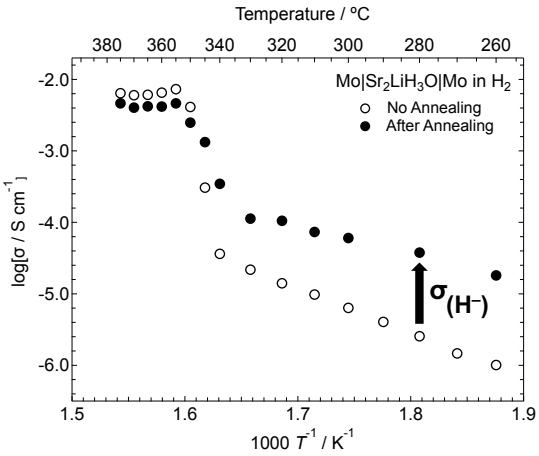


Figure 1. Temperature dependence of ionic conductivity of $Sr_{2-x}LiH_{3-2x}O$

(1) G. Kobayashi, R. Kanno *et al.*, *Science* **351**, 1314 (2016).
(2) S. Yamaguchi, *Science* **351**, 1262 (2016).
(3) A. Watanabe, G. Kobayashi *et al*., *Electrochemistry* **85**, 88 (2017).
(4) N. Matsui, G. Kobayashi *et al*., *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 3228 (2019).
(5) A. Ali, G. Kobayashi *et al*., to be submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2K06

## $A_3GaHO_4$ ($A$=Ba, Sr) A new family of oxyhydrides with p-metal cation

Nur Ika Puji Ayu,[1,2] Fumitaka Takeiri,[1,3] Yumiko Imai,[3] Takashi Saito,[1,2] Takashi Kamiyama,[1,2] and Genki Kobayashi[1,3]
(SOKENDAI,[1] IMSS-KEK,[2] IMS-NINS,[3])

### １．目的

Gallium hydride compounds, including $GaH_3$ (gallane), is generally known as unstable compounds[1]. Although there are some reports of the Zintle phase containing Ga and H atoms[2], as far as our knowledge, the ionic crystal where gallium and hydride ions coexist has never been reported. In this report, we show a new oxyhydride family with gallium cation, $A_3GaHO_4$ ($A$ = Sr, Ba), prepared by solid-state reaction under high pressure.

### ２．実験

Polycrystalline samples of $A_3GaHO_4$ ($A$ = Ba, Sr) were prepared by solid-state reaction under high pressure. The stoichiometric mixture of raw materials, $AH_2$ (99.5%, Mitsuwa Chemical Co.), $AO$ (99.99%, Aldrich) and $Ga_2O_3$ (99.99%, Aldrich) was heated up to 800 °C under 2 GPa for 0.5 hours. The obtained gray-colored powder sample was then characterized by the synchrotron X-Ray Diffraction (SXRD) at BL02B2, SPring-8 and neutron diffraction (ND) at BL09 SPICA, MLF, J-PARC. The thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA) were also done using Rigaku Thermo Plus 8121 with a heating rate of 5 ºC/min up to 500ºC to check the thermal stability of the samples.

### ３．結果および考察

The SXRD patterns showed that the obtained compounds adopt tetragonal $I4/mcm$ unit cells with lattice parameters of 7.28992(1) Å and 11.66234(2) Å for $A$ = Ba, and 6.901414(5) Å and 11.341596(9) Å for $A$ = Sr. Through both SXRD and ND (Fig. 1a) refinements, we propose the crystal structures in which the stacked $A(1)_2H$ layers are separated by isolated $GaO_4$ tetrahedra whose oxygen coordinate to the $A(2)$ atoms, as illustrated in Fig.1b. The TG-DTA results reveal that $Ba_2GaHO_4$ is relatively stable under Ar gas but decomposed under $O_2$. In our presentation, we show the detailed structure including possible vacancies at the $A$ and H sites, and transport properties.

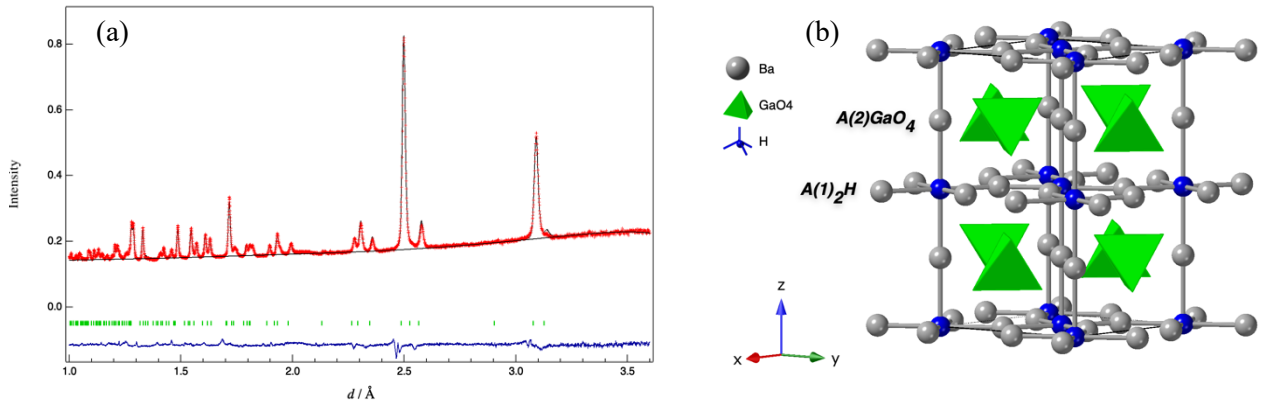



Fig.1. (a) Refined ND pattern of $A$ = Ba and (b) proposed crystal structure of $A_3GaHO_4$.

(1) A. J. Downs, M. J. Goode and C. R. Pulham, *J. Am. Chem. Soc.*,111, 1936–1937 (1989).
(2) M. J. Evans, G. P. Holland, F. J. Garcia-Garcia and U. Haussermann, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12139–12147 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2K07
# プロトン導電性トンネル型リン酸塩 $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の合成、熱安定性と電気化学特性

○松田 泰明[1]、井上 雄太[1]、森 大輔[2]、今西 誠之[2]、東本 慎也[1] (大阪工業大学[1]、三重大院工[2])

Synthesis, thermal stability and electrochemical properties of tunnel phosphate, $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$

Yasuaki Matsuda,[1] Yuta Inoue,[1] Daisuke Mori,[2] and Nobuyuki Imanishi[2] and Shinya Higashimoto[1] (OIT,[1] Mie univ.[2])

## １．目的

ポリリン酸塩 $RbMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ は，一次結合で形成された強固なトンネル型骨格中に，プロトン拡散経路となる水分子鎖をもち，室温から250°Cの広い温度域で高プロトン導電率を示す.[1] トンネル型リン酸塩を 150-300°C で作動するプロトン固体電解質として利用するためには，結晶水の脱離に伴う構造の変化を抑え，トンネル型構造を 500°C 付近まで維持する必要がある．我々は，これまでに，$Rb^+$をイオン半径の小さな$K^+$で置換した系において，トンネル内の結晶水が配位水として高温まで保持されることを見出してきた．我々は，$KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の $Mg^{2+}$をイオン半径の小さな$Ni^{2+}$で置換し，格子を更に収縮させることで，結晶水の配位を利用したトンネル型構造の熱安定性を向上出来ないかと考えた．そこで本研究は，$KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ を合成し，その構造，熱安定性およびプロトン導電特性について調査した．

## ２．実験

試料合成は共沈法で行った．所定のモル比で秤量した$K_2CO_3$と$Ni(OH)_2$を0.5 mol / Lのリン酸水溶液30 mL中に溶解させた後，120°Cで24 h乾燥した．得られた前駆体を大気中，400°C, 12 h焼成し，目的物質を得た．得られた試料について，粉末X線回折測定，熱重量測定，交流インピーダンス法によるプロトン導電率測定を行った．

## ３．結果および考察

本焼成後の粉末 X 線回折測定では，$x = 0$ - 0.18 の全ての組成において，空間群 $R3$ のトンネル型構造[2]に帰属される反射のみが観測され，目的物質の生成が確認された．格子定数は，$a$ 軸，$c$ 軸ともに，$x$ に対して伸長する傾向が確認され，$x = 0 – 0.18$ の範囲に固溶域が存在すると考えられる．熱測定では、室温，150°C 付近，500°C 付近からの脱水による重量減少が観測された．3 段階目の重量減少は，$x = 0$ では殆ど観測されなかったが，$x$ の増加に伴い顕著となった．図 1 に本焼後と 800°C 焼成後の $x = 0$ の粉末 X 線回折図形を示す．800°C 焼成した試料の回折図形は，本焼成後の試料と類似しており，トンネル型骨格が維持されていることが分かった．$x > 0$ の 800°C 焼成後の試料では，トンネル型リン酸塩の反射の他に，熱分解に伴う不純物相の反射が観測された．$x$ の増加とともに，トンネル型構造の熱安定性は低下したが，$KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ は，いずれの組成においても 500°C までトンネル型構造を維持した．$KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ は，2 段階目の脱水反応過程においてその構造を維持するが，3 段階目の脱水反応過程で $Ni^{2+}$欠損の入ったトンネル型骨格を維持できず，その一部が分解すると考えられる．$KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ が 2 段階目の脱水反応過程である 300°C 付近で異なる構造へ変化するのに対して，$KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ のトンネル型構造は熱的に安定であることが分かった．$KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ のプロトン導電率は，$x$ の増加と共に増加した．$x = 0.18$ の試料は，150°C において $10^{-3}$ $Scm^{-1}$ を超える導電率の値を示した．トンネル型リン酸塩 $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ は，熱安定性に優れる新規プロトン導電体であることを明らかにした．

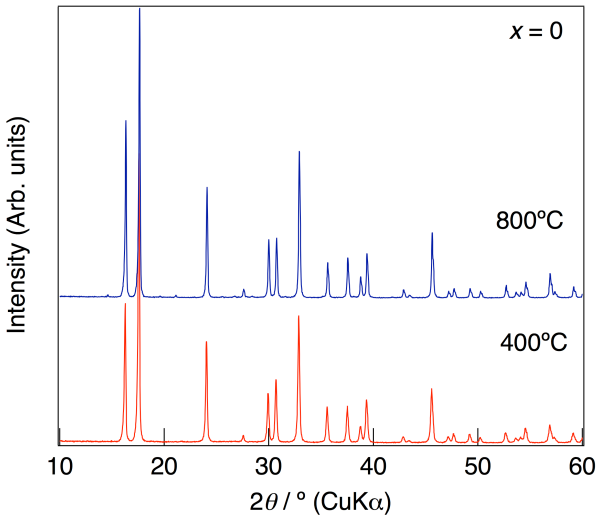



Fig. 1. XRD patterns for $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ synthesized at different temperatures.

(1) Y. Matsuda, et al. *J. Mater. Chem. A*, **1**, 15544 (2013).
(2) A. A.Kapshuk, et al., *Kristallografiya*, **45**, 238 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2K08

## プロトン・酸化物イオン・電子三キャリア混合導電体における物質輸送の等価回路解析

○八代 圭司[1]、奥山 弘太郎[1]、青木 芳尚[2]、川田 達也[1] (1.東北大学、2.北海道大学)

Equivalent Circuit Analysis of Mass Transport of Proton-Oxide-ion- Electron Triple Carrier Conducting Oxides
Keiji Yashiro,[1] Kotaro Okuyama,[1], Yoshitaka Aoki,[2] and Tatsuya Kawada[2] (Tohoku Univ.,[1] Hokkaido Univ..[2])

### １．目的

プロトン伝導性セラミック型燃料電池(PCFC)に使用される電解質材料ではプロトン、酸化物イオン、電子の 3 つのキャリアが存在する。各キャリアの部分導電率は温度、ガス分圧に依存し大きく変化することから、PCFC 開発を加速するためにも材料内での複雑な物質輸送現象についての理解を深める必要がある。PCFC 電解質内部での 3 つのキャリアの輸送現象についてはいくつか報告があるが(1-3)、電極での物質輸送も考慮した解析はほとんどない(4)。特に過電圧が大きい空気極の性能向上が課題であるが、3 つのキャリアの電極反応や物質輸送を含めた解析が必要となる。本発表では、PCFC 作動時の電極および電解質におけるポテンシャル分布および交流インピーダンス応答について汎用回路シミュレータを用いた等価回路シミュレーションを用いて議論を行う。

### ２．実験

点欠陥が理想溶体と扱えるとき、プロトン、酸素空孔、 ホールの 3 つのキャリアが存在する系では局所平衡と電荷中性条件を踏まえた輸送方程式が成立し、プロトン導電体内の物質輸送は各キャリアの各場所における輸送抵抗をそれぞれの化学容量で結んだ梯子回路として表せる(3-4)。この梯子回路を汎用回路シミュレータ LTspice®2 に実装し解析を行った。また等価回路解析と比較するため、空気極、燃料極を PLD で作製した $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$(LSC64)/$BaZrY_{0.1}O_3$(BZY10)/Pd セルを交流 2 端子で評価した。

### ３．結果および考察

LSC64/BZY10/Pd セルで 600℃で行った実験結果を Fig. 1(a)に黒で示す。大きな低周波円弧については酸素分圧に依存して変化したことから空気極由来と考えられる。また Pd 燃料極の低周波円弧への寄与は小さいと考えられる。実験結果を等価回路解析でフィッティングした結果を Fig. 1(b)に青で示す。低周波円弧については空気極での酸素、水素、水蒸気の反応抵抗をパラメータとして概ね再現できたが、10mHz 以上の周波数域では一致していない、等価回路解析で考慮できていない要素がある事を示唆している。このずれは空気極の反応抵抗を変化させても改善できず、Onishi らの三端子法での空気極評価(5)でも観測されていることから、電解質の影響を含んでいるものと考えられる。このことは一般的に電極成分と考えられている円弧に電解質の影響が含まれることを示唆している。

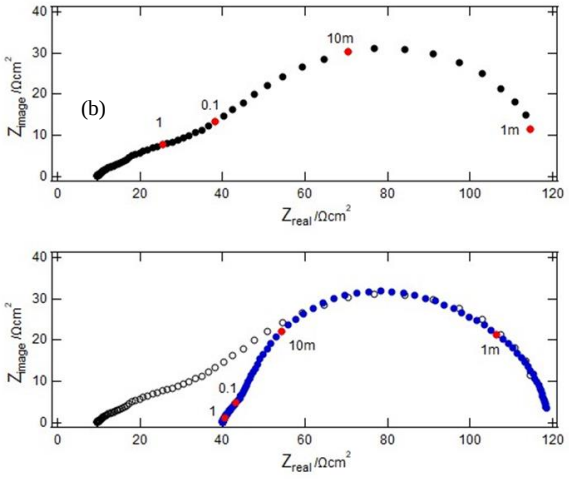



Fig. 1 A.C. impedance spectra of 20 % $O_2$, LSC64/BZY10/Pd 98%H2-2%$H_2O$ at 600 ℃ : (a) experiment al result, (b) Simulated result, cathode resistance: $R_O$=125 Ω 、$R_{H2O}$=75 Ω 、$R_H$=135 Ω ; anode resistance: $R_O = R_{H2O}$ = 108 Ω , $R_H$ = 0 Ω

謝辞　本研究の一部は科学研究費基盤研究 B(19H02796)として行われた。

(1) H. Zhu, et al., Int. J. Hydrogen Energy, 41 (2016) 2931.
(2) D. Poetzsch, et al., Adv. Func. Mater., 25 (2015) 1542.
(3) 川田他、第 44 回固体イオニクス討論会要旨集、2C03（2018）
(4) 奥山他、第 45 回固体イオニクス討論会要旨集、1B13（2019）
(5) T. Onishi et al., J. Electrochem. Soc., 162(3) (2015) F250.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

## セッション3（一般講演）

2020年3月18日(水) 11:00 ～ 11:30 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

### [2K09(一般講演)] レーザー CVD法によるプロトン導電性電解質膜の作製

○酒井 孝明[1]、嘉藤 徹[1]、且井 宏和[2]、田中 洋平[1]、後藤 孝[2] （1. 産業技術総合研究所 、2. 東北大学）

11:00 ～ 11:15

### [2K10(一般講演)] ジルコン酸バリウムにおけるプロトン拡散係数のイットリウム濃度依存性

○奥山 勇治[1]、設楽 一希[2]、桑原 彰秀[3]、山崎 仁丈[4] （1. 宮崎大学、2. 大阪大学、3. JFCC、4. 九州大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2K09

## レーザーCVD 法によるプロトン導電性電解質膜の作製

○酒井孝明[1]，嘉藤徹[1]，且井宏和[2]，田中洋平[1]，後藤孝[2]（産総研[1]，東北大学[2]）

Preparation of Proton Conducting Oxide Electrolyte by Using Laser CVD Method
Takaaki Sakai,[1] Tohru Kato,[1] Hirokazu Katsui[2], Yohei Tanaka[1] and Takashi Goto[2] (AIST.,[1] Tohoku Univ.[2])

### １．目的

近年、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の市場投入が始まっている。SOFC は高効率という強みがあるものの、高コストという欠点を有するため普及速度は十分とは言い難い。コストを下げる方法の一つとしては作動温度を下げることで、低コスト部材を使用できるようにすることなどが挙げられる。例えば、電解質を現状の酸化物イオン($O^{2-}$)導電体から、より低温で良好なイオン導電性を有する $Ba(Zr,Y)O_{3-\delta}$(BZY)系プロトン($H^+$)導電体に変えることで動作温度の低減が可能である。しかしながら、BZY は難焼結性であり、薄膜電解質作成に広く用いられるスラリーコートなど法では、1500℃以上の焼結温度が必須となる。一方、1500℃以上で焼成すると、燃料極に用いられる Ni と反応しプロトン導電性が大きく低減するという問題が発生する。

近年、赤外レーザー照射型の化学蒸着(LCVD)による成膜法が後藤らによって提案されている[1,2]。本手法は、1000℃以下の低温成膜が可能であるだけではなく、従来よりも高速かつ大面積や曲面にも成膜が可能である[1]。従って、本手法は低温にて Ni との反応を抑制した状態で緻密 BZY 薄膜の作製ができるポテンシャルを有する。そこで、本発表では LCVD を用いた BZY 電解質膜作成法を検討した。その結果、緻密な BZY 電解質膜を AlN 基板上に低温・高速で作成できたため報告する。

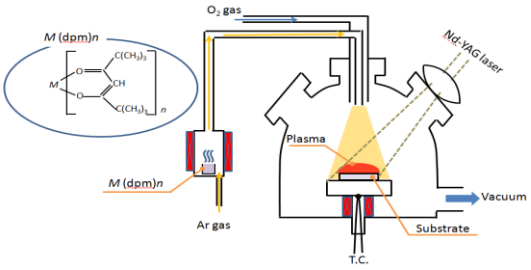



Fig. 1 Schematic illustration of LCVD System

### ２．実験

Fig. 1 に LCVD 成膜装置の概略を示す。各種 Ba, Zr, Y dpm 塩をサンプルコンテナに入れ加熱し Ar ガスでスイープすることで、それぞれの dpm 蒸気を真空容器中央のステージヒーター上の AlN 基板へ投入する形となっている。また、$O_2$ ガスは別経路にて AlN 基板に投入するダブルノズル構造となっている。成膜時の雰囲気ガス圧を 500 Pa に保持し、その後、レーザーを AlN に 10 分間照射することで成膜を行った。レーザーには 1064 nm 波長の YAG レーザーを用いた。また、レーザーパワーは約 200 W であった。堆積した BZY 薄膜に関しては XRD、SEM-EDX および電気導電率測定を用いて物性評価を行った。

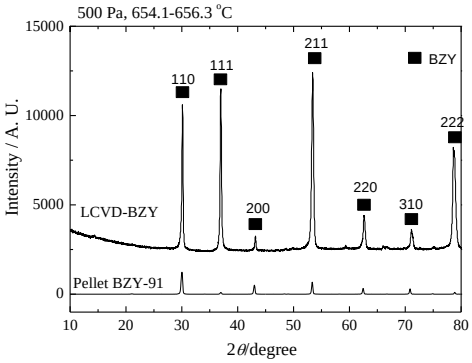



Fig. 2 XRD pattern of the LCVD sample

### ３．結果および考察

Fig. 2 に LCVD により成膜したサンプルの XRD パターンを示す。また比較のため、固相反応法によって作製した $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$(BZY-91)粉体の XRD パターンを示す。Fig. 2 より、配向しているものの XRD パターンのピーク位置が BZY-91 ものと一致することがわかる。従って、LCVD 法によって AlN 上に BZY 膜が作製できたことが示された。また、Fig. 3 に作製した BZY 膜の断面 SEM 像を示す。SEM 像より膜厚が大体 16 μm 程度であることがわかった。成膜時間は前述のように 10 min 程度であるため、成膜スピードは大体 1.6 μm/min となり、他の成膜法と比較しても成膜スピードが速いことが示された。その他の物性に関しては当日の講演にて報告する。

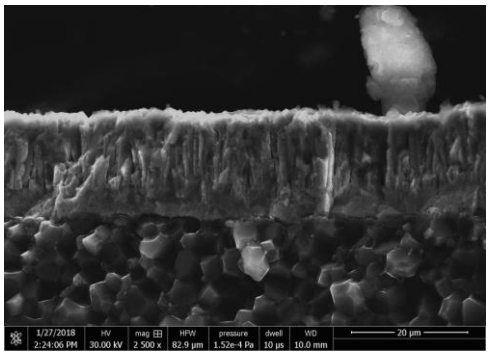


Fig. 3 Cross-section SEM image of the LCVD sample

(1) 後藤孝，熱およびレーザーCVD による高速コーティング，SOKEIZAI 51 (2010) 20-25.
(2)T. Goto, et al., J.Alloys Compd. 485 (2009) 451-455.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2K10

## ジルコン酸バリウムにおけるプロトン拡散係数のイットリウム濃度依存性

○奥山 勇治[1]、設楽 一希[2]、高橋和也[1]、桑原 彰秀[3]、山崎 仁丈[4]
（宮崎大学[1]、大阪大学[2]、JFCC[3]、九州大学[4]）

Yttrium concentration dependence on proton diffusivity of barium zirconate
Yuji Okuyama[1], Kazuya Takahashi[1], Kazuki Shitara[2], Akihide Kuwabara[3] and Yoshihiro Yamazaki[4]
(Univ. Miyazaki[1], Osaka Univ.[2], JFCC[3], Kyushu Univ.[4])

### １．目的

$BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ は酸化物プロトン伝導体の中で高いプロトン伝導度と高い $CO_2$ 耐性を併せ持つことから、中低温作動型の燃料電池や水蒸気電解セル、水素センサーとしての利用が期待されている[1, 2]。BaZrO3 のようなペロブスカイト構造を有する酸化物にアクセプターとして機能する低原子価カチオンを置換すると電荷を補償するために酸化物イオン空孔が形成する。その酸化物イオン空孔を介して結晶内に水蒸気を取り込み、酸化物イオン空孔を酸化物イオンで埋めて侵入サイトにプロトンが導入される。プロトンの溶解量は溶解機構から酸化物イオン空孔濃度すなわちドーパント濃度に対して単調増加することが予想される。一方で $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ のプロトン伝導度については Han らによって $x$=0.2 までは Y 濃度の増加と共に伝導度が増加するが $x$=0.2 以上で Y 濃度の増加と共に減少することが報告されている[3]。プロトン伝導度はプロトン濃度と拡散係数の積に比例し、高濃度の Y 添加に伴う導電率の低下は拡散係数の低下が原因であると考えられる。

本研究は $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ の導電率もしくは拡散係数対して Y 濃度の増加が与える影響を明らかにするため、プロトン拡散係数の Y 濃度依存性を実験的に調べると共に第一原理計算を用いたプロトン経路探索により Y 高濃度添加時のプロトン拡散機構について検討した。

### ２．実験

化学溶液法によって合成した $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$(x=0.05, 0.10, 0.20, 0.30)の電気伝導度及び熱重量測定を行った。試料はディスク形状のものを使用した。電気伝導度測定は交流２端子法により 2.3%$H_2O$-$N_2$($10ppmO_2$) 雰囲気下で 800℃から 34℃にて行った。さらに、高温における正孔伝導の影響を無視できる条件である 800℃から 400℃、2.3%$H_2O$-1%$H_2$-Ar 中にて電気伝導度を測定した。熱重量分析は dry-$N_2$($10ppmO_2$)、800℃にて 1 時間保持後、2.3%$H_2O$-$N_2$($10ppmO_2$)雰囲気下で 1000℃から 50℃まで行った。さらに 800℃から 400℃、2.3%H2O-1%H2-Ar 中にて熱重量分析を行った。得られたプロトン伝導度とプロトン濃度から拡散係数を求め、プロトンとイットリウムの会合を基にした解析[4]にてプロトンの移動エネルギーと会合エネルギーを求めた。

第一原理計算とグラフ理論を用いた拡散経路探索手法の開発を行い、Y 添加 $BaZrO_3$ に対して適用した。$BaZrO_3$ 2×2×2 スーパーセルの Y 12.5 at%および 25 at%添加構造の網羅的第一原理計算のデータベースを基に、グラフを作成した。深さ優先探索法を用いて、経路上の配置のエネルギーを最小化する経路探索アルゴリズムを作成しプロトン拡散経路を調べた。

### ３．結果および考察

プロトン伝導度は既報と同様に $x$=0.2 までは Y 濃度の増加と共に伝導度が増加するが $x$=0.2 以上で Y 濃度の増加と共に減少した。プロトン溶解量は Y 濃度と共に増加することを確認した。さらに水和エネルギーを求めた結果、Y 濃度による大きな違いは見られなかった。

プロトン伝導度と溶解量から求めたプロトン拡散係数は Y 濃度の増加に伴い減少することが分かった。さらに拡散係数の温度依存性より解析的に求めたプロトンの移動エネルギーと会合エネルギーは Y 濃度の増加と共に増加しており、拡散係数が低下する主な原因であることが分かった。さらに第一原理計算とグラフ理論を用いた拡散経路探索から得られた拡散経路から Y 濃度の増加とともに、会合エネルギーおよび移動エネルギーが増加する傾向が示唆され、実験で得られた傾向と一致した。

(1) K.D. Kreuer, *Solid State Ionics*, **125**, 285 (1999).
(2) K. Bae, et al., Nat. Commun. **8**, 14553 (2017).
(3) D. Han, N. Hatada, T. Uda, *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 3745 (2016).
(4) Y. Yamazaki, et al. *Nature materials*, **12** 647 (2013)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

## セッション4（特別講演）

2020年3月18日(水) 11:30 ～ 12:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

### [2K11(特別講演)] エネルギー変換・貯蔵材料の欠陥化学と電気化学機能に関する研究

○中村 崇司[1] （1. 東北大学）

11:30 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2K11

## エネルギー変換・貯蔵材料の欠陥化学と電気化学機能に関する研究

○中村崇司（東北大学）

Defect chemistry and electrochemical properties of energy storage/conversion materials

Takashi Nakamura (Tohoku Univ.)

### １．目的

化合物の組成が量論組成から逸脱する不定比性は材料の機能性を決定づける要因である．特に酸化物においては酸素量が定比組成から逸脱する「酸素不定比性」が起こり，酸素空孔や格子間酸素などの格子欠陥および電子的欠陥が材料内に導入され，電気化学機能が発現・増強される．つまり，その特性を設計・制御するには，材料に内包される欠陥種の構造と濃度，諸物性との関係性を理解することが極めて重要である．こうした欠陥化学および固体イオニクスに基づいた取組みが，エネルギー貯蔵・変換技術のさらなる発展に繋がると信じ，機能性材料の電気化学機能発現に関する研究を進めている．

### ２．蓄電材料の酸素脱離現象と欠陥化学

著者はこれまで，高温電気化学デバイスに利用される混合導電性酸化物を中心に研究を進めてきたが[1-3]，近年では蓄電池などの室温近傍で動作する電気化学デバイスの研究にも取り組んでいる[4,5]．その例として，リチウムイオン電池正極材料における酸素脱離現象に関する研究例を紹介する[5]．リチウムイオン電池では優れた電極特性を示す Li-遷移金属複合酸化物が正極活物質として多用されているが，酸化物系正極では格子から酸素が脱離する「酸素脱離」が起こることが報告されている．酸素脱離は電池特性を悪化させるだけでなく，電池の異常発熱のきっかけとなる重要な現象であるが，そのメカニズムについて十分な理解がなされているとは言い難い．そこで著者らは欠陥化学的アプローチに基づいて酸化物系正極の酸素脱離現象を研究している．例えば Li 過剰系正極 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ は母構造を維持したまま 2 mol%程度の酸素欠損を受け入れることができ，それ以上酸素が脱離すると還元分解することが分かった（Figure 1）．さらに酸素脱離挙動を欠陥平衡モデルで解析することで，酸素空孔生成エネルギーが約 2.0 eV となることを実験的に示すことに成功した．

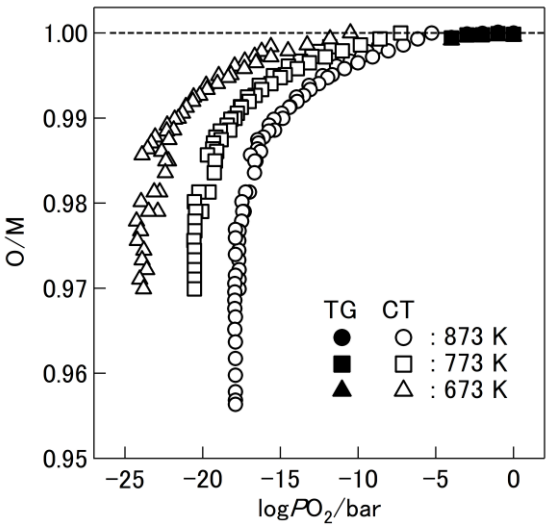



Figure 1. Oxygen release behavior of $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ evaluated by thermogravimetry (TG) and coulometric titration (CT). O/M = 1 represents the stoichiometric oxygen content [5].

### ３．今後の展望

上記研究では，酸化物イオン伝導体を使った電気化学セルにより「酸素の化学ポテンシャルと酸素組成」の関係性を評価した．最近ではこの手法を積極的に材料合成に活用することを検討している．上記セルを使うと、印可電圧により材料合成時の化学ポテンシャル（= 反応駆動力）を能動的に制御することが可能となり，従来技術の延長では実現不可能な機能性の付与や増強が期待できる．以上の着想に基づき，著者は固体電解質リアクターの開発とそれを活用した新規材料の合成や機能性開拓に取り組んでいる．

(1) T. Nakamura, *et al., J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 10471.
(2) T. Nakamura, *et al., PCCP*, 2016, **18**, 1564.
(3) T. Nakamura, *et al., Solid State Ionics*, 2009, **180**, 368.
(4) T. Nakamura, *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 19968.
(5) T. Nakamura, *et al., J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 5009

***謝辞*** 一連の研究を進めるにあたり，東北大学 水崎純一郎先生，川田達也先生，八代圭司先生，雨澤浩史先生をはじめとする，固体イオニクスに関わる多くの先生方のご指導を賜りました．ここに謝意を表します．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

# 【キャパシタ技術の新しい展開】

## セッション7（一般講演）

2020年3月18日(水) 10:15 ～ 11:15 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

主催：キャパシタ技術委員会

[2L01(一般講演)] 活性炭素繊維織布電極における電気二重層容量の電解液溶媒依存性

○白石 壮志[1]、畠山 義清[1]、渡辺 裕[1] （1. 群馬大学）

10:00 ～ 10:15

[2L02(一般講演)] $Li_4Ti_5O_{12}$//nano-$Li_3V_2(PO_4)_4$スーパーレドックスキャパシタの長期充放電サイクル機構の解明

○沖田 尚久[1]、Võ Nguyên Hng Trang[1]、原田 雄太[1]、岩間 悦郎[1]、直井 和子[2]、直井 勝彦[1,3] （1. 東京農工大学、2. (有)ケー・アンド・ダブル、3. 次世代キャパシタ研究センター）

10:15 ～ 10:30

[2L03(一般講演)] キャパシタ級の高速反応に向けたSi置換型バナジン酸リチウムの$Li^+$拡散性向上アプローチ

○松村 圭祐[1]、髙木 健太[1]、瀧澤 樹[1]、椎名 猛[1]、岩間 悦郎[1]、直井 和子[2]、直井 勝彦[1,3] （1. 東京農工大学、2. （有）ケー・アンド・ダブル、3. 東京農工大学次世代キャパシタ研究センター）

10:30 ～ 10:45

[2L04(一般講演)] 加圧熱水処理によりキシロオリゴ糖を抽出した竹残渣を原料とする活性炭の電気二重層キャパシタ電極への応用

○坪田 敏樹[1]、石本 航太郎[1]、熊谷 聡[2]、林 信行[2] （1. 九州工業大学、2. 佐賀大学）

10:45 ～ 11:00

[2L05(一般講演)] 化学重合ポリアニリン電極を用いたハイブリッドキャパシタの性能

○大澤 利幸[1]、上田 寛[1]、秋丸 翔太朗[1]、東 晃平[1]、浦野 一真[1] （1. 大阪工業大学）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

# 2L01

## 活性炭素繊維織布電極における電気二重層容量の電解液溶媒依存性

○白石壮志[1]，畠山義清[1]，渡辺 裕[2]（群馬大院・理工[1]，群馬大・工[2]）

Electrolyte-solvent dependence of the electric double layer capacitance in activated carbon fiber electrode
Soshi Shiraishi,[1] Yoshikiyo Hatakeyama,[1] and Yuu Watanabe[2] (Gunma Univ.,[1] Gunma Univ.(former affiliation)[2])

### １．目的

スルホン類は耐酸化性が高い溶媒の 1 つとして知られている。例えば、スルホラン（SL）やエチルイソプロピルスルホンを電気二重層キャパシタ（EDLC）の電解液の溶媒に使用すると、プロピレンカーボネート（PC）などの炭酸エステル系電解液よりも高電圧充電時の耐久性が向上する[1,2]。一方でわれわれは、SL 系電解液を用いた場合、活性炭電極のミクロ孔の発達がある一定以下になると PC 系電解液と比べ著しいイオン篩効果が生じることを明らかにした[2]。本研究では、ミクロ孔の発達が中程度の活性炭素繊維（ACF）織布電極を用いて種々の溶媒を用いた電解液中における電気二重層容量（$C_{dl}$）を評価し、活性炭電極のイオン篩効果に影響を与える溶媒の物理化学的因子について考察を行った。

### ２．実験

アルゴン雰囲気のグローブボックス内にて 0.5 mol $L^{-1}$ の$(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$（0.5 M $TEMABF_4$）を種々の有機溶媒に溶解させ、複数の電解液を調製した。これらの電解液中におけるフェノール樹脂系 ACF 不織布（BET 比表面積: 1280 $m^2$ $g^{-1}$, 平均ミクロ孔幅: 0.95 nm）電極の $C_{dl}$ を三極式･定電流法（電流密度 10 mA $g^{-1}$, 電位範囲 2 – 4 V vs. $Li/Li^+$, 40℃）にて評価した。なお、本研究では速度論的な効果、すなわち電解液のイオン伝導度が ACF の $C_{dl}$ に影響しないように電流密度を 10 mA $g^{-1}$ と非常に小さく設定した。

### ３．結果および考察

アセトニトリル（AN）、PC, および SL を電解液の溶媒として使用した場合の定電流分極曲線を **Fig. 1** に示す。SL 系電解液では ACF の自然電位（約 3Vvs.$Li/Li^+$）以下の電位領域において曲線の傾きが急になっており、カチオン吸脱着に関する著しいイオン篩効果が観察された。この結果は既報と一致する[2]。全電位範囲（2 – 4 V vs. $Li/Li^+$）における $C_{dl}$ は、AN (103 F $g^{-1}$ F $g^{-1}$) > PC (92 F $g^{-1}$) >> SL (54 F $g^{-1}$)となった。また、イオン導電性が低い希薄な電解液（0.1 M $TEMABF_4$/PC）中の $C_{dl}$ は、0.5 M $TEMABF_4$/PC の 96% とほぼ同程度であり、0.5 M $TEABF_4$/SL の $C_{dl}$ よりも大きい値となった。この結果からも、$C_{dl}$ に対するイオン伝導度の影響は小さいことが確認された。

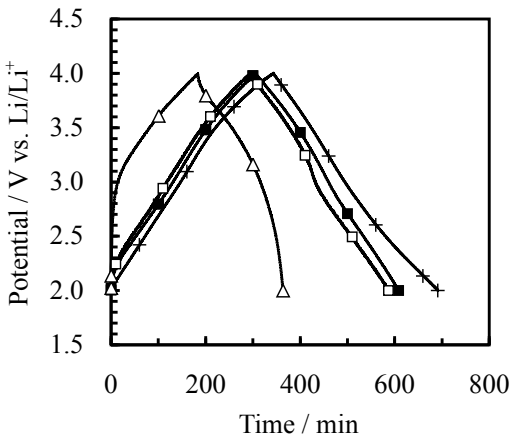



**Fig. 1** Charge-discharge curve of 3 electrode cells with electrolytes of 0.5 M $TEMABF_4$/solvents (＋: AN, ■: PC, □: 0.1 M $TEMABF_4$/PC, △: SL).

各種溶媒の粘性率は SL(10 mPa s, 30 °C) >PC(2.5 mPa s, 25 °C) >AN(0.35 mPa s, 25 °C)であるので、粘性率が $C_{dl}$ を支配しているように見える。しかし、0.5 M $TEABF_4$/SL におけるアニオン吸脱着（3Vvs.$Li/Li^+$以上の電位領域）に関する $C_{dl}$ は 0.5 M $TEMABF_4$/PC とあまり変わらないことから、容量の溶媒依存性を粘性率によって説明することは難しい。一方、溶媒の分子体積については、SL(0.158 $nm^3$, 30 °C) > PC(0.142 $nm^3$, 25 °C) > AN(0.088 $nm^3$, 25 °C)の順となっている。溶媒も電解質イオンと共にミクロ孔内に存在する場合、分子体積が大きければミクロ孔内の電解質イオン、特にイオン径の大きなカチオンの拡散が妨げられることは十分にあり得る。したがって、今回の結果は溶媒の分子体積もイオン篩効果に影響を与える因子であることを示唆しているものと考えられる。

(1) K. Chiba, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A872 (2011).
(2) Y. Watanabe and S. Shiraishi, *TANSO*, **288**, 128 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2L02

## $Li_4Ti_5O_{12}$//nano-$Li_3V_2(PO_4)_3$ スーパーレドックスキャパシタの長期充放電サイクル機構の解明

○沖田尚久[1]，　Võ Nguyên Hồng Trang[1]，原田雄太[1]，岩間悦郎[1]，直井和子[2]，直井勝彦[1,3]
（東京農工大院工[1]，(有)ケー・アンド・ダブル[2]，次世代キャパシタ研究センター[3]）

Prolonged cycle performance of $Li_4Ti_5O_{12}$//nano-$Li_3V_2(PO_4)_3$ for SuperRedox Capacitors
Naohisa Okita,[1] Trang Nguyên Hồng Võ,[1] Yuta Harada,[1] Etsuro Iwama,[1] Wako Naoi,[2] Katsuhiko Naoi[1,3]
(Tokyo Univ. of Agri. & Tech.,[1] K &W Inc.,[2] Advanced Capacitor Research Center [3])

### １．目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)の活性炭電極を，高速充放電可能かつ高サイクル特性を有するチタン酸リチウム($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO)負極に置き換えたナノハイブリッドキャパシタを構築することで，高速充放電特性・高サイクル特性はそのままに，3 倍のエネルギー密度の向上を達成している[1]．ここから，正極も高速・高容量・高サイクル特性の電極材料に置き換えることでさらなるエネルギー密度の向上が達成できる．その正極材料として，筆者らがキャパシタレベル(充放電レート >300C)まで高速化させたリン酸バナジウムリチウム[$Li_3V_2(PO_4)_3$, LVP]/多層カーボンナノチューブ(MWCNT)複合体を用いた．これにより構築した LTO//LVP スーパーレドックスキャパシタ(フルセル)では，EDLC と比較してエネルギー密度が 5 倍に向上し，10,000 回もの高いサイクル安定性を示した[2]．既往の研究においても LTO//LVP フルセルを構築した例があるが，500 サイクル以上のサイクル特性を示した例はない[3]．サイクル特性が低い要因は LVP 正極からの V 溶出によるものだと考察されているが，その詳細なメカニズムは明らかにされていなかった．本発表では LTO//LVP フルセルの V 溶出抑制による長期充放電サイクル安定化機構について明らかにした．

### ２．実験

負極に LTO，正極に LVP/MWCNT(70/30, wt.%)複合体を用いたラミネート型 LTO//LVP フルセルを構築した．電解液には 1M $LiPF_6$ / EC:DEC (1:1, vol.%)，バインダーには PVDF(10 wt.%)を用いた．充放電試験は電圧を 1.5-2.8 V に制御し，10C(1.315 A $g^{-1}$)で実施した．

### ３．結果および考察

Fig.1 に LTO//LVP フルセルの充放電試験結果を示した．未処理の LTO//LVP フルセルでは充放電に伴い容量劣化および負極と正極の充電状態(SOC)のずれが観測された．10,000 サイクル後の電極表面について，XPS・ICP-MS 測定・SEM 観察を行ったところ，LVP 正極では大きな変化が観測されず，LTO 負極において V の析出と電解液の分解物が観測された．このことから，LTO//LVP フルセルの劣化機構として次のように考えられた．1) LVP 正極から溶出した微量の V が LTO 負極表面に堆積する．2)LTO 負極上の V が電解液と反応し，過電圧が生じる．3)LTO 負極と LVP 正極で SOC のずれが生じ，容量劣化が生じる．

そこで，LTO 負極に対してプレコンディショニング処理(Li プレドープ・電気化学処理)を実施することにより，SOC ずれの緩和と予め LTO 負極表面に保護膜を形成させることを試みた．その結果，プレコンディショニング処理後の LTO//LVP フルセルでは 10,000 サイクル後の容量維持率は 77%を示し，未処理 LTO//LVP フルセル(54%)と比較してサイクル特性が向上した．また，10,000 サイクル後の LTO 負極表面において，V の析出量が減少していること，プレコンディショニング処理で形成した保護膜が維持されていることが観測された．このことから，プレコンディショニング処理により，LTO 負極上への V の析出が抑制され，それに続いて充放電中の電解液分解・SOC ずれが抑制されたことで，10,000 回もの長期充放電サイクル安定性を実現したと考えられた．

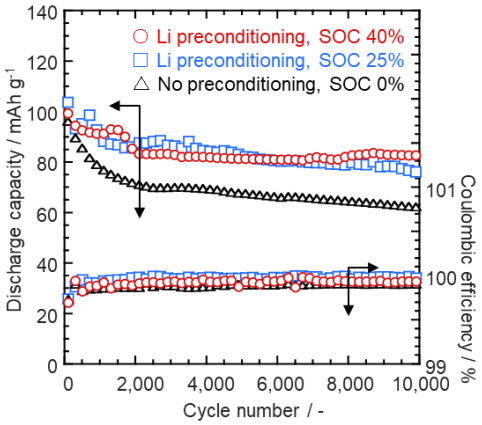



**Fig. 1** Cycle performances for LTO//LVP full cells.

(1) K. Naoi *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9363 (2012).
(2) N. Okita *et al.*, *Electrochemistry*, **87**(3), 148 (2019).
(3) C. Liu *et al.*, *Energy Storage Mat.*, **5**, 93 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2L03

## キャパシタ級の高速反応に向けた Si 置換型バナジン酸リチウムの Li⁺拡散性向上アプローチ

○松村圭祐(M2, kmatsumura234@st.go.tuat.ac.jp)[1]，髙木健太[1]，瀧澤樹[1]，椎名猛[1]，岩間悦郎[1]，直井和子[2]，直井勝彦[1,3]
（東京農工大学[1]，（有）ケー・アンド・ダブル[2]，東京農工大学次世代キャパシタ研究センター[3]）

Enhanced $Li^+$ diffusion in a $Li_3VO_4$ crystal through a Si-substitution for Super Capacitor-class fast reaction

Keisuke Matsumura,[1] Kenta Takagi,[1] Itsuki Takizawa,[1] Takeshi Shiina,[1] Etsuro Iwama,[1] Wako Naoi,[2] and Katsuhiko Naoi[3] (Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[1] K&W Inc.,[2] Advanced Capacitor Research Center[3])

### １．目的

高速な $Li^+$脱挿入反応が可能な電池材料を両極に適応した「スーパーレドックスキャパシタ(SRC)」[1]はキャパシタ級の高入出力・高安全性・高サイクル性と電池級のエネルギー密度を両立できる新規蓄電デバイスである．β-$Li_3VO_4$ (LVO)は大きな理論容量（394 mAh $g^{-1}$，2 電子反応時）を有する上，0.4-1.3 V *vs.* Li/$Li^+$に反応電位を持つことで, チタン酸リチウムを超える高セル電圧と Li デンドライト析出リスクの抑制が可能な SRC 用負極材料として期待される．また，結晶構造変化の小さい 1 電子反応に電位範囲を制限することで分極を抑制し，充放電を効率化できる[2]．

しかしながら，LVO は $Li^+$挿入の進行と共に $Li^+$拡散係数($D_{Li+}$)が 1/100 程度まで低下する性質があり，キャパシタ用途での利用に向けて $Li^+$拡散の高速化が必要である．本研究では，$D_{Li+}$の低下要因を $V^{n+}$の規則配列によるものと考え[3]，LVO 中の $V^{5+}$を $Si^{4+}$に置換にすることで $V^{n+}$配列を結晶中で無秩序化し，$D_{Li+}$の向上を試みた．合成された $Li_{3+x}V_{1-x}Si_xO_4$ (LVSiO)は潤滑な $Li^+$拡散性に起因する高速反応性(>100C)，および低体積変化率(<1 vol%)が期待され，電池材料級の高エネルギー密度とキャパシタ級の高パワー密度，高サイクル特性を両立させた材料設計を実現可能と考えられる．電気化学特性向上の要因と結晶構造の関係性を議論するため，GITT 試験によって $Si^{4+}$置換量と $D_{Li+}$の関係性を解析し，$Li^+$拡散性向上メカニズムを考察した．

### ２．実験

出発原料である $V_2O_5$, $Li_2CO_3$, $SiO_2$ の混合粉末を空気下焼成し，$Li_{3+x}V_{1-x}Si_xO_4$ (LVSiO)($0 \leqq x \leqq 0.4$)を得た．合成したサンプルについて X 線回折（XRD），中性子回折を用いて結晶構造を解析した．電気化学特性を十分に引き出すため，遊星ボールミルにより活物質を湿式粉砕した後，20 wt%の多層カーボンナノチューブと複合化させた．電気化学特性評価は対極に Li 金属，電解液に 1 M $LiPF_6$/EC:DEC (1:1, vol%)を用いた 2032 型コインセルで行った．固体内の $D_{Li+}$は GITT 試験を用いて算出した．なお，電位範囲は 1 電子反応領域(2.5-0.7 V *vs.* Li/$Li^+$)に限定した．

### ３．結果および考察

XRD，中性子回折から $Si^{4+}$置換した系で空間群 Pnma に属する LVSiO が合成されていることを確認した. 電気化学特性評価として出力レート試験結果を比較したところ，高電流密度時(100C; 1C は 1 電子反応の理論容量から算出)における容量維持率は 25% (β-LVO)から 65% (Si20%)まで劇的に増加していることが確認された．$Si^{4+}$置換と $D_{Li+}$の関係性を明らかにするため，GITT 試験を用いて各置換割合の $D_{Li+}$を算出した結果を Fig.1 に示す. $Si^{4+}$置換量の向上と共に $D_{Li+}$の低下が抑制されており，20%以上の置換で $D_{Li+}$の落ち込みが解消されることが確認された．$D_{Li+}$の低下メカニズムについて，$Li^+$挿入反応時には $V^{5+}$が $V^{4+}$へ還元されるが，生成した $V^{4+}$には還元電子が局在化しており，クーロン力による $Li^+$の束縛が拡散性を低下させていると考えられる．それに対し，置換された $Si^{4+}$上には電子が局在化せず，V サイトにランダム分散していることから，生成する $V^{4+}$の束縛力が分散されることで $Si^{4+}$置換型 LVO の拡散性が向上したと考察した．

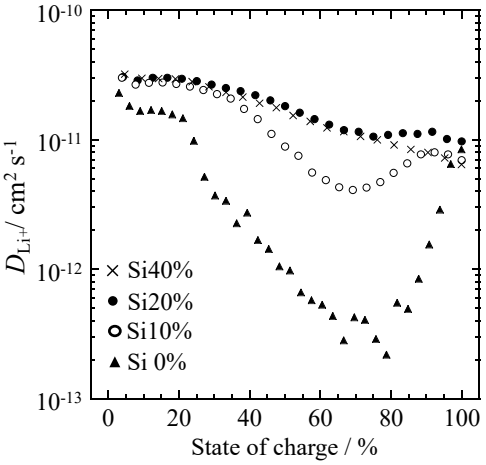



**Fig. 1.** $Si^{4+}$置換量と $D_{Li+}$の関係性

### 参考文献

1) 岩間悦郎,木須一彰,直井和子，直井勝彦, *日本エネルギー学会機関紙 えねるみくす*, 97, 328-334 (2018)
2) E. Iwama *et al*., *ACS Nano*, **10**(5) 5398 (2016).
3) P. Rozier *et al*., *Chem. Mater.*, **30**(15), 4926 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2L04

## 加圧熱水処理によりキシロオリゴ糖を抽出した竹残渣を原料とする活性炭の電気二重層キャパシタ電極への応用

○坪田 敏樹[1]，石本 航太郎[1]，熊谷 聡[2]，林 信行[2] (九工大[1]，佐賀大[2])

Application of activated carbon derived from bamboo residue of HCW treatment for extraction of xylo-oligosaccharide as EDLC electrode

Toshiki Tsubota,[1] Kotaro Ishimoto,[1] Satoshi Kumagai[2], and Nobuyuki Hayashi[2] (Kyutech,[1] Saga Univ.[2])

### １．目的

本研究の発表者らは放置竹林の問題の解決を目的として，竹の加圧熱水処理によりキシロオリゴ糖を取り出し，その固体残渣から電気二重層キャパシタ用電極材料作製する「竹のカスケード利用」を考え，加圧熱水処理後の竹の固体残渣を原料として KOH 賦活による活性炭作製が可能であることを示しその材料の電気二重層キャパシタ電極としての静電容量を報告した[1]。本研究では，加圧熱水処理後の竹の固体残渣を原料として，メソ細孔が形成される賦活方法として知られている，リン酸や塩化亜鉛を用いた賦活と，ミクロ細孔が形成される賦活方法として知られている，KOH や $CO_2$ を用いた賦活方法を組み合わせて，活性炭の細孔径を制御して電気二重層キャパシタ電極材料としての性能を向上させることを試みた．

### ２．実験

竹粉末(5 g)と蒸留水(45 g)を高圧用反応容器(HU-100，三愛科学株式会社)に密閉し，200℃×2~3 h の条件で加圧熱水処理後，加熱後容器を急冷した．その後ろ過により固体残渣とろ液を分別し，固体残渣を 80℃一晩乾燥させた．二段階賦活の一回目の賦活として重量比で(固体残渣):(リン酸または塩化亜鉛) = 1:3 で混合してから 70℃×8h 加熱後 105℃一晩または二晩で乾燥させた．混合物を $N_2$ 気流化で 500℃×1 h で加熱し賦活処理を行った(リン酸賦活試料は”P3-500”, 塩化亜鉛賦活試料は”Z3-500”と表記). その後, (P3-500 または Z3-500):(KOH) = 1:B(B = 1~3)の割合で混合後 800℃×1h で加熱した(“P3KB”, “Z3KB”と表記)．または P3-500，Z3-500 を $CO_2$ 気流下で 800℃×2 h で $CO_2$ 賦活を行った(“P3CO2-2h”, “Z3CO2-2h”と表記，また未処理の竹由来の試料は”U”, 固体残渣由来の試料は”R”を先頭に表記). 得られた賦活試料の, N2 吸着等温線, $CO_2$ 吸着等温線, SEM 観察, を行った．賦活試料とアセチレンブラック，ポリテトラフルオロエチレンを混錬して電極シートを作製し，1M $H_2SO_4$ を電解液，集電極，対極に Pt 板を用いた三極式セルでサイクリックボルタンメトリー(CV)試験と定電流充放電試験を行い静電容量を算出した．

### ３．結果および考察

加圧熱水処理後の水溶液を分析したところ, 本実験で行なった加圧熱水処理の方法の場合，(200℃×2.5 h)の条件で最もキシロオリゴ糖が多く含まれることがわかった. そこでこの条件で作製した固体残渣を炭素材料の出発原料として使用した. リン酸賦活を行った試料の静電容量の電流密度依存性を Fig. 1 に示す．リン酸賦活後に KOH 賦活を行った試料(P3K1)は, ミクロ細孔とメソ細孔が共存してメソ細孔による高いイオンアクセス性により高電流密度でも大きな静電容量を維持すると予想した．しかし，リン酸賦活後に CO2 賦活を行った試料のほうが高電流密度領域で大きな静電容量を示した．塩化亜鉛賦活の場合も，塩化亜鉛賦活後に KOH 賦活を行った試料より，塩化亜鉛賦活後に $CO_2$ 賦活を行った試料のほうが, 電流密度の増大に伴う静電容量の減少の程度が小さかった．しかし，塩化亜鉛賦活後に KOH 賦活を行った試料のほうが静電容量の値が大きい結果となった．Z3K3 では BET 比表面積は 2499 $m^2\ g^{-1}$ で最も高く, この試料は低電流密度で高い静電容量を示した．塩化亜鉛賦活後に $CO_2$ 賦活した試料は，塩化亜鉛賦活後に KOH 賦活した試料より BET 比表面積は小さいために低電流密度では低い静電容量を示すが，メソ細孔容積は大きいため高電流密度では高い静電容量を示すと考えられる．

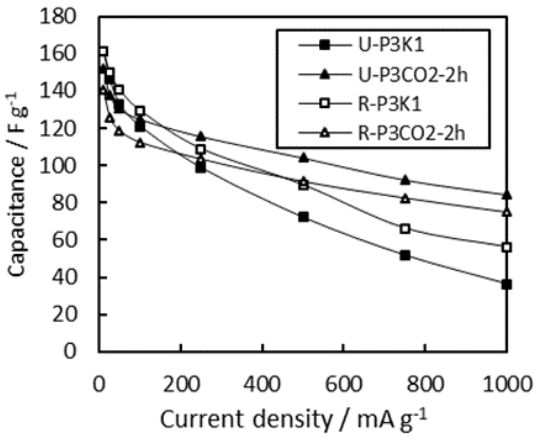



Fig. 1 capacitance values of $H_3PO_4$-activated samples.

(1) T. Tsubota, K. Ishimoto, S. Kumagai, S. Kamimura, T. Ohno, *J. Porous Mater.*, **25**, 1541 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2L05

## 化学重合ポリアニリン電極を用いたハイブリッドキャパシタの性能

○大澤 利幸、上田 寛、秋丸 翔太郎、東 晃平、浦野 一真 (阪工大 工 環境工)

Performance of hybrid capacitor using chemically polymerized polyaniline electrode
Toshiyuki Osawa, Hiroshi Ueda, Shotaro Akimaru, Kohei Azuma, Kazuma Urano
(OSAKA INSTITUTE OF TECHNOLOGY)

### 1. 目的

p 型導電性高分子材料であるポリアニリン電極は二次電池の高出力正極材料として応用されてきたが，電解重合ポリアニリン薄膜はキャパシタ電極としても多くの研究がある [1)]．イオン液体を電解質に用いた電解重合 PANI 薄膜を正負極の両極に用いた PANI/PANI キャパシタでは，200$Fg^{-1}$ (max259$Fg^{-1}$) の高容量が報告された [1)]．しかし，PANI 電極の高出力特性は、電極のモルフォロジーによるものと考えられる．本研究では，化学酸化重合 PANI のスラリーからコーティングにより成膜した PANI 電極について，電解重合膜同様，キャパシタ電極としての可能性について検討した．

### 2．実験

化学重合 PANI は 0.45M アニリンを含むプロトン酸水溶液(0.4M 塩酸／0.5M 硫酸) 350mL を調製し，5℃以下の氷温で 1.5M ペルオキソ二硫酸アンモニウム(APS)水溶液 150mL を，５℃以下の氷温で滴下することによりアニリンの酸化重合を行った．PANI は 20%ヒドラジン溶液（水：メタノール 3:7）により還元し，真空乾燥によりロイコエメラルジン（Leuco emeraldine）構造の PANI を得た．PANI 及びカーボン（ケッチェンブラック）を 1:1 の重量比になるよう分散しスラリーを作製し，20μmのアルミニウム基板上にアプリケーターを用いて塗布し，乾燥膜厚約 80μmのコーティング電極を作製した．電極は 15.5mmφに打ち抜き、PANI キャパシタ電極（PANI 電極）とした．また活性炭電極は比表面積 1200$m^2$/g の活性炭（大阪ガスケミカル製）導電助剤(アセチレンブラック)，ポリフッ化ビニリデン（呉羽 98）を 7:2:1 の比率でスラリーを作製し PANI 電極同様にして活性炭電極（ActC 電極）とした．キャパシタ特性は 2 極式電池セル(東洋システム㈱製)を用いて正極・セパレータ・負極の順に積層し，電解液には 1-ｴﾁﾙ-3-ﾒﾁﾙｲﾐﾀﾞｿﾞﾘｳﾑﾃﾄﾗﾌﾙｵﾛﾎﾞﾚｰﾄﾞ(EMImBF4)を用いてキャパシタを構成し，キャパシタの充放電特性を評価(北斗電工製充放電装置 HJ1001SD8)した．

### 3．結果と考察

電解重合ポリアニリンを両極に用いたキャパシタは、1～0V までの充放電において 67mAh/g(240$Fg^{-1}$)の高い容量を示すが，これはポリアニリン電極の 2 分の 1 に相当する.化学重合 PANI とカーボンの 1:1 コンポジット電極によるキャパシタの充放電では，800 サイクルまで容量は上昇し続け，1000 サイクルで 10mAh/g-正負極の容量に収束し安定した．我々は PANI 電極を正負極両極に用いたキャパシタの動作メカニズムが正･負極ともに p 型ドーピングとして動作していることを明らかにしてきた．そのため PANI のエネルギー密度は，80mAh/g に相当する．また PANI の酸化還元電位から PANI / PANI キャパシタの電圧は 1.2V までの動作が可能であるが高電圧化は期待できない [2)]．

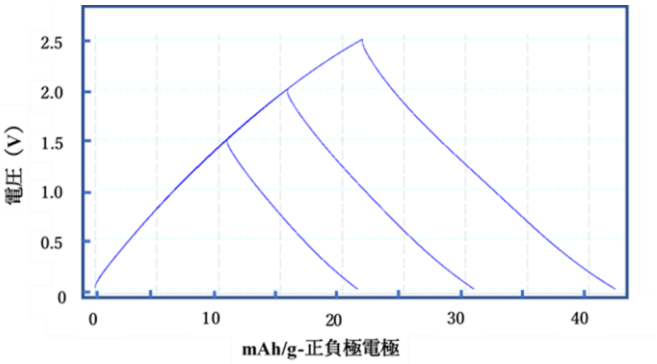



Fig.1 Charge-Discharge curves at 1CmA of the PANI /ActC Cell at 10CmA.rate

Fig.1 は正極に PANI，負極に活性炭電極(ActC 電極)を用いたハイブリッドキャパシタ(正負極容量比 1.2：1)の充放電挙動.である．10CmA 以上の電流レートに対して 2V 以上の充電放電が可能であり 0.2$Ag^{-1}$ 放電に対して 20mAh/g-正負極，約 72 $Fg^{-1}$ の容量が得られた．ポリアニリンアニリン換算 76mAh/g 相当である.イオン液体中では高いサイクル特性を示すが数千サイクル後の容量は初期容量の 2 分の 1 となり,正極の劣化が確認された．PANI 電極界面抵抗はケミカルインピーダンス測定から,キャパシタの反応抵抗は 7Ω と見積もられ，充電時における電位変化が電極劣化の原因と考えられた．

.

1) Yongcheol Jo *et.al.*, *J. Appl. Polym. Sci*, 131, 11, 40306 (2013)
2) 川浪慎太郎，小林凌太，平郡諭，大澤利幸 第 45 回炭素材料学会年会要旨集, 3A07(2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

# セッション8（特別講演）

2020年3月18日(水) 11:15 〜 12:00 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

主催：キャパシタ技術委員会

## [2L06(特別講演)] 原料に依存する多孔質炭素の細孔分布

○外山 富孝[1]（1. 株式会社エム・イー・ティー）

11:15 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2L06

## 原料に依存する多孔質炭素の細孔分布

○外山富孝、佐橋晃周、伊藤崇充（(株)エム・イー・ティー）

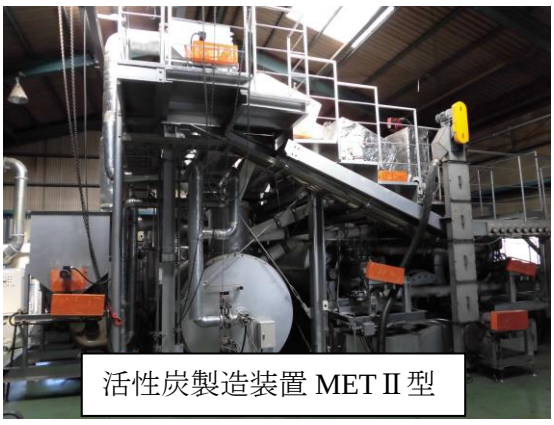
Pore distribution of porous carbon depending on the raw materials

Tomitaka Toyama, Akihiro Sahashi, Takamitu Itoh (MET Co.Ltd)

---

### １．装置開発

・石炭、ヤシ殻にとらわれることなく、あらゆる有機物原料から活性炭を製造できる装置を開発した。
・製造条件を探索する為の実験装置（数 100g ～ 数 10kg の活性炭を製造）と得られた条件にて実際に活性炭を製造する装置（１ﾄﾝ/日程度）である。
・製造装置では原料毎に適切な炭化条件を設定する事ができ、目標とするスペックに対する賦活条件も設定する事ができる。
・炭素化工程と賦活工程は連続に連結する。
・炭素化、賦活にて発生するガスは完全燃焼されて燃焼エネルギーは全工程の熱エネルギーとして使用している。



活性炭製造装置 METⅡ型



MET 式大型実験装置

### ２．各原料と細孔分布について

・バイオマス
　イネ科植物、針葉樹、広葉樹、など植物によって特徴がある。
　また樹種によっても特徴を有する。
・合成樹脂
　樹脂毎に大きく異なる。

### ３．吸着と細孔分布に関する当社の考え

吸着速度、単位吸着量、平衡濃度、などの吸着特性は細孔分布や表面官能基によって大きく影響される。
したがって用途目的に応じた吸着特性を発揮する為に適切な細孔分布を持つ事は非常に重要と考える。
当社は顧客の使用用途に適する細孔分布を有する活性炭を開発し製造・提供している。
その際に、その細孔分布を得るのに最適な原料を選択する事を第１ステップとしている。
キャパシタンスに影響する要因は種々あると考える。当社のアプローチ方法が役に立てたら幸甚です。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.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）

2020年3月18日(水) 09:30 ～ 10:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

### [2M01(一般講演)] ルテニウム三核クラスター薄膜電極上での水素発生反応に及ぼすアルコールの影響

湊本 博紀[1]、福田 龍之介[1]、加藤 仁之介[1]、大長 継大[2]、高村 一輝[2]、西山 勝彦[1]、○吉本 惣一郎[1]、阿部 正明[2] （1. 熊本大学、2. 兵庫県立大）

09:30 ～ 09:45

### [2M02(一般講演)] ルテニウムポルフィセン単分子膜作製と電気化学挙動に及ぼす軸配位子の影響

○吉本 惣一郎[1]、原口 龍星[1]、大川原 徹[3]、久枝 良雄[2]、阿部 正明[4] （1. 熊本大学、2. 九州大学、3. 北九州高専、4. 兵庫県立大）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2M01

## ルテニウム三核クラスター薄膜電極上での水素発生反応に及ぼすアルコールの影響

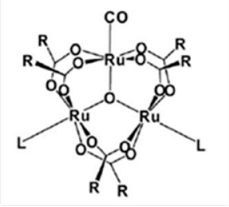
湊本博紀 [1], 福田龍之介 [1], 加藤仁之介 [1], 大長継大 [2], 高村一輝 [2], 西山勝彦 [1], ○吉本惣一郎 [1], 阿部正明 [2]
（熊本大 [1]， 兵庫県立大 [2]）

Effect of the Addition of Alcohol for Hydrogen Evolution Reaction on Ru Trinuclear Clusters Thin Film Electrode

Hironori Minamoto[1], Ryunosuke Fukuda[1], Jinnosuke Kato[1], Keita Daicho [2], Kazuki Takamura[2], Katsuhiko Nishiyama[1], Soichiro Yoshimoto[1] and Masaaki Abe[2]
(Kumamoto Univ. [1], Univ. Hyogo [2])

---

**１．目的**　ルテニウムイオンを三つ有する三核クラスターは，混合原子価状態を形成する [1]。我々はこれまでにルテニウム三核クラスターユニットとビピリジンが配位した環状 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膜の電気化学的なレドックス特性について報告してきた [2]．本研究では，環状構造を形成しているルテニウム三核クラスターユニット（図１）に着目し，その薄膜電極上での水素発生反応（HER）の触媒機能とアルコール添加の効果について検討した．




R=$C_2H_5$, L=THF
**図１.** Ru 三核クラスターの構造式。

**２．実験**　電気化学測定には，サイクリックボルタンメトリー（CV）あるいはリニアスイープボルタンメトリー（LSV）を用いた．測定ごとに劈開した高配向性熱分解グラファイト（Highly Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG）を用い，0.5 μM 1-mer ジクロロメタンあるいはメタノール溶液をドロップキャストにより修飾したものを作用電極として用いた．参照電極には，銀／塩化銀電極（Ag/AgCl sat. KCl）または可逆水素電極（RHE），対極には白金プレートを用いた．メタノールやエタノールなど種々のアルコール共存下の酸性溶液中で CV 測定を行った．

**３．結果および考察**　図２に 0.1 M $HClO_4$ 中，作製された薄膜電極上で観測された HER に伴うリニアスイープボルタモグラムを示す．薄膜の 1-mer の修飾量はキャスト量から 18 nmol/cm$^2$ であり，その 1-mer 薄膜 HOPG 電極上では, 清浄な HOPG 電極に比べ HER の開始電位はややポジティブ側へシフトし，触媒活性が示したが，図２の LSV 中の電流密度では大差は見られなかった．さらに，0.1 M $HClO_4$ に各アルコール 0.1 M が共存したときの HER 活性を調査したところ，各アルコールの添加により HER 開始電位がよりポジティブ側へシフトすることが判明した．図２のリニアスイープボルタモグラム中，–0.80 V における各アルコール共存下での電流密度を比較したところ，特にメタノールを添加した場合において HER 電流は –0.5 V 付近から観測され，–0.80 V では 0.02 A cm$^{-2}$ に達する電流密度を示した．HER に伴う触媒電流がアルコールの種類に依存する理由は明らかではないが, 1-mer 中の THF 配位子とメタノールの配位子交換が生じることが理由の一つと考えられる．現在，HER 電流の膜厚依存性，薄膜構造のナノスケール観察や電解質アニオンによる影響等について詳細を検討中である．

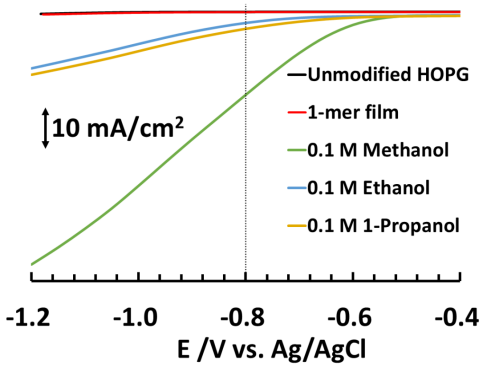



**図 2.**　0.1 M $HClO_4$ 中および各アルコール 0.1 M 共存下で得られた LSV．掃引速度：50 mV s$^{-1}$.

1)　Inatomi *et al, Eur. J. Inorg. Chem*. **32**, 4830 (2009).
2)　福田龍之介ら，2019 年電気化学秋季大会要旨集（1E12）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2M02

## ルテニウムポルフィセン単分子膜作製と電気化学挙動に及ぼす軸配位子の影響

○吉本 惣一郎[1], 原口 龍星[1], 大川原 徹[2], 久枝 良雄[3], 阿部 正明[4]
（熊本大[1]，北九州高専[2]，九州大[3]，兵庫県立大[4]）

Preparation of Ruthenium Porphycene Adlayer and the Effect on Axial Ligands for Electrochemical Behavior
Soichiro Yoshimoto,[1] Ryusei Haraguchi,[1] Toru Okawara,[2] Yoshio Hisaeda[3] and Masaaki Abe[4]
(Kumamoto Univ.,[1] Kitakyushu National College of Tech.,[2] Kyushu Univ.,[3] Univ. Hyogo[4])

**１．目的**　ポルフィセンはポルフィリンの構造異性体であり，[1] ポルフィセンはその低対称性からポルフィリンとは異なる新たな分子ビルディングブロックとして期待される．我々のグループでは，ニッケルが配位したポルフィセン誘導体の２次元組織化について電気化学界面で相転移が生じることを報告した[2]．しかし，末端官能基や中心金属イオンが組織化や電気化学挙動に及ぼす影響についてはまだ不明な点が多く，分子間相互作用や基板の影響，さらに電気化学的な触媒作用に関する詳細を理解することは重要となる．本研究では，カルボニル（CO）が配位したルテニウムオクタエチルポルフィセン誘導体（Ru(CO)OEPc）に着目し（図１），Au(111)面上への単分子膜の作製を試み，電気化学界面における吸着構造のナノスケール解析と電極触媒の可能性について調査した．

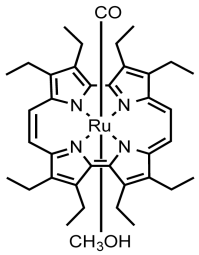


**図１．** Ru(CO)OEPc の構造式。

**２．実験**　CO とメタノールが軸配位しているルテニウムオクタエチルポルフィセン（Ru(CO)OEPc）をベンゼンに溶解，所定時間浸漬することにより Au(111) 基板に吸着させ，0.05 M あるいは 0.1 M $HClO_4$ 水溶液中でサイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）による電気化学測定および電気化学走査型トンネル顕微鏡（EC-STM）によるナノレベル観察を行った．探針には，電解研磨したタングステンを絶縁性高分子でコーティングしたチップを用いた．参照電極には，可逆水素電極（RHE）を用いた．

**３．結果および考察**　Ru(CO)OEPc 修飾 Au(111)電極の 0.1 M $HClO_4$ 中アルゴン雰囲気下における電気化学挙動を評価したところ，電極電位を 0 から 1.35 V vs. RHE の電位領域では Ru(CO)OEPc 単分子膜形成に伴い充電電流の減少が観測された．また，1.25 V 付近に小さな酸化電流ピークが観測された．一方，開回路電位近傍からカソード方向へスキャンしたところ，清浄な Au(111)電極に比べややポジティブ側の，–0.05 V 付近から水素発生（HER）を生じたが，アノード掃引により 1.25 V の酸化ピークを観測してから折り返すと HER 電位はよりポジティブ側へシフトした．このことは，1.25 V の酸化ピークが CO の脱離に起因していることを示唆している．電気化学 STM 測定により作製された Ru(CO)OEPc 単分子膜を 0.1 M $HClO_4$ 中でナノスケール評価したところ，基板電位 0.10 から 0.90 V vs. RHE において高配向な単分子膜が観察された（図２）．注意深く観察するとポルフィセン骨格の中心部分に所々輝点が観察されたが，これはルテニウムイオンに配位している CO が一部脱離した RuOEPc と考えられる．分子列には４～５分子ごとに明暗が観察されており，Ru(CO)OEPc のオクタエチル基のかみ合わせが異なっていることを示している。現在，軸配位子の影響をより詳細に調べるため，電気化学 STM による電位依存性調査に加え，真空加熱による CO 脱離の条件探索を行っている．詳細は当日報告する．

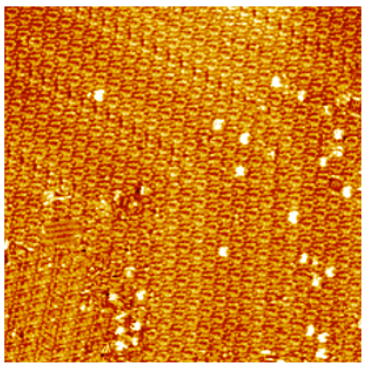


**図２．** 0.05 M $HClO_4$ 中で得られた Ru(CO)OEPc 単分子膜の STM 像（30 x 30 $nm^2$）。

参考文献 1) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 257.
2) S. Yoshimoto, T. Kawamoto, T. Okawara, Y. Hisaeda, M. Abe, *Langmuir* **2016**, *32,* 13635.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.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/学生講演）

2020年3月18日(水) 10:00 ～ 11:00 C4会場(ナノ界面) (5224)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

### [2M03(一般講演)] 分子被膜によるマイクロバブル表面の機能化

○田中 泰彦[1]、城野 祐生[1]、大河平 紀司[2]、相樂 隆正[3] （1. 佐世保工業高等専門学校、2. 有明工業高等専門学校、3. 長崎大学大学院工学研究科）

10:00 ～ 10:15

### [2M04(一般講演)] 異なる手法で形成したグラフェン/金属への電気化学的分子修飾

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

10:15 ～ 10:30

### [2M05(学生講演)] Bronze型 $TiO_2$結晶構造内への $Mg^{2+}$挿入反応過程の理論的検討

○鈴木 建匡[1]、横田 直人[1]、村松 拓海[1]、東城 友都[1] （1. 静岡理工科大学）

10:30 ～ 10:45

### [2M06(一般講演)] 微細構造近傍の電気二重層による電極反応促進のモデル化

○北隅 優希[1]、中西 聖嗣[1]、白井 理[1]、山本 雅博[2]、加納 健司[1] （1. 京大院農、2. 甲南大理工）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2M03

## 分子被膜によるマイクロバブル表面の機能化

○田中 泰彦[1]，城野 祐生[1]，大河平 紀司[2]，相樂 隆正[3]（佐世保高専[1]，有明高専[2]，長崎大院工[3]）

Functionalization of Microbubble Surface by Covering with Molecules
Yasuhiko Tanaka,[1] Yuuki Joho,[1] Tadashi Okobira,[2] and Takamasa Sagara [3]
(NIT (KOSEN), Sasebo Col.,[1] NIT (KOSEN), Ariake Col.,[2] Nagasaki Univ.[3])

### １．目的

マイクロバブルは一般に不安定であるが，その表面に界面活性剤などの有機分子が吸着すると安定化し水中に長時間存在し続ける。なぜ安定に存在できるのか？バブルの安定化機構 [1] の解明がバブル研究の課題のひとつとなっている。バブル安定化の機構には未解明な部分も多く残されており，その解明が進めば，バブルの安定性を化学的に制御した新機能を付与することが可能となる。

本研究では，バブル表面の分子吸着特性を利用して水に不溶な分子被膜をバブル表面に形成させる。具体的には，バブル表面と相互作用する疎水基と正電荷をあわせ持つ有機分子（ジアルキルビピリジニウム塩）と，先に吸着させた分子の電荷と反対の負電荷を持つ高分子（ポリスチレンスルホン酸塩）を，バブルを含む水溶液に順に添加し，水に不溶なイオンコンプレックスをバブル表面で形成し，バブル表面を分子被膜する。この分子被覆によるマイクロバブルの安定化を目指す。またバブル表面の被覆膜をプラットフォームとしたマイクロバブルの機能化への応用展開への道を探る。

### ２．実験

疎水基と正電荷を持つ有機分子 *N,N'*-ジアルキル-4,4'-ビピリジニウムジハライド（通称：アルキルビオロゲン。以下：$2C_nV^{2+}$と表記する）は，アルキル鎖の炭素数（$C_n$）7～1 のものを用いた。ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（以下：$PSS^-$と表記する）は 30%水溶液を用いた。

加圧溶解方式バブル発生装置で発生させたマイクロバブルを含む水 1 mL を容器に取り，はじめに約 0.5 mol/L $2C_nV^{2+}$（20 μL），次に $PSS^-$（20 μL）を順に加え攪拌した。この操作により，溶液が白濁するのを目視により確認した。調製した溶液をスライドガラスに滴下，カバーガラスを被せ，デジタル光学顕微鏡（ハイロックス社製，KH-8700）により観察を行った。

### ３．結果および考察

アルキル鎖の $C_n$ が 7 の $2C_7V^{2+}$の場合の光学顕微鏡観察結果を Fig. 1 に示す。球状の構造体が多数観測されている。画像上に見られる球状の構造体が分子被覆されたマイクロバブルであると考えられる。様々な直径のサイズが観測されたが，おおよそ 2 μm 前後のサイズのものが多く存在した。アルキル鎖長 $C_n$ を変えた場合の比較を行った。$C_n$ = 6~5 では，$C_n$ = 7 の場合と同様に球状の構造体が観測された。しかし，$C_n$ = 4 以下では球状の構造体が観測されなかった。球状構造体が形成されない理由は，$2C_nV^{2+}$のアルキル鎖の $C_n$ が短くなると，分子全体の疎水性が下がり，バブル表面に吸着しづらくなるためだと考えられる。つまり，次に $PSS^-$を添加してもバブル表面でイオンコンプレックス膜を形成できないためであると考えられる。今回，アルキル鎖長の異なる $2C_nV^{2+}$により球状構造体の形成の可否についての定性性について明らかにした。

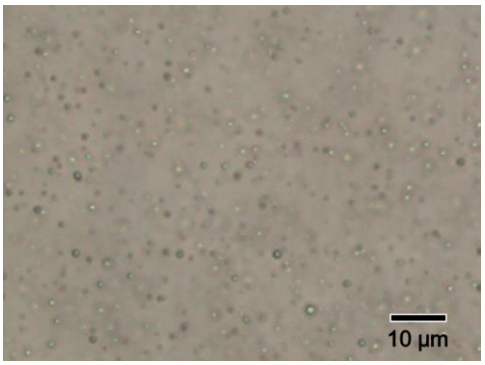



Fig. 1. Typical optical micrograph image of the micro bubbles covering with the molecules (in case of $2C_7V^{2+}$ and $PSS^-$).

(1) 例えば(a) E. Duval, S. Adichtchev, S. Sirotkina, and A. Mermeta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 4125 (2012). (b) D. E. Yount, *J. Acoust. Soc. Am.* **65**, 1429 (1979). (c) 安井久一，*混相流* **30**, 19 (2016).

**謝辞**

本研究は JSPS 科研費 19K04205 の助成を受けたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2M04

## 異なる手法で形成したグラフェン/金属への電気化学的分子修飾

○西山 佳祐[1], 鶴飼 里菜[1], 丹野 駿[1], 加藤 優[1], 田村 和久[2], 保田諭[2], 八木一三[1]（北大[1], 原子力機構[2]）

Electrochemical grafting on graphene/metal achieved by different schemes

Nishiyama H. Keisuke[1], Rina Tsurugai[1], Shun Tanno[1], Masaru Kato[1], Kazuhisa Tamura[2], Satoshi Yasuda[2] and Ichizo Yagi[1] (Hokkaido Univ.[1], JAEA[2])

### １．目的

グラフェン(Gr)は優れた機械的強度や電気伝導性を有する炭素材料である。Gr 表面に分子修飾することでキャパシタやバイオセンサなど様々な応用が検討されている。一般的な Gr 成膜法である化学気相蒸着(CVD)法は大面積で高品質な単層 Gr を成膜することができるが、成膜できる基板の種類が限られているため、それ以外の基板を用いる際は Gr の転写が必要になる。しかしながら転写した Gr (Tr-Gr)では CVD 成膜 Gr(CVD-Gr)と比べると分子修飾により導入できる分子の表面被覆率が低下することが報告されている [1)]。そのため、CVD-Gr を予め分子修飾してから転写することにより、高密度に分子修飾された Gr を様々な基板に固定でき、さらなる Gr の機能化が期待される。本研究では金属基板に転写された Gr に分子修飾する手法(転写 Gr 修飾法)と分子修飾した Gr を他の金属基板に転写する手法(修飾 Gr 転写法)をそれぞれ用いて、金属基板上に分子修飾単層 Gr を固定化し、最終的に得られた Gr 表面の分子被覆率などを比較した。

### ２．実験

Cu 基板に CVD 法によって成膜 [2)]した CVD-Gr を Au または別の Cu 基板に転写し、4-nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate(NBD)を電解還元することによりアリール基を Tr-Gr に修飾した [3)]。一方、Cu 上の CVD-Gr に同様の手法で分子修飾した後に Au または別の Cu 基板に分子修飾 Gr の転写を行った。これら２つの手法によって作製された試料のキャラクタリゼーションにはラマン分光測定や X 線光電子分光法(XPS)などを用いた。また、Tr-Gr と CVD-Gr の Gr−基板間距離については、SPring-8 BL14B1 における表面 X 線散乱(SXS)測定結果を解析して得た。

### ３．結果および考察

修飾 Gr 転写法における各段階での試料のラマンスペクトルを Fig.1 に示す。Cu 上の CVD-Gr において、各バンドの形状と強度比から単層グラフェンの形成が確認された。この単層 Gr に NBD を修飾した試料と、NBD 修飾 Gr を Au または Cu 基板に転写した試料とでは、ラマンスペクトルに大きな差異は観測されなかった。この結果は、NBD が修飾された単層 Gr がそのまま他の金属基板に転写されたことを示唆している。XPS からも分子修飾 Gr の転写が確認できた。更にラマン分光測定により分子修飾量を比較 [4)]した結果、修飾 Gr 転写法の方がより高い分子被覆率と再現性を実現できることがわかった。SXS 結果の解析から CVD-Gr と Tr-Gr への分子修飾率の違いは Gr−基板間距離に依存することが示唆された。

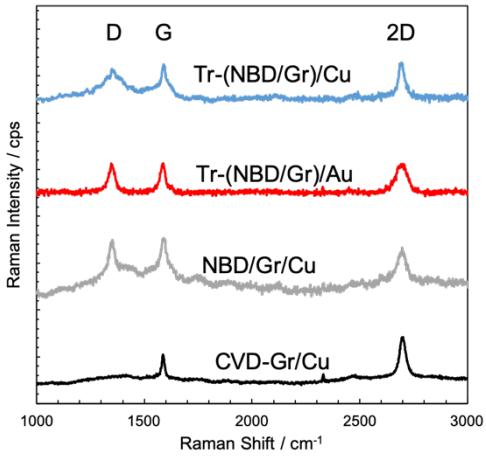



Fig.1 修飾グラフェン転写法における各段階の試料のラマンスペクトル

### 参考文献

1)鶴飼里菜, 北海道大学大学院環境科学院環境物質科学専攻 修士論文 (2019).
2) S. Yasuda *et al*., *J. Phys. Chem. Lett*., **6**, 3403 (2015).
3) M. Mooste *et al*., *Electrochimi. Acta,* **161**, 195 (2015).
4) Q. Wang *et al*., *Nature Chem*., **4**, 724 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2M05

## Bronze 型 $TiO_2$ 結晶構造内への $Mg^{2+}$ 挿入反応過程の理論的検討

○鈴木建匡，横田直人，村松拓海，東城友都（静岡理工科大）
Theoretical Study on $Mg^{2+}$ Insertion Process into Bronze Type $TiO_2$ Crystal Structure
Tatsumasa Suzuki, Naoto Yokota, Takumi Muramatsu and Tomohiro Tojo (Shizuoka Inst. Sci. Tech.)

### １．目的

現在，リチウムイオン二次電池を凌ぐ性能，特性を有するポストリチウムイオン二次電池としてマグネシウムイオン二次電池の開発が進められている．その負極材料として Bronze 型 $TiO_2$ の使用が検討されている．本研究室では，Bronze 型 $TiO_2$ のサイクリックボルタモグラムの還元側および酸化側に電流ピークがそれぞれ 2 つ観測された．Bronze 型 $TiO_2$ における結晶構造・電子構造の変化から，その電流ピーク付近における反応モデルを推定することで，充放電の可逆性の高い電極材料設計に役立てられる．そこで，本研究では分子動力学法および分子軌道法を用いて Bronze 型 $TiO_2$ 結晶構造内への $Mg^{2+}$ 挿入反応過程を理論的に解析した．

### ２．実験

初めに，$Mg^{2+}$ が *x* 軸，*y* 軸，*z* 軸の各軸方向から Bronze 型 $TiO_2$ 結晶構造内へ挿入されるかどうか確認するために，反応分子動力学シミュレーションを実行した．まず，HyperChem. version 8.0[(1)]を用いて，シミュレーションモデルの作成を行った．Bronze 型 $TiO_2$ の各軸方向の最表面から 15Å 程度離れた位置に $Mg^{2+}$・$11H_2O$ を配置した．作成したモデルに対し，ReaxFF[(2)]を用いて，ベレンゼン・サーモスタットによる定温分子動力学シミュレーションを実行した[(3),(4)]．また，結晶構造の安定性を評価するために，300 K，400 K，…のように各温度でシミュレーションを実行した．シミュレーション条件は，時間ステップ 0.5 fs，総シミュレーション時間 500 ps，カットオフ半径 10Å とした．

次に，HyperCherm. version 8.0 を用いて，Bronze 型 $TiO_2$ の単位格子の各サイトに $Mg^{2+}$ を配置したモデルを作成した．OpenMX version 3.6[(5)]を用いて，作成したモデルに対し構造最適化を行った．構造最適化によって得られたモデルの状態密度を密度汎関数法[(6),(7)]により計算した．本計算で用いた交換相関汎関数は，局所密度近似（LDA）[(8),(9)]および一般化勾配近似（GGA）[(10)]である．また，自己無撞着（SCF）計算におけるカットオフエネルギーは 200 Ry, エネルギー収束判断は $1.0\times10^{-7}$ Hartree とした．

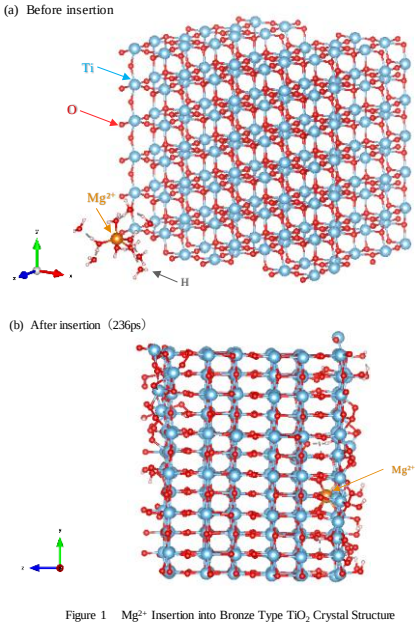



Figure 1　$Mg^{2+}$ Insertion into Bronze Type $TiO_2$ Crystal Structure

### ３．結果および考察

ReaxFF を用いた反応分子動力学シミュレーションの結果，*x* 軸および *y* 軸方向からの Bronze 型 $TiO_2$ 結晶構造内への $Mg^{2+}$ 挿入は確認されなかった．一方，*z* 軸方向からの Bronze 型 $TiO_2$ 結晶構造内への $Mg^{2+}$ 挿入は，温度が 900 K において確認された(図 1)．Bronze 型 $TiO_2$ 結晶構造内への $Mg^{2+}$ 挿入が *z* 軸方向からの場合のみ確認された理由としては，Bronze 型 $TiO_2$ 結晶の *z* 軸方向の挿入サイトが表面電荷を含めた $Mg^{2+}$ のイオン半径より大きかったため，物理的に $Mg^{2+}$ の挿入が可能であったと考えられる．

状態密度計算の結果は当日発表する．

(1) http://www.hyper.com/
(2) https://lammps.sandia.gov/
(3) S.-Y. Kim, A. C. T. van Duin and J. D. Kubicki, *J. Mater. Res.*, **28**, 513 (2013).
(4) S. Monti, V. Carravetta and H. Ågren, *J. Phys. Chem. Lett.*, **72**, 272 (2016).
(5) http://www.openmx-square.org/
(6) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
(7) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
(8) D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566 (1980).
(9) J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).
(10) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2M06

## 微細構造近傍の電気二重層による電極反応促進のモデル化

○北隅優希[1]，中西聖嗣[1]，白井 理[1]，山本雅博[2]，加納健司[1] (京大院農[1]，甲南大理工[2])

Facilitation model of the electrode reaction due to the electrical double layer around microstructures

Yuki Kitazumi,[1] Seiji Nakanishi,[1] Osamu Shirai,[1] Masahiro, Yamamoto,[2] and Kenji Kano[1] (Kyoto Univ.,[1] Konan Univ.[2])

### １．目的

電極表面における微細構造は電極反応速度を増大させるとされ，電極反応の促進に関する多くの報告が存在する．しかしながら，それらに対する統一的な理解は与えられていない．電磁気学に基づくと，電極表面における凸部では電気二重層が圧縮され電場が増強し，凹部では電気二重層の重なりあいにより電場が弱めあう[1]．我々は，この微細構造近傍における電気二重層の不均一さが電極反応速度増大の起源と考え，解析可能なモデル系の探索を行ってきた．その中で，陽極酸化により表面に微細構造を構築した金電極上で酸化還元種の電荷によらず，酸化還元反応いずれも速度が増大することを見いだした[2]．本研究では，電極表面の微細構造による電極反応速度増大のメカニズムについて議論するために，微細構造近傍における電気二重層構造に基礎を置いたモデルを構築し，その特性について検討を行った．

### ２．モデル

電極電位を $E$, 沖合電位を 0 V として, 電極近傍の電位($\phi$)分布を Poisson-Boltzmann 式に基づいて算出した．そして, 溶液中における酸化還元種と電極間の一電子反応における反応速度($v_{ox}=-v_{red}$)を以下のような Butler-Volmer 式に溶液中の電位分布とトンネル効果を組み込んだモデル式により記述した．

$$v_{ox} = -k^{\circ}\exp(-\beta x)\left\{c_{ox}\exp\left(-\frac{\alpha F}{RT}(E-\phi-E^{\circ})\right) - c_{red}\exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT}(E-\phi-E^{\circ})\right)\right\}$$

ここで，$k^{\circ}$は標準速度定数，$x$ は電極からの距離，$\beta$ は減衰係数，$c_i$は酸化還元種の濃度，$\alpha$ は透過係数，$E^{\circ}$は式量電位を表す．また，このモデルにおいて電極に流れる電流($i$)は$Fv_{ox}$を空間全体で積分することにより算出した．

### ３．結果および考察

100 mM の 1:1 電解質水溶液中における先端角 47° の円錐型のナノ電極を考え，その近傍の電場および電極反応速度を計算した．酸化体と還元体をそれぞれ 1 mM 含む溶液中で算出されたボルタモグラムを図 1 に示した．今回用いた反応速度のモデル式は微小電極に適応した場合に，電位に依存する定常電流を与えた．そして，電位依存性は電極が小さいほど，より顕著となった．また，トンネル効果を考慮せず電極表面でのみ電子授受が起こると仮定した場合にこの電位依存性は現れなかった．

電極近傍の反応速度分布を詳しく検討したところ，過電圧が大きいほどより遠方まで電子が輸送されることが電位依存性の起源であった．すなわち過電圧が大きいほどナノ電極の見かけの大きさが増大することに相当する．そして，この効果にはナノ電極近傍における非線形拡散の寄与が重要であり，電極表面が平坦である場合，見かけの電極面積は増大しない．よって，今回構築したモデルによると，微細な凸構造を有する電極表面は電子移動の起こる有効面積が増加するために電極反応に有利であると結論される．

ナノ電極を用いて記録されたボルタモグラムではしばしば明瞭な拡散律速電流が現れないことがあるが，今回のモデルはその結果に対しても説明を与えると考えられる．

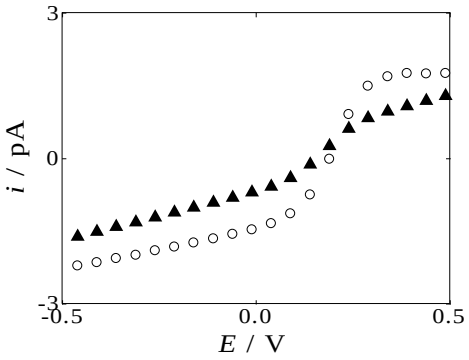



図 1　円錐型のナノ電極において計算されたボルタモグラム，$c_{ox}=c_{red}$=1 mM，$k^{\circ}=10^{11}$ s$^{-1}$，$\beta=1$ Å$^{-1}$, $\alpha=0.5$, $E^{\circ}=0.1$ V，電極の先端角 47°，電極の長さ(▲)1 nm, (○)2 nm.

### 参考文献

(1) Y. Kitazumi, O. Shirai, M. Yamamoto, K. Kano, Electrochim. Acta 112 (2013) 171–175.
(2) 中西聖嗣，北隅優希，白井 理，中西和樹，山本雅博，加納健司，2018 年電気化学会秋季大会要旨　1N10.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

# 【溶融塩化学・技術の新展開】

## セッション7（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 09:15 ～ 10:00  D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

[2O01(学生講演)] プロトン性イオン液体に分散した白金ナノ粒子の炭素材料への自発吸着と酸素還元活性

○佐々木 友弥[1]、高橋 力[1]、井上 聖都[1]、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学）

09:15 ～　09:30

[2O02(一般講演)] ワンポットプロセスによる Ptナノ粒子担持炭素材料の作製

○肖 慶寧[1]、姚 宇[1]、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学）

09:30 ～　09:45

[2O03(学生講演)] イオン液体への金属同時スパッタ蒸着による AuRh合金ナノ粒子の作製と電極触媒活性

○渡辺 夢三[1]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院、2. 大阪大学大学院）

09:45 ～　10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2O01

## プロトン性イオン液体に分散した白金ナノ粒子の炭素材料への自発吸着と酸素還元活性

○佐々木友弥，高橋　力，井上聖都，津田哲哉，桑畑　進（阪大院工）

Spontaneous adsorption of Pt nanoparticles dispersed in protic ionic liquid onto carbon materials and its electrochemical activity of oxygen reduction reaction

Tomoya Sasaki, Riki Takahashi, Setsu Inoue, Tetsuya Tsuda and Susumu Kuwabata (Osaka Univ.)

### １．目的

固体高分子形燃料電池の正極触媒には、Pt ナノ粒子を担持した炭素材料が使われる。その調製法は、前駆体となる Pt イオンを炭素材料に吸着させ、それを還元する方法が一般的である。Pt イオンを吸着させるためには、炭素上に官能基が必要であり、カーボンナノチューブ等の表面に官能基がない炭素材料には適用できない。当研究室では、Pt ナノ粒子が分散したイオン液体に炭素材料を加え 300ºC で加熱攪拌すると、カーボンナノチューブを含むどんな炭素材料でも Pt ナノ粒子を均一に担持でき、その触媒は高い耐久性を示すことを見出した[1,2]。しかし、この手法は Pt ナノ粒子を含む環境下でイオン液体の分解温度に近い温度の加熱が必要なため分解物が不純物として混入する恐れがあり、より穏和な条件での触媒調製が好ましい。そこで本研究では、担持に加熱が必要のない系、つまりイオン液体に分散した Pt ナノ粒子が炭素上に自発的に吸着する系の開発に取り組み、得られた触媒の酸素還元活性の調査を行った。

### ２．実験

プロトン性イオン液体である *N*,*N*-diethyl-*N*-methylammonium hydrogensulfate ([dema]$HSO_4$)、*N*,*N*-diethyl-*N*-methylammonium trifluoromethanesulfonate ([dema][TfO])、*N*,*N*-diethyl-*N*-methylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([dema][TFSA])と比較として非プロトン性イオン液体である N,N,N-trimethylpropylammonium bis(trifuoromethanesulfonyl)amide ([$N_{1,1,1,3}$][TFSA])にそれぞれ Pt をターゲットとしたマグネトロンスパッタリングを行うことで、Pt ナノ粒子分散イオン液体を調製した。得られた分散液に炭素材料を加え攪拌した後、イソプロパノールを加え超音波洗浄を行い余分なイオン液体を取り除いた。その後、真空乾燥を行い、触媒粉末を得た。この触媒は、TEM による観察、ICP による Pt 担持率の測定および 0.1 M $HClO_4$ 水溶液中での電気化学測定の調査により評価した。

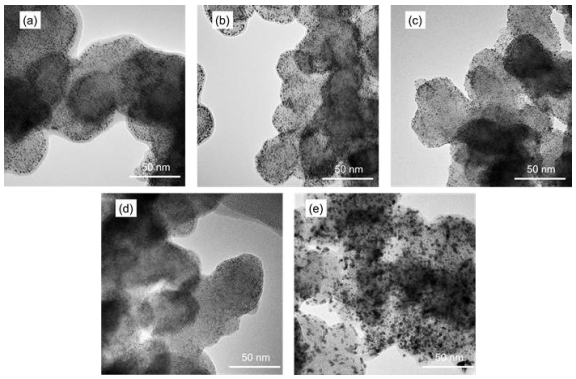



Figure 1. TEM images of Pt nanoparticles supported on Vulcan®, (a) Pt-HSO4/C, (b) Pt-TfO/C, (c) Pt-TFSA/C, (d) Pt-aprotic/C, (e) TEC10V30E (commercial product).

### ３．結果および考察

Fig. 1 に示した TEM 像から、非プロトン性イオン液体では Pt ナノ粒子は吸着せず、プロトン性イオン液体を用いた場合において、Pt ナノ粒子が自発吸着することが分かった。粒径はそれぞれ 2 nm 前後であり、担持率は[dema]$HSO_4$ と [dema][TfO] を用いた場合は約 17% である一方、[dema][TFSA]を用いたときは約 8%と低かった。自発的な吸着のメカニズムとして、カチオンである dema が Pt ナノ粒子の表面に吸着し正に帯電することで、表面官能基やπ電子によって表面が負に帯電している炭素と静電引力によって引き合ったからではないかと考えている。得られた触媒を電気化学測定を行った結果を Fig. 2 に示す。触媒活性を算出したところ、[dema][TfO]を用いた触媒は市販品である TEC10V30E(156 A $g_{pt}^{-1}$ @0.9 V)より高い 341 A $g_{pt}^{-1}$@0.9 V を示した。

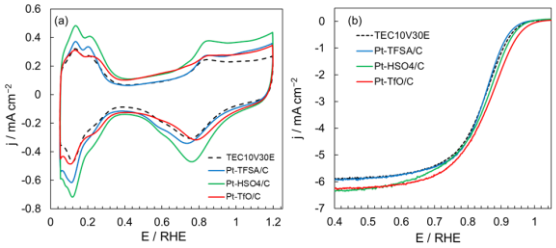



Figure 2. Half-cell electrochemistry of Pt nanoparticles supported on carbon. (a) Cyclic voltammograms (CVs) of TEC10V30E (black dash line), Pt-TFSA/C (blue line), Pt-HSO4/C (green line) and Pt-TfO/C (red line) (b) Oxygen reduction reaction (ORR) curves.

(1) K. Yoshii, T. Tsuda, T. Arimura, A. Imanishi, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *RSC Adv.*, **2**, 8262 (2012).
(2) K. Yoshii, K. Yamaji, T. Tsuda, R. Izumi, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 12152 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2O02

## ワンポットプロセスによるPtナノ粒子担持炭素材料の作製

○肖　慶寧、姚　宇、津田哲哉、桑畑　進
（阪大院工）

One-pot preparation of Pt nanoparticle-supported carbon materials by ionic liquid-pyrolysis method
Qingning Xiao, Yu Yao, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata (Osaka Univ.)

### １．目的

グラフェンナノプレートレット(GNP)をPtナノ粒子担持担体として用いて作製したPtナノ粒子担持GNP（Pt/GNP）は、酸素還元電極触媒として有望であることが知られている[1)]。しかし、GNPのベーサル面には官能基がほとんど存在せず、Ptナノ粒子の固定が困難といった問題点を抱える。我々はイオン液体にスパッタリングをして得られるPtナノ粒子単分散イオン液体を用いると、前処理を行うことなく、様々な炭素材料にPtナノ粒子が担持できることを報告してきた[2)]。また、この現象を利用し、Ptナノ粒子担持炭素材料をワンポットで作製する方法（イオン液体－熱分解法）の開発にも成功している。本研究では、イオン液体－熱分解法を用いて種々のPt/GNPを作製し、酸素還元電極触媒として利用したときの電気化学挙動を調査した。

### ２．実験

反応媒体として利用したイオン液体（トリメチルプロピルアンモニウム　ビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミド（$[N_{1,1,1,3}][Tf_2N]$）および1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム　ビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミド（$[C_4mim][Tf_2N]$））は、所定の方法により精製したのち、実験に用いた[3)]。炭素担体にはグラフェンが20層以上重なったGNP-20と3層のGNP-3の2種類を使用した。イオン液体にビス(2,4-ペンタンジオナト)白金(II)（$Pt(acac)_2$, 5 mmol $L^{-1}$）とGNP（1.25 g $L^{-1}$）を添加して十分に撹拌・脱気したのち、窒素雰囲気下、573 Kで4時間撹拌することで、Pt/GNPを作製した。得られたPt/GNPはアセトニトリルと超純水によって洗浄を行い、TEM観察、ICP測定などにより、Pt/GNPのキャラクタリゼーションを行った。電極触媒性能の評価は、電気化学的有効比表面積や酸素還元の質量活性、面積比活性を算出することで行った。

### ３．結果および考察

GNP-20またはGNP-3と$Pt(acac)_2$をイオン液体に添加して作製したPt/GNPのTEM像をFig. 1に示す。$[N_{1,1,1,3}][Tf_2N]$を反応媒体に用いた場合には、GNP-20を使ったPtナノ粒子の粒径は6.4 nm、GNP-3を使ったものについては4.2 nmとなった。同じ合成条件であっても、イオン液体の種類が$[C_4mim][Tf_2N]$に変わると、GNP-3の場合、Ptナノ粒子の粒径は2.1 nmになった。ILを構成するカチオンの構造やGNPの厚さによって、Ptナノ粒子の粒径は大きく変化することが分かった。

$[C_4mim][Tf_2N]$とGNP-3を組み合わせて作製したPt/GNPを酸素還元電極触媒として評価したところ、質量活性は439.34 A $g^{-1}$を示した。この値は$[N_{1,1,1,3}][Tf_2N]$とGNP-3を組み合わせたときのおよそ6倍であった。炭素担体にGNP-20を用いても、$[C_4mim][Tf_2N]$の方が良好な質量活性を示した。反応媒体に用いたILの種類やGNPの厚さによって触媒性能が大きく変化することは、Ptナノ粒子の粒径がそれらの条件に依存することから予想できるが、イオン液体の酸素溶解度や酸素分子の拡散に影響を及ぼすイオン液体の粘度なども触媒性能を決める重要な要因となっている可能性が高く、これについては、現在、詳細な調査を行っている。

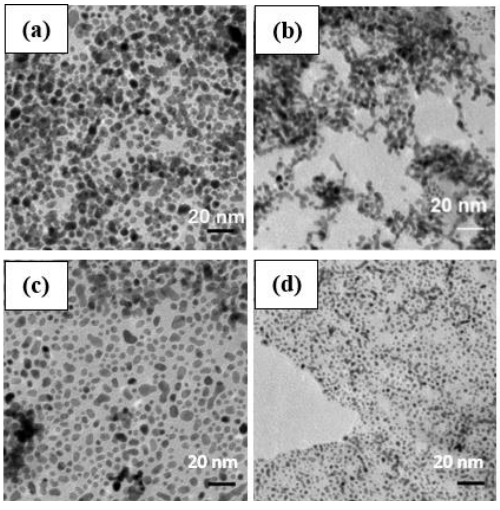



Fig. 1. TEM images of Pt/GNP prepared by IL-pyrolysis method. The ILs were (a, c) $[N_{1,1,1,3}][Tf_2N]$ and (b, d) $[C_4mim][Tf_2N]$. The GNPs were (a, b) GNP-20 and (c, d) GNP-3.

1) R. Kou, Y. Shao, D. Wang, C. Wang, Y. Lin, I. A. Aksay, et al., *Electrochem. Commun.*, 2009, 11, 954.
2) K. Yoshii, T. Tsuda, T. Torimoto, S. Kuwabata, et al., *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 12152.
3) Y. Yao, R. Izumi, T. Tsuda, A. Imanishi, S. Kuwabata, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, 2, 4865.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2O03

## イオン液体への金属同時スパッタ蒸着による AuRh 合金ナノ粒子の作製と電極触媒活性

○渡辺 夢三[1]，亀山 達矢[1]，桑畑 進[2]，鳥本 司[1]（名大院工[1]，阪大院工[2]）

Synthesis of AuRh alloy nanoparticles by sputtering deposition into an ionic liquid and their electrocatalytic reactivity
Yumezo Watanabe[1], Tatsuya Kameyama[1], Susumu Kuwabata[2] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

### １．目的

Pt フリーの燃料電池電極触媒の開発を目指して、様々な合金ナノ粒子の作製とその形状制御による触媒活性の高活性化が活発に研究されている。これまでに当研究室では、減圧下でイオン液体に金属スパッタ蒸着することで、AuAg, AuPd, AuPt などの合金ナノ粒子の作製に成功した[1,2]。この方法では数 nm 程度の非常に小さな合金ナノ粒子が作製でき、さらに粒子表面が未修飾であるという特徴を持つことから高活性な電極触媒として期待できる。そこで本研究では、Au と Rh の交互配列ターゲットを用い、これをイオン液体に対してスパッタ蒸着して AuRh 合金ナノ粒子を作製した。さらにこの粒子をカーボンブラック (CB) に担持して電極触媒とし、その触媒活性を評価した。

### ２．実験

イオン液体である N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム　テトラフルオロボレート (DEME BF4) (600 $mm^3$)をスライドガラス (10 $cm^2$)上に均一に塗布し、スパッタ電流値 20 mA、Ar ガス圧 3 Pa の条件で、Au-Rh 交互配列ターゲットをスパッタ蒸着して AuRh 合金ナノ粒子を得た。さらに、AuRh 合金ナノ粒子分散イオン液体にカーボンブラック(CB)粉末を添加して加熱することで、CB 担体表面に密に AuRh 合金ナノ粒子を担持した(AuRh/CB)。

### ３．結果および考察

Au-Rh 交互配列ターゲット中の Rh 面積比を増大させることで、得られる AuRh 粒子の Rh 含有比を自在に制御することができた。Fig. 1 に、Au:Rh=65:35 の組成の AuRh 合金ナノ粒子の TEM 像を示す。球状粒子が観察され、その平均粒径は約 1.5 nm であった。さらに AuRh 粒子中の Rh 組成が増加するに伴って、粒子サイズが 2.2 nm から 1.1 nm へと減少した。

得られた AuRh 粒子(Au:Rh=65:35)を CB 上に加熱担持したところ、平均粒径は約 2.2 nm へとわずかに増大し、粒子組成は Au がわずかに減少して Au:Rh=59:41 となった。Fig. 2 に AuRh/CB の XRD パターンを示す。CB 担持操作による粒径増大によって、回折ピークが先鋭化したことがわかる。また、AuRh ナノ粒子の回折ピークは Au と Rh の各純金属の対応するピークの中間に位置し、Rh 含有量の増加とともに高角度側にシフトしたことから、Au と Rh の合金が形成されたことが示唆される。AuRh/CB 触媒を回転電極に担持して、0.5 $mol/dm^3$ KOH 水溶液中で酸素還元反応に対する触媒活性を評価した。0.85 V vs RHE よりも負電位側で酸素還元電流が観察され、その値は純 Au 粒子および純 Rh 粒子を担持した CB 触媒よりも大きなものであった。講演では、AuRh/CB 触媒の粒子組成が及ぼす ORR 電極触媒活性への影響も報告する。

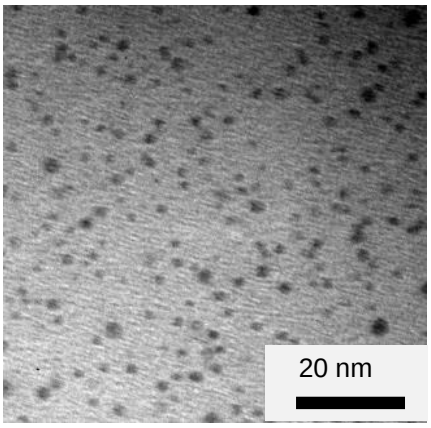



**Fig. 1**. A TEM image of AuRh alloy nanoparticles.

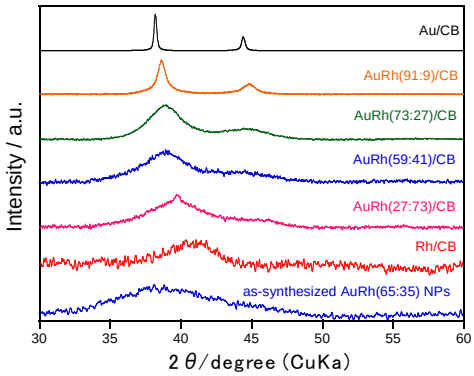



**Fig. 2**. XRD patterns of AuRh alloy nanoparticles.

### 参考文献

(1) S. Suzuki *et al.*, *CrystEngComm*, **14,** 4922-4926 (2012).
(2) T. Torimoto, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15,** 7286-7294 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

# セッション8（学生講演）

2020年3月18日(水) 10:00 ～ 10:45 D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

## [2O04(学生講演)] 共晶 LiF– LiCl溶融塩中でのチタン電析における酸化物イオンの影響

○鵜木 亮[1]、法川 勇太郎[1]、安田 幸司[1]、沼田 昂真[2]、小川 光靖[2]、真嶋 正利[2]、野平 俊之[1]
（1. 京都大学、2. 住友電気工業株式会社）

10:00 ～ 10:15

## [2O05(学生講演)] 溶融 CsF– CsCl– $WO_3$中における平滑 W電析

○孟 憲鐸[1]、法川 勇太郎[1]、安田 幸司[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

10:15 ～ 10:30

## [2O06(学生講演)] 塩化物イオンを含むアミド系イオン液体中におけるステンレス鋼の電解研磨

○遊座 二太郎[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1]（1. 慶應義塾大学）

10:30 ～ 10:45

©公益社団法人 電気化学会

# 2O04

## 共晶 LiF–LiCl 溶融塩中でのチタン電析における酸化物イオンの影響

○鵜木 亮 [1], 法川勇太郎 [1], 安田幸司 [1], 沼田昂真 [2], 小川光靖 [2], 真嶋正利 [2], 野平俊之 [1]
（京都大学 [1], 住友電工(株)[2]）

Effect of Oxide Ions on Electrodeposition of Titanium in Eutectic LiF−LiCl Molten Salt
Makoto Unoki[1], Yutaro Norikawa[1], Kouji Yasuda[1], Koma Numata[2], Mitsuyasu Ogawa[2], Masatoshi Majima[2], Toshiyuki Nohira[1] (Kyoto Univ.[1], Sumitomo Electric Industries, Ltd.[2])

### １．目的

チタンは高い耐食性などの優れた特性を有する金属であるが、高い生産コストや加工性の悪さにより広範な利用には至っていない。このような問題を解決し得る手法の一つとして、溶融塩中での電気めっきが挙げられる。当研究グループでは、これまでに 823 K の共晶 LiF–LiCl 中において、平滑なチタン膜電析が可能であることを報告している [1]。しかしながら、浴中の不純物がチタン電析に与える影響については不明な点が多い。そこで本研究では、チタンと親和性が高い酸素に着目し、$O^{2-}$イオンが電析物に与える影響を検討した。

### ２．実験

Ar グローブボックス内において、823 K の共晶 LiF–LiCl(30:70 mol%)に、2.0 mol%の $Li_2TiF_6$ と 1.3 mol%のスポンジチタンを添加し、Ti(III)イオンを生成させた浴中で実験を行った。$O^{2-}$イオン源として、$Li_2O$ を 0.10, 0.20 mol% (O/Ti(IV) = 0.05, 0.1)となるように添加した。作用極として、電気化学測定にはフラッグ型の Au もしくは G.C.棒を、電析には Ni 板を用いた。対極および参照極として Ti 棒を用い、電位は $Cl_2/Cl^-$電位で較正した。電析物は、蒸留水と 1 M 硝酸アルミニウム水溶液への浸漬で付着塩を除去した後、SEM/EDX により分析した。

### ３．結果および考察

各 $Li_2O$ 添加量において、電流密度−50 mA $cm^{-2}$、電気量密度−60 C $cm^{-2}$ で定電流電解を行った。得られた電析物の外観と表面 SEM 像を Fig. 1 に示す。外観写真から、(a) $Li_2O$ 添加前は平滑で光沢のある電析物が得られていたが、(b) $Li_2O$ を 0.10 mol%添加すると部分的に黒色の電析物が得られた。(c)添加量が 0.20 mol%になると、基板全面が黒色の電析物に覆われ、洗浄時に一部の剥離も生じた。黒色の電析物は、チタンを含むことが EDX から確認されたが、SEM 像からわかるように基板から垂直な方向に成長しており、甚だしい凹凸が見られた。また、電析物に巻き込まれて、除去できていない塩も確認された。電析物形態の変化は、浴中の $O^{2-}$イオンがチタンイオンに配位し、電析反応に影響を与えたためと予想される。

上記の 0.20 mol%の $Li_2O$($1.6\times10^{-2}$ mol)を添加した浴に対して、電流密度−50 mA $cm^{-2}$ での電析を繰り返し行った。合計の電気量が−1628 C(電子 $1.7\times10^{-2}$ mol)に達した後に行った電析(電気量密度−240 C $cm^{-2}$)では、Fig. 2 に示すように再び金属光沢を有するチタンが得られた。黒色の電析物が見られなくなったのは、電析の継続により $O^{2-}$イオンが浴から除去されたためと考えられ、この間のカソード電析物中に酸素が含有していることが予想される。

(1) 鵜木亮, 法川勇太郎, 安田幸司, 沼田昂真, 小川光靖, 真嶋正利, 野平俊之, 第 51 回溶融塩化学討論会, 2B12 (2019).

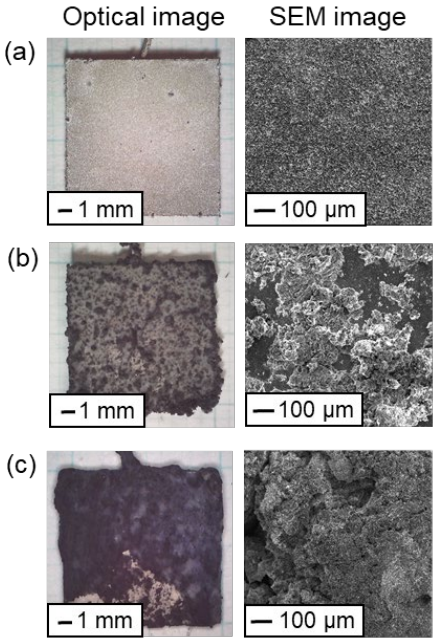



Fig. 1 Optical and SEM images of the samples prepared by galvanostatic electrolysis of Ni substrates at −50 mA $cm^{-2}$ and −60 C $cm^{-2}$ in molten LiF–LiCl after the addition of (a) 0, (b) 0.10, and (c) 0.20 mol% $Li_2O$ at 823 K.

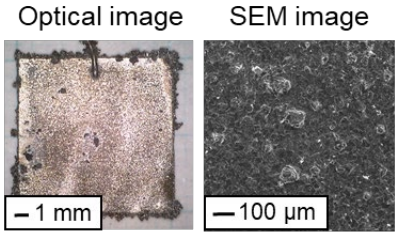



Fig. 2 Optical and SEM images of the sample prepared by galvanostatic electrolysis of a Ni substrate at −50 mA $cm^{-2}$ and −240 C $cm^{-2}$ in molten LiF–LiCl after the addition of 0.20 mol% $Li_2O$ at 823 K. Before the electrolysis, electrodeposition was conducted for the total charge of −1628 C after the addition of $Li_2O$.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2O05

## 溶融 CsF–CsCl–$WO_3$ 中における平滑 W 電析

○孟憲鐸，法川勇太郎，安田幸司，野平俊之（京都大学）

Electrodeposition of Smooth Tungsten Films in Molten CsF–CsCl–$WO_3$

Xianduo Meng, Yutaro Norikawa, Kouji Yasuda, Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

### １．目的

タングステンは、高耐熱性、高強度、低熱膨張率などの優れた特性を有する金属であるが、加工性の悪さから、現状では利用範囲が制限されている。ここで、加工性の良い材料上へのタングステンめっき処理が可能となれば、より広範な利用が期待できる。我々はこれまでに、923 K の溶融 KF–KCl–$WO_3$ 中において、比較的平滑なタングステン膜の電析に成功している[1]。今回は、より平滑な電析膜を得るために、含まれる塩がともに水に溶けやすい KF–KCl 溶融塩の特徴はそのままに、より低温での使用が可能な共晶 CsF–CsCl 溶融塩に注目した。溶融 CsF–CsCl–$WO_3$ 中において、浴温と電流密度を変化させて電析を行い、それらの条件がタングステン電析膜の平滑性に与える影響について検討した。

### ２．実験

実験は、共晶 CsF–CsCl (50:50 mol%、融点 713 K)中へ、$WO_3$ (2.0 mol%)を添加した浴中で行った。作用極には Cu 箔、対極にはグラッシーカーボン棒を用いた。擬似参照極として Pt 線を用い、電位は $Cs^+$/Cs 電位で較正した。定電流電解による電析試料の作製は、電気量密度を 90 C $cm^{-2}$ で固定し、浴温を 823–923 K、電流密度を 12.5–100 mA $cm^{-2}$ の範囲で変化させて行った。得られた電析物は、水洗により付着した塩を除去した後、SEM/EDX、XRD により分析した。

### ３．結果および考察

代表的な試料として、$WO_3$ 添加量 2.0 mol%、電流密度 25 mA $cm^{-2}$ において、(a) 823 K と(b) 923 K で作製した試料の表面と断面 SEM 像を Fig. 1 に示す。表面 SEM 像から、電析時の浴温によって表面の形状に大きな違いがあることが分かる。(a) 823 K での試料表面は、緻密かつ平滑であり、3–8 μm の結晶粒により構成されている。一方、(b) 923 K での試料表面は、凹凸が大きく、10–15 μm の角張った結晶粒により構成されている。断面 SEM 像から、どちらの温度でも膜厚 10–13 μm の緻密なタングステン膜が得られていることが分かる。ただし、より低温の 823 K において、より平滑な膜が得られていることも確認できる。結晶粒のサイズや表面の平滑性に違いが生じるのは、温度が高いほど結晶粒が成長しやすくなるためと考えられる。

当日は、他の温度や電流密度での結果についても報告する。

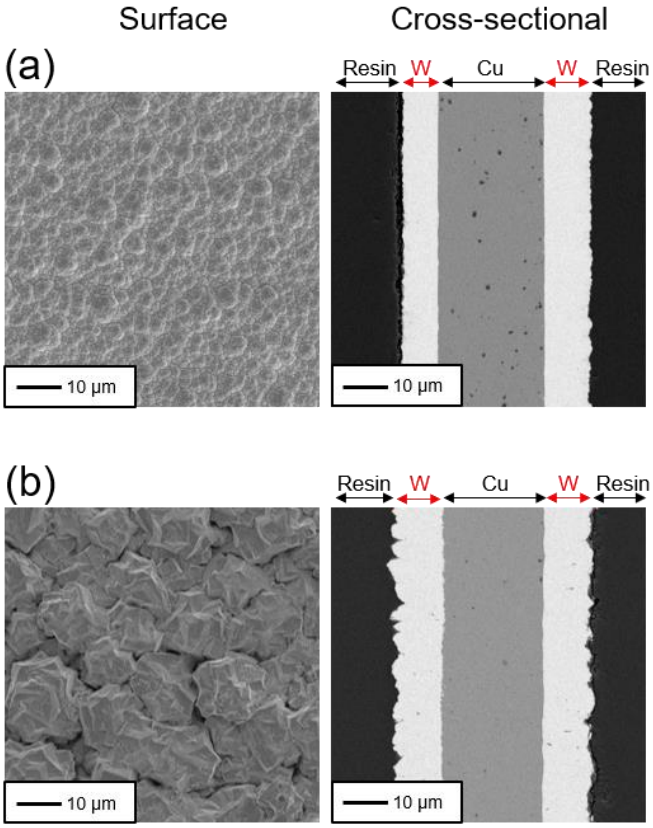



Fig. 1 Surface and cross-sectional SEM images of the tungsten films obtained by galvanostatic electrolysis of Cu film electrodes at (a) 823 K and (b) 923 K in molten CsF–CsCl–$WO_3$ (2.0 mol%) at 25 mA $cm^{-2}$. Charge density: 90 C $cm^{-2}$.

(1) 井手達也，法川勇太郎，安田幸司，後藤健吾，細江晃久，野平俊之，電気化学会第 85 回大会, 1B20 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2O06

## 塩化物イオンを含むアミド系イオン液体中におけるステンレス鋼の電解研磨

○遊座 二太郎[1]，芹澤 信幸[1]，片山 靖[1]（慶大[1]）

Electropolishing of stainless steel in an amide type ionic liquid containing chloride ion
Nitaro Yuza,[1] Nobuyuki Serizawa,[1] and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.[1])

### １．目的

電解研磨の電解液には従来から酸性水溶液が用いられているが，水の電位窓を超える高電圧の印加時に酸素発生が起こり電流効率が低下する問題がある．電位窓が広いイオン液体を電解液に用いることで，高効率な電解研磨浴となることが期待できる．これまでアミド系イオン液体中では Ti，Pt，Cu および Sn の電解研磨が報告されている[1-4]．本研究では，塩化物イオンを含むアミド系イオン液体 1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメチルスルフォニル)アミド(BMPTFSA)中でステンレス鋼 SUS304 をアノード溶解し，表面が光沢化する条件を調べた．また，BMPTFSA 中において塩化物イオンは 0 V vs. Ag|Ag(I)より貴な電位で酸化され，反応(1)によりトリクロライド($Cl_3^-$)を生成することが分かっている[5]．

$$3Cl^- \rightarrow Cl_3^- + 2e^- \quad (1)$$

$Cl_3^-$はイオン液体中で安定であり，$Cl_3^-$をアニオンとするイオン液体は様々な金属を溶解する[6]．そこで $Cl_3^-$と SUS との反応性を調べ，$Cl_3^-$が SUS のアノード溶解にあたえる影響についても検討した．

### ２．実験

Ar 雰囲気グローブボックス中で BMPTFSA に BMPCl を 0.5 M 溶解して電解液を調製した．作用極には予め大気中で機械研磨した SUS304，参照極に Ag|Ag(I)，対極に Pt，隔膜にメンブレンフィルターをそれぞれ用いた二室セルを使用した．SUS の表面形態観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた．$Cl_3^-$を 0.05 M 含む BMPTFSA は Pt 電極を用いて $Cl^-$の定電位酸化により調製した．溶存種の同定には紫外可視分光光度計を用いた．

### ３．結果および考察

Fig. 1 に SUS 電極のリニアスイープボルタモグラムを示す．測定は 10 分の間隔をおいて 2 回行い，それぞれ 0.2 および–1.0 V に酸化電流の立ち上がりが見られた．1 回目の電位走査時に SUS 表面の酸化皮膜が除去され，2 回目の電位走査では SUS の溶解反応がより卑な電位で起きたと考えられる．

SUS 電極を 1.0 V でアノード溶解した後のイオン液体の紫外可視吸収スペクトルから，Fe(III)，Cr(III)および Ni(II)の塩化物錯体に帰属できる吸収が観測されたことから，SUS の構成金属は以下の反応によって溶解したと考えられる．

$$Fe + 4Cl^- \rightarrow [FeCl_4]^- + 3e^- \quad (2)$$
$$Cr + 6Cl^- \rightarrow [CrCl_6]^{3-} + 3e^- \quad (3)$$
$$Ni + 4Cl^- \rightarrow [NiCl_4]^{2-} + 2e^- \quad (4)$$

Fig. 2 に温度 70 °C，1.0 V の条件でアノード溶解後の SUS 表面の SEM 像を示す．前処理による研磨痕が消失し，結晶粒界が明瞭な平滑な光沢面が得られた．通電電気量と電極質量変化から見積もられる電流効率は 93～100%と高効率で電解研磨できた．

$Cl^-$を 0.5 V で電解酸化した $Cl_3^-$を 0.05 M 含む BMPTFSA 中に SUS を浸漬すると，$[FeCl_4]^-$，$[CrCl_6]^{3-}$および$[NiCl_4]^{2-}$がイオン液体中に生成した．これより $Cl_3^-$は SUS を溶解することが分かった．$Cl^-$の酸化が起こる電位では，反応(2)-(4)のアノード溶解に加えて，$Cl_3^-$を介した溶解機構があることが示唆された．

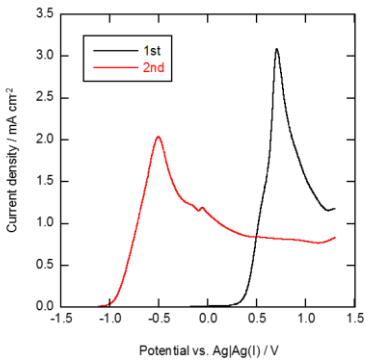



Fig. 1 Linear sweep voltammograms of a SUS304 electrode in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA at 25 °C. Scan rate: 20 mV $s^{-1}$.

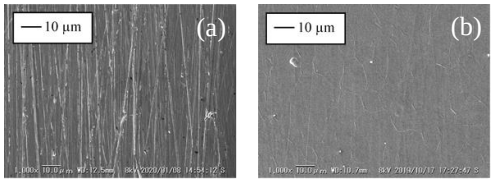



Fig. 2 SEM images of a SUS304 electrode (a) before and (b) after the potentiostatic anodic dissolution at 1.0 V vs. Ag|Ag(I) in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA at 70 °C. Electric charge: 30 C $cm^{-2}$.

### 参考文献

(1) T. Uda *et al.*, *Mater. Trans.*, **52**, 2061 (2011).
(2) O. Lebedeva *et al.*, *Green Chem.*, **13**, 1004 (2011).
(3) O. Lebedeva *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 10551 (2013).
(4) 遊座 他，第 51 回溶融塩化学討論会, 2A01 (2019).
(5) 立川 他，第 6 回イオン液体討論会, 2O02 (2015).
(6) X. Li *et al.*, *Chem. Commun.*, **54**, 475 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

# セッション9（学生講演）

2020年3月18日(水) 10:45 ～ 11:30 D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

[2O07(学生講演)] Electrochemical recovery of Co from CoO by carbochlorination in an amide-type ionic liquid

○葉 馨ブン[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. keio Univ.）

10:45 ～ 11:00

[2O08(学生講演)] $HTf_2N$水溶液を用いた Na-Ga合金からの Gaの分離

○鈴木 樹生[1]、熊谷 剛彦[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、山内 彪我[2]、今西 正幸[2]、森 勇介[2]
（1. 北海道大学、2. 大阪大学）

11:00 ～ 11:15

[2O09(学生講演)] 溶融 $CaCl_2$– $RECl_3$ (RE＝ Nd, Dy)中における RE– Ni合金の電解形成

○華 航[1]、安田 幸司[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2O07

## Electrochemical Recovery of Co from CoO by Carbochlorination in an Amide-type Ionic Liquid

○Hsing-wen Yeh[1], Nobuyuki Serizawa[1], Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.[1])

### 1. Introduction

Lithium-ion batteries (LIBs) require such rare earth materials as lithium (Li) and cobalt (Co). However, the recycle of these metals from spent LIBs has not been established as compared with lead-acid batteries. Therefore, it is important to develop a recovery process of these rare metals. Co is often recovered by acid-leaching and electrodeposition. For example, metals can be recovered by dissolving $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ in an acid solution and electrochemical reduction of the dissolved metal species.[1] Chlorination of metal oxides has also been investigated for recovery of metals from ores.[2-5] The chlorination process requires such chlorination agents as chlorine gas, phosgene, and tetrachloromethane ($CCl_4$). In addition, high temperature is often needed to obtain metal chlorides from their oxides. In the present study, carbochlorination of CoO was investigated in a Lewis-basic ionic liquid, 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (BMPTFSA) containing BMPCl using $C_2Cl_6$ or $CCl_4$ as a chlorination agent at comparatively lower temperature. Electrochemical recovery of Co was also attempted from the ionic liquid after carbochlorination.

### 2. Experimental

BMPBr and BMPCl were prepared by the reactions of 1-mrthylpyrrolidine with butyl bromide and chloride, respectively. BMPTFSA was prepared by the metathesis of BMPBr and LiTFSA. Carbochlorination of CoO was carried out in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA with $C_2Cl_6$ or $CCl_4$ at 150 °C using a perfluoroethylene propylene copolymer (FEP) tube. In the case of $CCl_4$, the byproducts and unreacted $CCl_4$ were removed under vacuum at room-temperature for 24 hours. Electrochemical measurements were conducted using glassy carbon (GC) as a working electrode, platinum as a counter electrode, and silver immersed in 0.1 M $AgCF_3SO_3$/BMPTFSA as a reference electrode.

### 3. Results and Discussion

CoO was insoluble in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA. When CoO was reacted with $C_2Cl_6$ or $CCl_4$ in the ionic liquid at 150 °C for 24 hours, the color of the ionic liquid was changed from colorless to green. Dissolution of CoO as $[CoCl_4]^{2-}$ was confirmed by UV-Vis spectrum of the ionic liquid after the reaction. Thus, it was found that carbochlorination of CoO was possible in BMPTFSA in the presence of $Cl^-$ at 150 °C. Figure 2 shows the cyclic voltammograms of a GC electrode in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA. A cathodic current peak corresponding to reduction of $[CoCl_4]^{2-}$ was observed in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA containing $CoCl_2$ around –2.9 V. The similar cathodic peak was observed in the ionic liquid after carbochlorination of CoO with $CCl_4$. On the other hand, additional cathodic peaks around –2.2 and –2.8 V were observed in addition to the peak around –3.0 V in the ionic liquid after carbochlorination with $C_2Cl_6$, suggesting some byproducts and/or remaining $C_2Cl_6$ were reduced electrochemically. Co deposits were obtained by potentiostatic cathodic reduction with a NdFeB magnet in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA containing $CoCl_2$. However, less deposits were obtained in the ionic liquid after carbochlorination with $C_2Cl_6$ or $CCl_4$, probably due to the reduction of some byproducts.

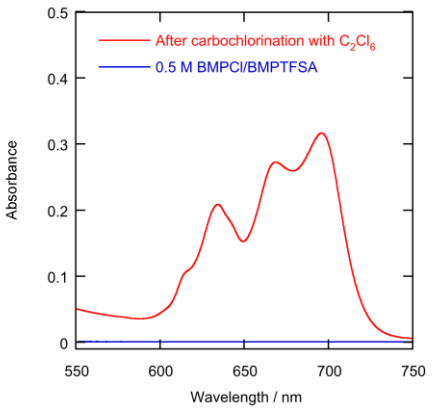



Fig. 1. UV-Vis spectra of 0.5 M BMPCl/BMPTFSA and that after carbochlorination of CoO with $C_2Cl_6$ at 150 °C for 24 hours.

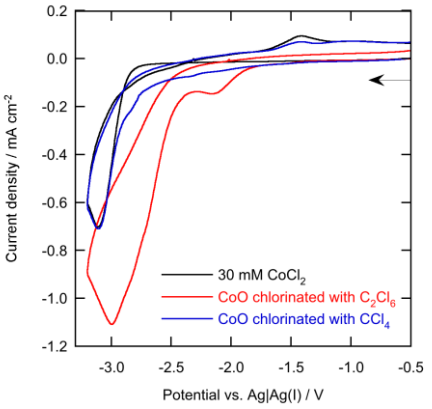



Fig. 2 Cyclic voltammograms of a GC electrode in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA containing 30 mM $CoCl_2$ and CoO after chlorination with $C_2Cl_6$ and $CCl_4$. Scan rate: 50 mV $s^{-1}$.

### References

(1) W.-Y. Wang et al., *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, **21**, 300 (2019).
(2) M. J. McNallan et al., *Metall. Trans. A*, **15**, 403 (1984).
(3) P.-W. Han et al., *Metall. Mater. Trans. B*, **50**, 1128 (2019).
(4) M. K. Jeon et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **292**, 285 (2012).
(5) Y. Li et al., *Chem. Lett.*, **46**, 775 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2O08

## $HTf_2N$ 水溶液を用いた Na-Ga 合金からの Ga の分離

○鈴木樹生[1]，熊谷剛彦[1]，松島永佳[1]，上田幹人[1]，山内彪我[2]，今西正幸[2]，森勇介[2]
（北大院工[1]、阪大院工[2]）

Separation of Ga from Na-Ga alloy using $HTf_2N$ aqueous solution
Suzuki Tatsuki[1], Takehiko Kumagai[1], Hisayoshi Matsushima[1], Mikito Ueda[1], Hyouga Yamauchi[2], Masayuki Imanishi[2], Yusuke Mori[2] (Hokkaido Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

### １．目的

近年、バンドギャップエネルギーの大きなワイドギャップ半導体に注目が集まっている。その中でも、大きなバンドギャップエネルギーと高い絶縁破壊電圧を有する GaN は今後の需要が期待されている。この GaN の作製方法は複数存在するが、中でも Na フラックス法は、液相成長法の中でも、比較的低温・低圧で作製できることが知られている。この手法では、液体 Na と液体 Ga の中で種結晶から GaN を成長させることができる。この GaN 結晶成長終了後には、Na-Ga の合金が反応容器内に残り、現状ではリサイクルされていない状況にある。この合金から Na と Ga を分離することが可能になれば、原料の再利用につながる可能性がある。以前の研究では 60 ℃で溶融させた $HTf_2N$ を用いて実験を行ったが、実験時間の長さや $HTf_2N$ の蒸発などの改善点があった [1]。そこで、本研究では、この Na-Ga 合金に対して、$HTf_2N$ を水溶液にしたものを用いて両者を分離することを試みた。また、分離回収した Ga を Na フラックス法で再利用し、GaN 結晶の育成実験を行った。

### ２．実験

実験に用いる Na-Ga 合金は、Na フラックス法で用いられた実験後の Na-Ga 合金であり、これを水やエタノールで処理し、余分な Na を除去して用いた。Na-Ga 合金は $Ga_8Na_5$ と $Ga_4Na$ の 2 種類の金属間化合物の混合物であると考えられる。$HTf_2N$(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)と Na-Ga 合金をアルゴン雰囲気のグローブボックス内で秤量した。合金の分離実験は 25 g の $HTf_2N$、Na-Ga 合金を 3.4 g 秤量し、蒸留水を 50 mL 投入し、室温で反応させた。実験はドラフト内で行い、4 時間 30 分そのまま保持した。続いて、ネジ口瓶中に残留したものの中から、金属成分を分離するために濾過を行った。金属成分は濾物中に残るため、これをアセトンで洗浄し、乾燥させた。回収した試料のうち、金属光沢のある部分を分離した。この金属を王水に溶解し、ICP 原子発光分析装置を用いて金属の成分を分析した。この回収金属は Na と混合し、温度 870 ℃、$N_2$ 雰囲気下で GaN 結晶の育成実験（Na フラックス法）を行い、得られた試料の表面観察を行った。

### ３．結果および考察

$HTf_2N$ と Na-Ga 合金の混合物中に蒸留水を投入したと同時に激しいガス発生が確認された。発生した気泡により水溶液中を分散する合金も確認できたが、実験セルの観察より、蒸留水投入から 2 時間後には穏やかな反応が起こっていた。また溶融 $HTf_2N$ からその水溶液に変更したことにより、$HTf_2N$ の蒸発は抑制された。ろ過により回収した金属光沢を有する部分の光学写真を Fig.1 に示す。本実験からは 2.5 g 回収することができ、ICP 原子発光分析から、99.9 %以上の純度を有する Ga であることが分かった。不純物は Al や Na が検出された。$HTf_2N$ 水溶液から Ga を回収できたことから、Na と Ga の電位の差が駆動力となり、Na の溶解反応が進行し $Na^+$として脱離した一方で、Ga 周辺の Na 成分が無くなり、Ga 単体として分離したことが考えられる。その際 Na-Ga 合金上では、Ga 上で $HTf_2N$ からの $H^+$が還元された水素ガス発生と予想される。$HTf_2N$ 水溶液にしたことにより、溶融 $HTf_2N$ の場合よりも短時間で分離を行えた。また、本実験で回収した Ga を用いて Na フラックス法により GaN 結晶の育成を試みた結果、市販の Ga を用いた場合と同様な GaN 結晶を得ることができた。


Fig.1 Photograph of recovered Ga from Na-Ga alloys.

(1) Suzuki Tatsuki, Takehiko Kumagai, Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda, Hyouga Yamauchi, Masayuki Imanishi, Yusuke Mori, 第 51 回溶融塩化学討論会要旨集, 14-15 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2O09

## 溶融 $CaCl_2$–$RECl_3$ (RE＝Nd, Dy)中における RE–Ni 合金の電解形成

○華航，安田幸司，野平俊之（京都大学）

Electrochemical Formation of RE–Ni Alloys in Molten $CaCl_2$–$RECl_3$ (RE = Nd, Dy)

Hang Hua, Kouji Yasuda, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

### １．目的

Dy は埋蔵量が少ないうえに地域偏在性が高く、供給リスクが極めて高い資源である。そのため、資源確保が重要課題となっており、磁石スクラップからレアアース成分を効率的に分離回収する技術が社会的に求められている。これまでに、我々の研究グループは合金隔膜と溶融塩電解を用いた Dy と Nd の分離・回収プロセスについて研究を進めており[1]、723 K の LiCl–KCl 溶融塩において、Ni 電極を用いた RE–Ni (RE = Nd, Dy)合金の選択的形成と Dy の分離回収について明らかにした[2]。本研究では、Nd と Dy の高分離性および合金形成速度の向上を目指し、実験温度を 1123 K に設定した。温度上昇による溶融塩の蒸発を抑制するために、蒸気圧の低い塩化物溶融塩として $CaCl_2$ を選定し、溶融 $CaCl_2$–$RECl_3$ 塩中における RE–Ni 合金の電解形成について検討した。

### ２．実験

実験は 1123 K の Ar 雰囲気下で、溶融 $CaCl_2$ に $NdCl_3$ または $DyCl_3$ を 1.0 mol%添加した浴で行った。作用極に Mo 線と Ni 線、対極にはグラッシーカーボン棒、参照極として $Ni^{2+}$/Ni 電極を用いた。参照極の電位は $Ca^{2+}$/ Ca 電位により較正した。サイクリックボルタンメトリーを行った後、定電位電解により RE–Ni 合金を作製し、試料を XRD、SEM、EDX で分析した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に、1.0 mol% $RECl_3$ の添加前後における、Ni 電極上でのサイクリックボルタモグラムを示す。電位を卑な方向に走査すると、Nd 系と Dy 系のどちらについても 1.0 V (vs. $Ca^{2+}$/Ca)付近から Ni と RE の合金化に起因すると考えられる還元電流が観測された。Nd 系においては、0.48 V 付近から還元電流の大きな増加が観測された。これは、Nd 濃度の高い Nd–Ni 合金相の生成に起因すると考えられる。酸化側で観測された複数の電流ピークは、組成の異なる Nd–Ni 合金相からの Nd 溶出に対応すると考えられる。一方、Dy 系では、0.51 V 付近より還元電流の急激な増加が観測された。酸化側における溶出挙動は Nd 系と同様である。

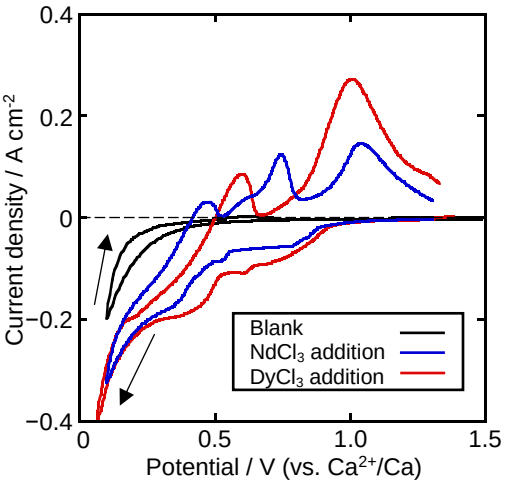



Fig. 1 Cyclic voltammograms at a Ni electrode in molten $CaCl_2$ before and after the addition of 1.0 mol% $RECl_3$ (RE = Nd or Dy) at 1123 K. Scan rate: 50 mV $s^{-1}$.

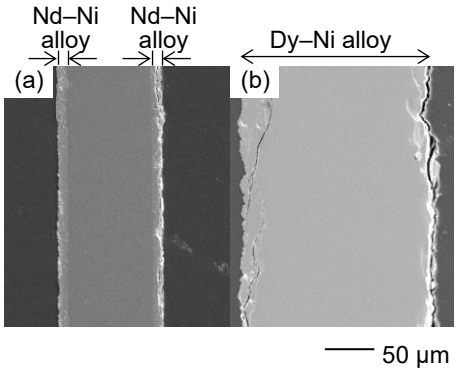



Fig. 2 Cross-sectional SEM images of (a) Nd–Ni alloy and (b) Dy–Ni alloy obtained by potentiostatic electrolysis of a Ni plate at 0.50 V for 1 h in molten $CaCl_2$–1.0 mol% $RECl_3$ (RE = Nd or Dy) at 1123 K.

以上の結果に基づき、厚さ 100 μm の Ni 基板を用いて $NdCl_3$ もしくは $DyCl_3$ を添加した浴において、0.50 V で 1 時間の定電位電解を行った。Fig. 2 に電解試料の断面 SEM 像を示す。Nd 系では Ni 基板の表面に 12 μm の合金層が形成し、EDX 分析の結果により $NdNi_5$ の生成が示唆された。一方、Dy 系においては、試料全体で均一な合金相が生成し、試料厚みは約 200 μm に膨張した。EDX 分析の結果から、$DyNi_2$ の生成が示唆された。

これらの結果を踏まえると、$CaCl_2$ 溶融塩においても LiCl–KCl 溶融塩中と同様に、Dy–Ni 合金の選択的形成による Dy の分離回収が可能であると考えられる。

**謝辞**　本研究は JSPS 特別研究員奨励費 19J20301 の助成を受けたものである。

### 参考文献

(1) T. Oishi, H. Konishi, T. Nohira, M. Tanaka and T. Usui, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **36**(4), 299–303 (2010)
(2) H. Konishi, H. Ono, T. Nohira and T. Oishi, *ECS Transactions*, **50**(11), 463–472 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

# セッション10（受賞講演）

2020年3月18日(水) 11:30 〜 12:00 D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

## [2O10(受賞講演)] 電気化学的手法を用いた高レベル放射性廃棄物からの長寿命核分裂生成物の分離回収技術

○金村 祥平[1]、高橋 優也[1]、大森 孝[1]、野平 俊之[2]、坂村 義治[3]、松村 達郎[4] （1. 東芝エネルギーシステムズ、2. 京都大学、3. 電力中央研究所、4. 日本原子力研究開発機構）

11:30 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 2O10

## 電気化学的手法を用いた高レベル放射性廃棄物からの長寿命核分裂生成物の分離回収技術

○金村祥平[1]，高橋優也[1]，大森　孝[1]，野平俊之[2]，坂村義治[3]，松村達郎[4]
（東芝エネルギーシステムズ[1]，京大[2]，電中研[3]，JAEA[4]）

Application of Electrochemical Method to Recover of Long-lived Fission Product from High Level Radioactive Waste

Shohei Kanamura,[1] Yuya Takahashi,[1] Takashi Omori,[1] Toshiyuki Nohira,[2]
Yoshiharu Sakamura,[3] and Tatsuro Matsumura[4] (Toshiba Energy Systems,[1] Kyoto Univ.,[2] CRIEPI,[3] JAEA[4])

### １．はじめに

原子力発電所で発生する使用済み燃料を再処理すると、高レベル廃液、ガラス固化体等の高レベル放射性廃棄物(以降、高レベル廃棄物)が発生する。高レベル廃棄物には、白金族元素、レアアース等のレアメタルが含まれる。これらレアメタルの一部は、Pd-107、Cs-135、Se-79、Zr-93 といった半減期が数十万年以上の長寿命核分裂生成物(LLFP)であるため、現在は化学的、物理的に安定なガラス固化体として地層処分することとなっている。しかし高レベル廃棄物からのレアメタル回収や、核変換処理による安定核種または短寿命核種への変換が実現すれば、原子力発電の長年の課題であった高レベル廃棄物の大幅な低減と、廃棄物の再資源化が実現できる。

我々は、内閣府 総合科学技術・イノベーション会議が主導する革新的研究開発推進プログラム（ImPACT）「核変換による高レベル放射性廃棄物の大幅な低減・資源化(1)」において、少量の試薬添加で元素の分離操作が実現できる電気化学プロセスを用いた高レベル廃棄物からの LLFP 分離回収プロセスを開発した。

### ２．溶融塩中における電解還元・化学還元を用いたガラス固化体からの LLFP 回収プロセスの開発

最終処分体として想定されるガラス固化体は、地層処分を前提に作製されているため、これまで当該固化体からの LLFP 分離回収技術は開発対象とされなかった。ガラス固化体中の LLFP は、Si-O 網目構造中に安定に閉じ込められているため、分離・回収は困難であったが、①繰り返し利用が可能で放射能を含む二次廃棄物量を低減できる、②高温での取り扱いが可能で反応速度の向上に有効である、③放射線環境下での水の放射線分解がなく、過剰な水素発生が抑制できる、④種々の活性金属の取り扱いが可能、などの利点を有する溶融塩に着目し、溶融塩中で Si-O 網目構造を還元分解し LLFP を取り出すことに成功した*。併せてガラス固化体から取り出した LLFP を溶融塩電解等で分離回収するプロセス条件を明確化し、本プロセスでの廃棄物発生量、物質収支、処理速度を評価し、ガラス固化体からの LLFP 回収プラント概念を提示した。

*現在の地層処分環境とは異なる

### ３．高レベル廃液からの電解法と溶媒抽出法を用いた長寿命核種の分離回収技術の開発

高レベル廃液は、多種類かつ多形態の元素(放射性核種含む)が溶解している硝酸溶液である。これまでに提案された Pd、Cs、Se、Zr の分離回収プロセスの課題は、多量の二次廃棄物が発生することであったが、我々は、本プロセスに電解法を適用し、上記課題の解決に成功した。すなわち、電解によって溶液中の Pd、Se を固体として析出回収した後、電解廃液中の Cs を吸着材で、Zr を抽出剤でそれぞれ回収するプロセスを実証した。吸着材は再利用可能であり、抽出剤は再利用可能で、さらに焼却することによって完全に分解可能であることから、本プロセスでの二次廃棄物発生量は大幅に低減する。また、本プロセスでの廃棄物発生量、物質収支、処理速度を評価し、高レベル廃液からの LLFP 回収プラント概念を提示した。

**謝辞**
本研究は、総合科学技術・イノベーション会議が主導する革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)の一環として実施したものです。関係各位に厚く御礼申し上げます。

(1)内閣府 ImPACT 藤田プログラム「核変換による高レベル放射性廃棄物の大幅な低減・資源化」(http://www.jst.go.jp/impact/hp_fjt/index.html)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

# 【明日をひらく技術・教育シンポジウム】

## セッション1（学生講演）

2020年3月18日(水) 09:30 ～ 10:30 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：技術・教育研究懇談会

[2P01(学生講演)] メソポーラスカーボン担体を用いた $Pt_{ML}/Pd_{core}$/C系コアシェルカソード触媒の合成

○井之上 華[1]、山田 裕久[1]、森下 華寿美[1]、酒井 智香子[1]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校）

09:30 ～ 09:45

[2P02(学生講演)] 電解沈降 LDH薄膜の合成とそのイオン伝導度に対する2価および3価金属イオンの影響

○森下 華寿美[1]、山田 裕久[1]、谷口 雄介[1]、前田 和樹[2]、酒井 智香子[1]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 共栄社化学（株））

09:45 ～ 10:00

[2P03(学生講演)] イオン液体を含浸した Pt担持メソポーラスカーボン触媒上での酸素還元挙動の解析

○邉見 光紀[1]、山田 裕久[1]、東 敏和[1]、野水 大輝[2]、綱島 克彦[2]、酒井 智香子[1]、片倉 勝己[1] （1. 独立行政法人国立高等専門学校機構　奈良工業高等専門学校、2. 独立行政法人国立高等専門学校機構　和歌山工業高等専門学校）

10:00 ～ 10:15

[2P04(学生講演)] 炭酸カリウム水溶液系電解液中における電気化学的酸素還元挙動

○田村 隆朗[1]、中野 雄太[1]、石田 智也[1]、山田 裕久[1]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2P01

## メソポーラスカーボン担体を用いた $Pt_{ML}/Pd_{core}$/C 系コアシェルカソード触媒の合成

○井之上　華，山田裕久，森下華寿美，酒井智香子，片倉勝己（奈良高専）

Synthesis of $Pt_{ML}/Pd_{core}$/C Shell Core Cathode Catalyst on Mesoporous Carbon

Hana Inoue, Hirohisa Yamada, Kasumi Morishita, Chikako Sakai and Katsumi Katakura (National Institute of Technology, Nara College.)

### １．目的

固体高分子型燃料電池(PEFC)の電極触媒として一般的に用いられている Pt は，酸素還元反応において高い活性を示すが，希少かつ高価な金属であり，製造コストや Pt の枯渇が懸念される．この問題を解決するために PEFC カソード触媒として異種金属ナノ粒子上に Pt 単原子層($Pt_{ML}$)を修飾した Pt 系コアシェル触媒が研究されている [1]が，十分な活性と耐久性を兼ね備えた触媒は稀有であるのが現状である．そこで，我々は PEFC カソード触媒の担体としてメソポーラスカーボン(CNovel®)，コア材料として $Pt_{ML}$ を高活性化させる Pd に注目した．本研究では，Pd/C コア触媒の合成において前駆体などが Pd ナノ粒子径に及ぼす影響について検討し，Pd ナノ粒子表面上に Pt を被覆した $Pt_{ML}/Pd_{core}$/C 系コアシェル触媒の合成を試みた．

### ２．実験

メソポーラスカーボン(CNovel®)担体を超純水に超音波を 1 時間照射して分散させた．その後，溶媒(THF, acetone and water)に溶解させたパラジウム化合物($Pd(acac)_2$ , $Pd(NO_3)_2$ and $(CH_3COO)_2Pd$)を加え，真空含浸法 [2]により 15 及び 30 wt% Pd/C コア触媒を合成した．次に，$K_2PtCl_4$ を超純水に溶解した水溶液($K_2PtCl_4$ aq.)を調製し，Pd/C コア触媒を加え，24 時間，Ar 雰囲気下で撹拌した．$K_2PtCl_4$ aq.の濃度は Pd コア触媒の表面積から Pt1 原子層分の濃度(1mM)を算出し，調製した．合成した触媒は XRD を用いて同定し，その形態について FE-SEM を用いて観察した．

### ３．結果および考察

Fig. 1 に前駆体を変えて合成した 15 wt% Pd/C コア触媒の XRD パターンを示す．いずれの触媒も Pd の FCC 構造に帰属する回折パターンがみられる．また Pd 結晶子径は，前駆体によって変化し，硝酸系前駆体において最も小さく 3 nm となった. Fig. 2 に同様に調製した 30 wt% Pd/C コア触媒の SEM 画像を示す．いずれの前駆体においてもメソポーラスカーボン上にシングルナノスケールの Pd ナノ粒子が均一に高分散担持されていることがわかる．以上の結果より，前駆体を変えることで Pd ナノ粒子径を制御できることがわかった. Fig. 3 に Pd/C コア触媒を用いて作製した $Pt_{ML}/Pd_{core}$/C の XRD パターンを示す. Pt を被覆した触媒において $2\theta = 18.3^{\circ}$ で $K_2PtCl_6$ の回折パターンがみられた．したがって, $Pt^{2+}$の不均化反応により $Pt^0$ と $Pt^{4+}$が生成している可能性が示唆される．発表では，溶液の pH について検討した結果について報告する予定である．

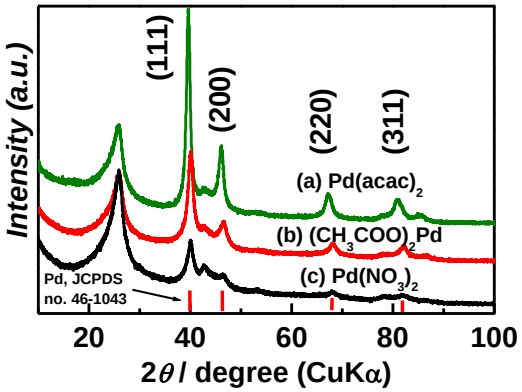



Fig. 1 XRD patterns of 15 wt% Pd/C catalyst synthesized in (a) $Pd(acac)_2$, (b) $(CH_3COO)_2Pd$ and (c) $Pd(NO_3)_2$ .

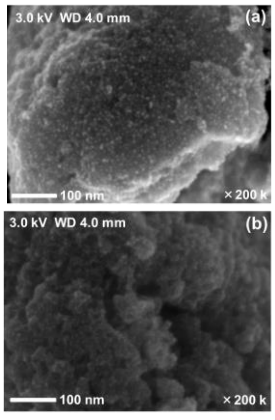



Fig. 2 SEM images on 30 wt% Pd/C catalyst (a) synthesized in $Pd(NO_3)_2$ and (b) $(CH_3COO)_2Pd$.

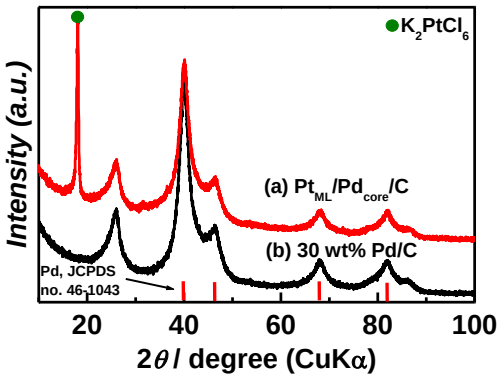



Fig. 3 XRD patterns of (a) $Pt_{ML}/Pd_{core}$/C and (b) 30 wt% Pd/C catalyst.

*References*

(1) J. Zhang *et al*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 22701 (2005).
(2) Horiuchi, *Langmuir*, **19**, 2963 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2P02

## 電解沈降 LDH 薄膜の合成とそのイオン伝導度に対する 2 価および 3 価金属イオンの影響

○森下華寿美 [1]，山田裕久 [1]，谷口雄介 [1]，前田和樹 [2]，酒井智香子 [1]，片倉勝己 [1]（奈良高専 [1] 共栄社化学(株) [2]）

Studies on Ionic Conductivities of Electrochemically Co-precipitated $M^{2+}$ - $M^{3+}$ LDH Thin Films

Kasumi Morishita,[1] Hirohisa Yamada[1], Yusuke Taniguchi,[1] Chikako Sakai[1], Itsuki Maeda,[2]and Katsumi Katakura[1]
(NIT, Nara College.,[1] KYOEISHA CHEMICAL Co., LTD.[2])

---

### 1．目的

$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2][A^{n-}_{x/n}\cdot yH_2O]$ で表される層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide：LDH)は高い OH 伝導性 [1]、$CO_2$ 耐性を持つことからアルカリ型固体電解質として注目されている。一方、固体電池の発電効率を向上させるためには、電解質を薄膜化して抵抗損失を低減させる必要がある。そこで、我々は緻密な LDH 薄膜を電極上に形成できる電解沈降法に着目し、これまでに Mn-Al 系において電解沈降法により直接電極に LDH 薄膜を合成することに成功している。[2] 本研究では、様々な 2 価および 3 価金属カチオン種を用いて LDH 薄膜を合成し、カチオン種がイオン電導度へ与える影響について検討を行った。

### 2．実験

電解沈降法により LDH を調整した [1]。電気化学セルとして二極式セルを用い、作用極に白金板、対極に Pt メッキした Ti 板を用いた。電解質として、Ar 脱気した 0.075 mol $dm^{-3}$ $M^{2+}(NO_3)_2$ ($M^{2+}$ = $Mg^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ or $Zn^{2+}$) + 0.025 mol $dm^{-3}$ $M^{3+}$ $(NO_3)_3$ ($M^{3+}$ = $Al^{3+}$ or $Ga^{3+}$)の混合溶液を用い、10 分間定電流電解を行った。また、Cyclic Voltammetry および EQCM 法を用いて LDH 薄膜の析出機構の検討を行った。作製した LDH 薄膜は XRD 測定を用いて同定し、FE-SEM で表面の形態観察を行った。イオン伝導度は交流インピーダンス法を用いて測定した。

### 3．結果および考察

$M^{2+}$-Al の XRD パターンを Fig. 1 に示す。全てのサンプルで 11° (003)と 22° (006)付近で LDH 特有のピークが観測された。よって、全てのサンプルで緻密な LDH 薄膜が合成可能であることを確認した。Fig. 2 に各サンプルの SEM 画像を示す。LDH の c 軸と Pt 基板が平行かつ緻密に析出していることがわかる。一方、Ni-Al LDH 薄膜では粒上となり、金属種により析出形態に違いがみられた。Fig. 3 に 80°C, R.H.80%での各サンプルのイオン電導度を示す。Co-Al 薄膜 LDH が最も高いイオン電導度を示した。発表では、LDH 薄膜の合成メカニズムについて EQCM 法を用いて検討し、3 価金属カチオン種のイオン電導度に対する影響についても報告する。

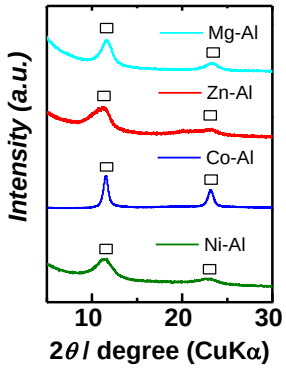



Fig. 1 XRD patterns of electrochemically coprecipitated (a) Mg-Al, (b) Co-Al, (c) Ni-Al and (d) Zn-Al samples. □ = LDH

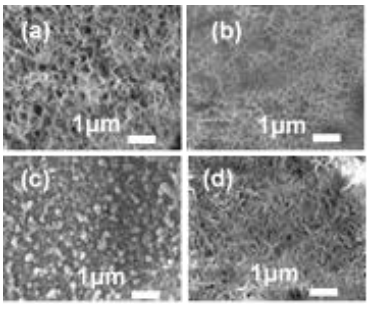



Fig. 2 SEM images on electrochemically co-precipitated (a) Mg-Al, (b) Co-Al, (c) Ni-Al and (d) Zn-Al LDH thin films.

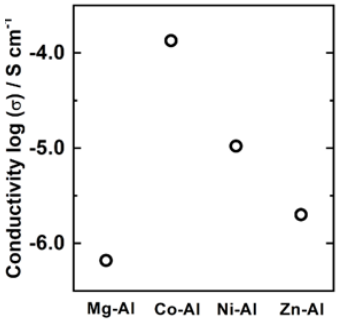



Fig. 3 Ion conductivities on LDH thin films at 80°C under 80%RH.

*References*
(1) Chihiro OBAYASHI, *et. al.*, *Electrochemistry*, **80(11)**, 1-4 (2012).
(2) K. Miyazaki, *et. al.*, **1**, 14569-14576 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2P03

## イオン液体を含浸した Pt 担持メソポーラスカーボン触媒上での酸素還元挙動の解析

○邉見光紀 [1]，山田裕久 [1]，東敏和 [1]，野水大輝 [2]，綱島克彦 [2]，酒井智香子 [1]，片倉勝己 [1]
（[1] 奈良高専，[2] 和歌山高専）

Studies on oxygen reduction reaction with Pt/CNovel® in Ionic Liquids
Koki Hemmi[1], Hirohisa Yamada[1], Toshikazu Higashi[1], Daiki Nomizu[2], Katuhiko Tsunashima[2], Chikako Sakai[1], and Katsumi Katakura[1] ([1]NIT, Nara College, [2]NIT, Wakayama College)

### １．目的

固体高分子型燃料電池(PEFC)の電極触媒として一般的に用いられている Pt は非常に高価かつ希少であることに加え、その耐久性が問題となっている。担体としてメソポーラスカーボンを用いることで、Nafion®イオノマーによる Pt 表面被毒を低減し、触媒活性が向上することが報告されている [1)]。加えて、黒鉛化度が高い炭素材料は耐酸化性に優れているため、耐久性の向上が期待できる。一方、近年、Pt 触媒にイオン液体を修飾することで酸素還元活性が向上することが報告されている [2)]。そこで、本研究では PEFC 用触媒として、連通孔を有するメソポーラスカーボンである CNovel®を担体とした Pt/CNovel®触媒を合成し、イオン液体の細孔への含侵が酸素還元活性および耐久性に与える影響について評価した。

### ２．実験

超純水に CNovel®を加え、60 分間超音波を照射し分散させた後、$K_2PtCl_4$ 水溶液を加えた。この混合液を、24 時間真空含浸した後、水酸化ナトリウム水溶液で pH = 8 に調製し、70 ºC で 1 時間撹拌した。得られた前駆体をろ過し、乾燥させた後、管状炉でアルゴン-水素(9 : 1)雰囲気下で 300 ºC、2 時間焼成し、Pt/CNovel®触媒を合成した [3)]。合成した触媒の構造は XRD を用いて同定した。さらに、合成した触媒の形状について FE-SEM を用いて観察した。電気化学測定として、Cyclic Voltammetry(CV)および、回転ディスク電極(RDE)法を用いて、触媒の表面積と酸素還元活性について評価した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に調製した触媒の XRD パターンを示す。XRD パターンより、Pt に帰属する回折パターンが得られた。得られた回折ピークより、Scherrer 式を用いて結晶子径を算出したところ、いずれの触媒についても 3 nm 以下となった。Fig. 2 に Pt/CNovel®触媒の FE-SEM 像を示す。Pt の異常析出などはみられずナノ粒子が高分散で CNovel®に担持されていることがわかる。Fig. 3 に Pt/CNovel®触媒の CV および ORR の RDE 測定結果を示す。電気化学表面積(ECSA)を算出した結果、29 wt.% Pt/CNovel® (Hydrophilization) Vacuum 24h 触媒の ECSA は 0.77 $cm^2/\mu g_{Pt}$ となった。また、Koutecky - Levich 式を用いて 0.9 V における質量活性(MA)および面積比活性(SA)を算出した結果、MA は 0.30 $mA/\mu g_{Pt}$、SA は 0.38 $mA/cm^2_{Pt}$ となった。発表では、イオン液体の細孔への含侵が酸素還元活性および耐久性に与える影響について報告する。

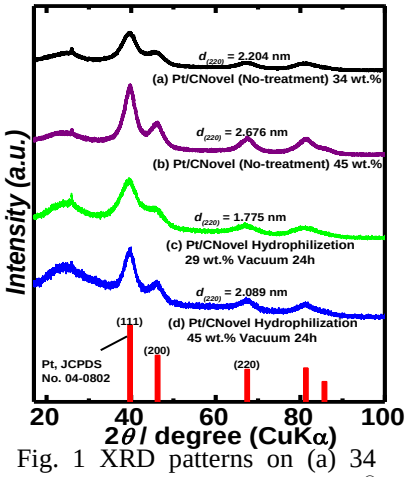



Fig. 1 XRD patterns on (a) 34 wt.%, (b) 45 wt.% Pt/CNovel® (No-treatment), (c) 29 wt.% and (d) 45 wt.% Pt/CNovel® (Hydrophilization) Vacuum 24h catalysts.

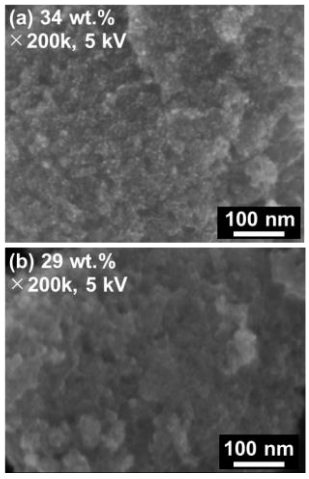



Fig. 2 FE-SEM images on (a) 34 wt.% Pt/CNovel® (No-treatment), and (b) 29 wt.% Pt/CNovel® (Hydrophilization) Vacuum 24h catalysts.

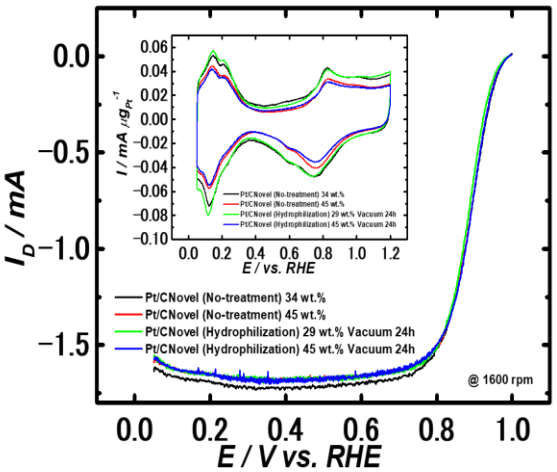



Fig. 3 LSVs for ORR and (inset) corresponding CVs on 34 wt.%, 45 wt.% Pt/CNovel® (No-treatment), 29 wt.%, 45 wt.% Pt/CNovel® (Hydrophilization) Vacuum catalysts.

[Reference]
1) Jack Z. Zhang, *et al., Journal of Power Sources*, **196**, 7957-7966(2011).
2) Gui-Rong Zhang, *et al*., *ACS Catal.*, **8**, 8244-8254 (2018).
3) Minhua Shao *et al*., *Letter*, *Nano Lett*. **11**, 3714-3719 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2P04

## 炭酸カリウム水溶液系電解液中における電気化学的酸素還元挙動

○田村隆朗[1]，中野雄太[1]，石田智也[1]，山田裕久[1]，片倉勝己[1]（奈良高専[1]）

Electrochemical Oxygen Reduction Reaction behavior in potassium carbonate electrolyte
Takaaki Tamura[1] Yuta Nakano,[1] Tomoya Ishida,[1] Hirohisa Yamada,[1] Katumi Katamura,[1] (Department of Chemical Engineering, National Institute of technology (KOSEN), Nara College.,[1])

### １．目的

近年、再生可能エネルギーを利用した持続可能な社会の構築に向けて高エネルギー密度を有する二次電池の開発が進められている。中でも空気亜鉛二次電池は安価で高エネルギー・高容量密度であることからその実用化が期待されている。亜鉛は、アルカリ電解溶液中で充電時にデンドライトを形成するために二次電池負極として実用化されていないが、当研究室では、濃厚炭酸塩を電解質とすることで亜鉛負極のデンドライト形成を抑制できる可能性を報告してきた[1)]。一方、正極反応である濃厚炭酸系水溶液中での酸素還元反応に関する報告例は確認する事ができないことから、本研究では白金電極を用いて濃厚炭酸カリウム系電解液中での酸素還元挙動を検討した結果を報告する。

### ２．実験

25℃の恒温下、作用極に周囲をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)で覆われた直径 6 mm の Pt 回転ディスク電極(RDE)を試料電極とし、対極に Pt 線、参照極に 1M Hg/HgO を用いて三電極式の回転電極系を構成した。回転ディスク電極法を用いて、純酸素を飽和させた種々の濃度の炭酸カリウム水溶液中、RDE の回転数を順次変化させながら 0.4 ~ -0.6V まで 1mV/s で電位走査を行い Pt 上での酸素還元挙動を評価した。また、$K_2CO_3$ 水溶液の飽和酸素濃度，粘度，密度を、ウィンクラー法、オストワルド法、ピクノメータ法を用いてそれぞれ測定した。

### ３．結果および考察

回転数 400RPM の際に酸素を飽和させた種々の濃度の炭酸カリウム水溶液中での分極曲線を Fig.1 に示す。いずれも 0.1 V より卑な電位で酸素還元電流が観察され始め、-0.2V より卑な電位ではプラトー電流が観察された。回転速度を高くするとプラトー電流は増大し、Levich プロットを行うと良好な直線性が得られたことから，酸素の拡散限界電流と推定された。炭酸カリウム濃度が大きくなるにつれ、酸素還元限界電流は減少しており 5.0M $K_2CO_3$ 水溶液中では、酸素還元電流は殆ど観察されなかった。

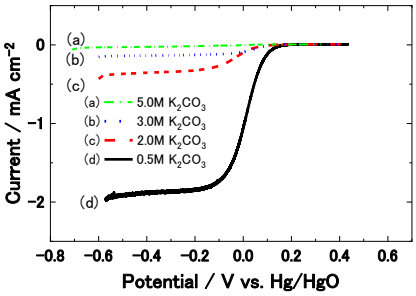



Fig.1 Linear Sweep Voltammograms of ORR on a Pt Disk in a 0.5M, b 2.0M, c 3.0 M, d 5.0 M $K_2CO_3$ aq. under $O_2$ atmosphere at 400 RPM. Scan rate: 1 mVs$^{-1}$

ウィンクラー法で求めた炭酸カリウム水溶液中の酸素濃度並びに Levich プロットの勾配から求めた酸素の拡散係数を表 1 に示す。3.0M 以下の $K_2CO_3$ 水溶液中では、酸素の拡散係数は炭酸濃度によってあまり変化しなかったが、溶存酸素濃度は炭酸濃度が増加するとともに減少し、酸素還元限界電流の低下とほぼ相関した。また、Koutecky-Levich プロットから $i_k$ を算出して Tafel プロットを行い Tafel b 係数を求めたところ、およそ 100~120mV/decade であった。このことから、酸素還元電流が炭酸濃度の増大にしたがって小さくなる原因は、飽和酸素濃度の低下による物質輸送支配と示唆された。

Table.1 Saturated oxygen concentration and oxygen diffusion coefficient of potassium carbonate

| | $C_{oxygen}$[mmolL$^{-1}$] | D×10$^{-5}$[cm$^2$s$^{-1}$] |
|---|---|---|
| 0.5M $K_2CO_3$ | 0.639 | 6.49 |
| 2.0M $K_2CO_3$ | 0.121 | 7.67 |
| 3.0M $K_2CO_3$ | 0.0650 | 5.25 |
| 5.0M $K_2CO_3$ | 0.0380 | 0.415 |

以上の結果から、濃厚炭酸水溶液中での酸素還元反応は、この溶液における極めて低い酸素の溶解性が原因となって、電極への酸素供給が律速となり正極としての使用の観点からは不利であることが示唆された。今後は、炭酸イオンの存在が酸素還元反応に与える影響と酸素供給速度を高める手段の検討が必要である。

(1) T. ISIDA, and K. KATAKURA, *Electrochemistry*, 83, 864 (2015)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

# セッション2（一般講演/学生講演）

2020年3月18日(水) 10:30 ～ 11:30 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：技術・教育研究懇談会

## [2P05(学生講演)] 金属内包カーボン微粒子における溶存塩素の電極反応

○齋藤 史恵[1]、佐藤 舜[1]、吉田 生未[2]、宮越 昭彦[1]、梅田 実[3]、小寺 史浩[1] （1. 旭川高専、2. 北大院環境科学、3. 長岡技大）

10:30 ～ 10:45

## [2P06(一般講演)] 分光および電気化学法による次亜塩素化合物の低熱分解評価

○佐藤 舜[1]、齋藤 史恵[1]、小寺 史浩[1] （1. 旭川高専）

10:45 ～ 11:00

## [2P07(学生講演)] 鉛電池負極添加物リグニン中のスルホン基量が充放電性能にどのような影響を及ぼすか

○田邉 壮[1]、平井 信充[1]、アン ケイリン[1] （1. 鈴鹿工業高等専門学校）

11:00 ～ 11:15

## [2P08(学生講演)] 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(2)

○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）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

# 2P05

## 金属内包カーボン微粒子における溶存塩素の電極反応

○齋藤 史恵[1]，佐藤 舜[1]，吉田 生未[2]，宮越 昭彦[1]，梅田 実[3]，小寺 史浩[1]
（旭川高専[1]，北大院環境科学[2]，長岡技大[3]）

Electrode Reaction of Dissolved Chlorine at Ni Nanoparticles with Onion-like Graphite Nanoshell

○Fumie Saito,[1] Shun Sato,[1] Narumi Yoshida,[2] Akihiko Miyakoshi,[1] Minoru Umeda,[3] and Fumihiro Kodera[1]
(Nat. Inst. Tech., Asahikawa Coll.,[1] Grad. School Env. Sci., Hokkaido Univ.,[2] Nagaoka Univ. of Tech.[3])

### １．目的

溶存塩素のひとつである次亜塩素酸は，その高い酸化力から溶液および空間の除菌脱臭剤として広く用いられている．その濃度管理として電気化学的測定法が盛んに研究されており，よりエコノミカルな電極素材に関心が集まっている．我々は，独自技術であるマイクロ波メタン直接分解反応によってカーボンオニオン構造を有する Ni nanoparticles with onion-like graphite nanoshell（Ni@onion-like C）を主成分とする粉粒体を合成し，これまでに酸素還元に対する電極反応ついて報告した[1,2]．本研究では， Ni@onion-like C における次亜塩素酸の電極反応について電気化学的手法を用いて評価したので報告する．

### ２．実験

測定溶液は, 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (富士フイルム和光純薬製) を容量分析法および分光光度法により標定し，その標定液を適宜希釈することにより使用した．各々の pH に応じて，支持電解質として，0.1M-$H_2SO_4$ (aq), 0.1M-$Na_2SO_4$ (aq), 0.1M-KOH (aq) を使用した. 分光光度計として, UV/Vis 分光光度計（V-630, JASCO 製) およびハンディ水質計 AQUAB (AQ-202，SIBATA 製) を用途において使い分けた．各々の溶液の pH は，pH 計 (SK－620PH Ⅱ，佐藤計量器製作所製)にて測定した．

電気化学測定は，電気化学測定システム HZ-5000 (HAG-1512m，北斗電工製)により，主に電位掃引法により実施した．測定セルとして，3 電極式を選択した．作用極は，ガラス状炭素電極（GCE, $\phi$=3mm, BAS）表面に Ni@C 含有粉末を塗布することで作製し，参照極として Ag/AgCl (3M-NaCl, BAS)，対極として螺旋白金線を用いた．

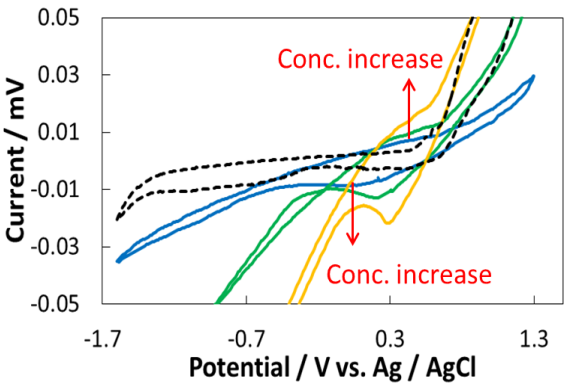



Fig.1 Cyclic voltammograms at Ni@onion-like C electrode for different concentrations of NaClO in basic solutions. SR : 50 mV/s.

### ３．結果および考察

塩基性溶液中における次亜塩素酸の濃度変化に対する電流-電位曲線を Fig.1 に示す.電位掃引幅は，電位窓 (酸素発生～水素発生電位) とし多重掃引を行った. Fig.1 から溶液中の次亜塩素酸濃度が増加するにつれて酸化および還元電流の上昇が確認された.

Fig.2 に中性溶液中における次亜塩素酸の濃度変化の電流-電位曲線を示す.Fig.1 と同様に電位窓の範囲で多重掃引を実施した. Fig.2 から塩基性溶液中と同様に，溶液中の次亜塩素酸濃度の増加に伴い，酸化および還元電流の上昇が確認された.

また，Fig.1，Fig.2 の波形の比較から，液性による次亜塩素酸のプロトネーションの影響が示唆された.

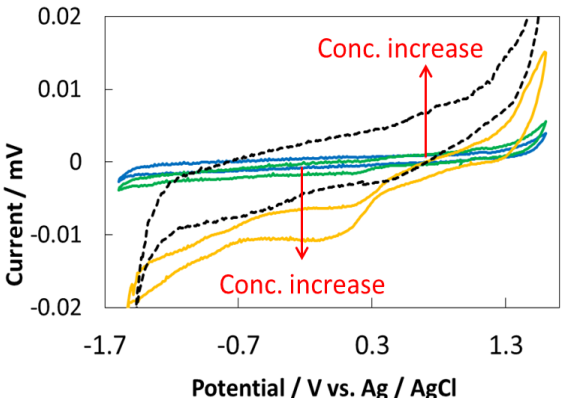



Fig.2 Cyclic voltammograms at Ni@onion-like C electrode for different concentrations of NaClO in neutral solutions. SR : 50 mV/s.

(1) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry*, **83**, 339 (2015).
(2) F. Kodera, N. Yoshida, H. Ishikawa, R. Saito, S. Nakagawa, A. Miyakoshia, M. Umeda, *ECS Trans.*, **75**, 859 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2P06

## 分光および電気化学法による次亜塩素化合物の低熱分解評価

○佐藤 舜[1]，齋藤 史恵[1]，小寺 史浩[1] (国立高専機構 旭川高専[1])

Investigation of low-temperature decomposition of hypochlorite by spectroscopic and electrochemical methods

○Shun Sato,[1] Fumie Saito,[1] and Fumihiro Kodera[1] (National Institute of Technology, Asahikawa College[1])

### １．目的

燃料電池は，燃料と酸化剤から電気化学反応を用いて電気・熱エネルギーを得るシステムである．一般に酸化剤として空気中の酸素が利用されるが，反応速度が課題となっている．消防法により酸化性固体に指定される次亜塩素酸カルシウム ($Ca(ClO)_2・2H_2O$) は，吸湿性が低く長期保存可能であり高い酸化力を持つ化合物である．その熱分解ガスは，電気化学エネルギー変換の観点から酸化剤としての可能性を有していると考えられる[1]．高温における熱分解機構が酸化性固体の観点から多く報告されている一方，低温（150℃以下）における分解機構については，結晶構造の複雑さもあり未解明の点を多く残している．本研究では，市販の次亜塩素酸カルシウムにおける低熱分解機構について，分光法および電気化学法により評価を試みたので報告する．

### ２．実験

次亜塩素酸カルシウム（高度さらし粉，富士フイルム和光純薬製）を乳鉢にて粉砕し，ガス発生瓶に量り取った後，ホットプレートにて任意の温度および時間加熱することでガスを発生させた．発生ガスをシリンジにより採集し，分光セルに封入することで測定に供した．分光測定は，フーリエ変換赤外分光分析計 (FT/IR-4200, JASCO) および分光光度計 (V-630, JASCO) を用いた．比較のために，超純水と次亜塩素酸ナトリウム (NaClO, 富士フイルム和光純薬製) についても同様の測定を行った．また，加熱前後の次亜塩素酸カルシウムを X 線回折装置 (XRD Ultima Ⅳ, Rigaku) を用いて解析することにより，加熱に伴う結晶構造の変化についても評価した．

### ３．結果および考察

低温における次亜塩素酸カルシウムの熱分解ガスの FT-IR スペクトルを Fig.1 に示す．また，比較のために加熱気化させた超純水と次亜塩素酸ナトリウム水溶液のスペクトルを Fig.1 に同掲した．Fig.1 から，約 800 $cm^{-1}$ 付近に明瞭なピークが観察された．このピークは，超純水の加熱気化におけるスペクトルでは観察されず，次亜塩素酸ナトリウム水溶液の加熱気化においては検出された．このピーク面積を分光セルのガス注入量に対してプロットすると直線的に増加することが確認された．このことから，このピークは，$HClO/ClO^-$ の分子振動等に基づく吸収であると考えられた．

また，同様の方法で加熱・気化させた次亜塩素酸ナトリウム水溶液の紫外・可視吸収スペクトルを Fig.2 に示す．Fig.2 から，270 nm 付近に最大吸収を持つスペクトルが得られた．文献から，水溶液中に溶存する次亜塩素酸 (HClO) の極大吸収波長は 250 nm 付近であると報告がなされている．Fig.2 の極大吸収波長は，それに近い値 (約 270 nm) を示している．一般に紫外光は，物質の電子遷移に基づいて吸収されることから，この極大波は HClO の電子遷移に基づく吸収であると推察された．

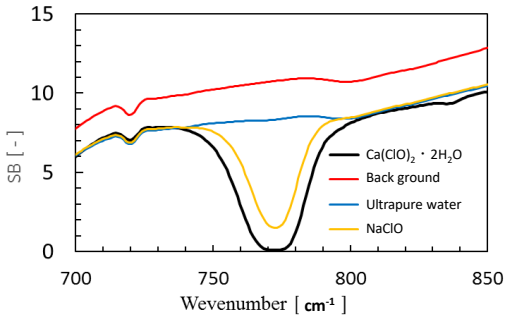



Fig.1 FT-IR spectrums of low-temperature decomposition of $Ca(ClO)_2・2H_2O$.

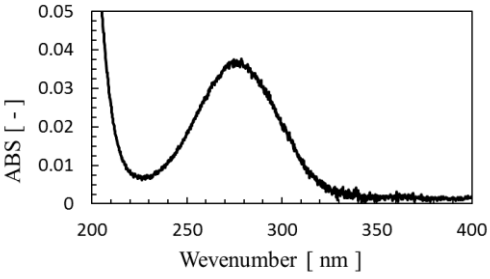



Fig.2 Spectrum of low-temperature decomposition of NaClO (aq) by ultraviolet absorptiometer.

(1) 西村基，中川省吾，小寺史浩，化学系学協会北海道支部 2015 年冬季研究発表会，2B14 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2P07

## 鉛電池負極添加物リグニン中のスルホン基量が充放電性能にどのような影響を及ぼすか

○田邉壮[1]，Kaylyn Ang[1]，平井信充[1]（鈴鹿高専[1]）

Effect of sulfone group contained in lignin as an additive to lead acid battery negative electrode on charge/discharge
So Tanabe,[1] Kaylyn Ang,[1] and Nobumitsu Hirai[1](National Institute of Technology, Suzuka Collge[1])

### １．目的

鉛電池は高出力であ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．負極に添加されているリグニンは放電性能を改善するために不可欠であるが，充電性能をさらに悪化させる．そのため現在鉛電池は自動車や二輪車の始動用電源などに用いられているが，再生可能エネルギーである太陽光発電や風力発電の蓄電システム，アイドリングストップ自動車のバッテリーなど，充電性能が求められる応用に鉛電池をより広範囲に利用するためには充電性能の改善が必要である．しかし，リグニンが充放電反応のみならず，ペースト電極の作製時にも様々な影響を及ぼしているため，リグニンが充放電反応に与える影響のみを評価する方法がないのが現状である．本研究ではペースト電極の代わりに鉛の平板電極を用いて，サイクリックボルタンメトリー(CV)や収束イオンビーム走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)により，リグニン添加が充放電性能のみに与える影響を評価する方法を確立することを目的とした．また，官能基の導入量が異なる様々なリグニンを用いて充電性能に優れたリグニンの特徴について明らかにした．

### ２．実験

CV 測定は作用極と対極に鉛板，参照電極に $Hg/Hg_2SO_4$ 電極を用いた．電解液は 37%硫酸水溶液を用いて，初期還元電位として-1.2 V の電位を 40 分印加し，20 分経過時にリグニン(Vanillex N:VN) 0.1 g を 100 mL の純水に溶解した溶液を 0.5 mL 添加した．初期還元後，-1.0 V から-1.2 V を 10 $mVsec^{-1}$ で繰り返し走査した．CV 測定は 45℃で 200 サイクル行った．CV 測定後は，作用極板を取り出し FIB-SEM により表面近傍の断面観察を行った．また，リグニン中のスルホン基量が 169.3 μM/g の SP1 と 643.0 μM/g の SP6C の比較をした．リグニン中のスルホメチル基量の異なるリグニンや VN にアミノ基の導入されたリグニンについても評価した．

### ３．結果および考察

図 1 にリグニン添加有無による CV の測定結果を示す．リグニン添加時は充電に相当するカソード還元ピークが無添加時に比べ小さく，ブロード状となった．VN 添加時のカソード還元ピークの最大電流密度が-0.96 $Am^{-2}$ に対し，無添加時は-6.0 $Am^{-2}$ と約 1/6 倍であり，充電性能を悪化させるというリグニンの添加効果を確認できたため，実電池に近い状態が再現できており評価方法の確立ができたと考えた．

図 2 に SP1 と SP6C を用いたスルホン基量の違いによる CV 測定結果を示す．アノード酸化ピークとカソード還元ピークともに SP6C より SP1 の方が大きいことがわかる．よってスルホン基の少ない SP1 の方が充放電性能に優れていることがわかった．これはリグニン中のスルホン基が多いほどサルフェーションを促しているためと考えられる．またスルホメチル基量の異なる CV 測定においても，スルホメチル基が少ないほど充放電ピークが大きく，スルホン基の傾向と同じであった．また，アミノ基の導入されたリグニンに関しては VN 添加時の CV より充放電ピークは小さくなった．

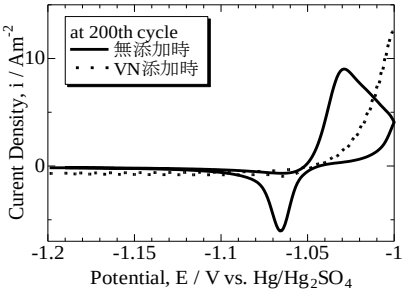



図 1 リグニン添加有無による CV

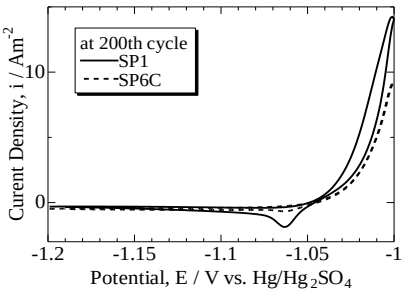



図 2 スルホン基量の違いによる CV

本研究の一部は高専－長岡技科大共同研究助成によるものである．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 2P08

## 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(2)

○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 (2)

Ryuto Konno[1], Hidenobu Shiroishi[1], Mika Shiraishi[2], Mikka Nishitani-Gamo[2] (NIT, Tokyo College[1], Toyo Univ.[2])

### 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，水素キャリアの一つとしてアンモニアが注目されている．一定の出力が得られない自然エネルギーを用いてアンモニアを製造する場合，従来のハーバー・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する．前回大会において，Ru ナノ粒子担持酸化チタンの電気化学的窒素還元能を報告した[1)]．本発表では，窒化チタンまたは窒素ドープした $TiO_2$ に Ru ナノ粒子を担持した触媒を調製し，比較した結果について報告する．

### 2．実験

$TiO_2$ ナノ粒子(P25，日本アエロジル)を，管状炉を用いて 600～700°C, 300 mL $min^{-1}$ で 1～4 時間アンモニアを通気させることにより窒化チタンまたは窒素ドープ $TiO_2$ を調製した．これを $RuCl_3$ と混合して懸濁液とした後，pH 1.2 に調整し，撹拌しながら 6 mM タンニン酸水溶液をゆっくり添加した．得られた沈殿を洗浄し，乾燥を行うことによって触媒を得た(以後 TRRTN-処理温度-処理時間と称す)．触媒のキャラクタリゼーションは TEM(JEM-2100, JEOL) ならびに XRD(D8 Advance, Bruker)，XPS(Phi-X Tool, ULVAC)を用いて行った．

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，遊星ボールミル(30 分間，150 rpm)を用いて触媒インクとした．このインクをカーボンペーパー(TGP-H-060, 東レ)上にスプレー法で塗布をし，Nafion 膜(NR212)に圧着させ，Fig. 1 に示す三相界面を有する電解セルに組み込んだ．

電気化学的窒素還元能は，Ar 及び $N_2$ 雰囲気下で CV を行った後，作用極側に $N_2$ ガスを約 10 mL $min^{-1}$ で流通し，–0.1 vs. RHE で 40 分の定電位電解により評価した．

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)を用いて定量した．

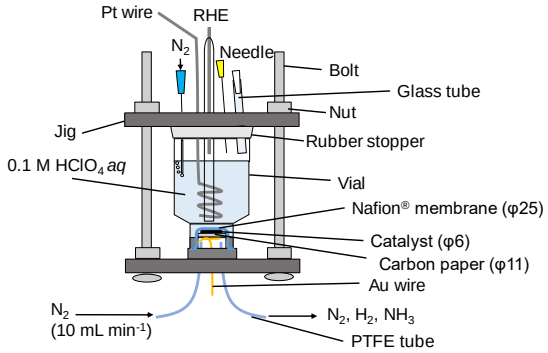



**Fig. 1** Scheme of an electrochemical cell.

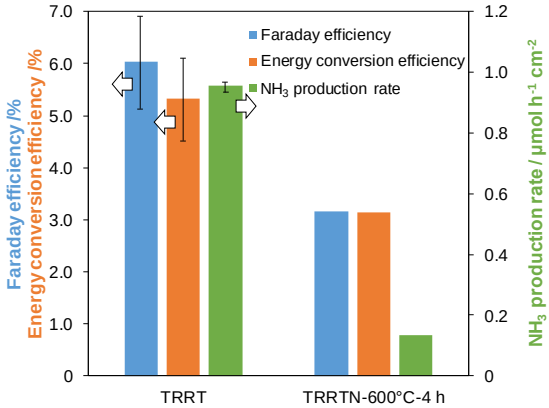



**Fig. 2** Faraday efficiency, energy conversion efficiency and $NH_3$ production rate by TRRT and TRRTN-600°C-4 h. Ru loadings: 0.7%. Error bars mean range.

### 3．結果および考察

XRD, XPS 測定の結果, $TiO_2$ をアンモニア気流下 600℃で 4 時間熱処理すると窒素ドープ $TiO_2$ が生成した．それを担体として用い，Ru を担持した TRRTN-600°C-4 h と比較のための TRRT を触媒として用い，–0.1 vs. RHE で電解したとき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 に示す．$TiO_2$ を担体とした TRRT の方が，3 つのパラメーター全てにおいて高いことが明らかとなった．これは，TRRTN-600°C-4 h 触媒において，窒素還元ではなくプロトン還元がより優先的になり，水素が多く発生したためであると考えられる．

1) 今野 龍刀，城石 英伸，白石 美佳，蒲生西谷 美香，2019 年度電気化学会秋季大会講演要旨集(2L08).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S19.電子材料及びナノ機能素子技術

# 【電子材料及びナノ機能素子技術】

## セッション1（特別講演）

2020年3月19日(木) 13:00 ～ 14:05 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

主催：電子材料委員会

[3B01(特別講演)] 金属／ゲルマニウム接合の低抵抗化に向けた界面物性制御技術

○中塚 理[1]（1. 名古屋大学）

13:00 ～ 13:30

[3B02(特別講演)] カーボンナノチューブのフレキシブルエレクトロニクス応用

○大野 雄高[1]（1. 名古屋大学）

13:30 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3B01

## 金属／ゲルマニウム接合の低抵抗化に向けた界面物性制御技術

○中塚理[1,2]，全智禧[1]，千賀一輝[1]，柴山茂久[1]，坂下満男[1]（名古屋大工[1]，名古屋大未来研[2]）

Interface Engineering of Metal/Germanium Contacts for Reduction of Contact Resistance

Osamu Nakatsuka[1,2], Jihee Jeon[1], Kazuki Senga[1], Shigehisa Shibayama[1], and Mitsuo Sakashita[1]
(Grad. Sch. of Eng., Nagoya University[1], Inst. of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University[2])

### １．はじめに

ゲルマニウム（Ge）あるいはゲルマニウム錫（$Ge_{1-x}Sn_x$）混晶は、その高い電子・正孔移動度や Si よりも小さなバンドギャップなどの特徴から、次世代の省電力トランジスタや赤外線フォトディテクタ／発光ダイオードなどの光電子デバイスへの応用が期待されている。微細半導体デバイスの省電力化、高性能化には、金属/半導体接合の低抵抗化が必要不可欠であり、その本質は界面 Schottky 障壁高さ（SBH）の低減と半導体中キャリアの高濃度化である。しかし、金属/Ge 界面においては、金属の Fermi 準位が Ge の価電子帯端近くに強くピンされる Fermi level pinning（FLP）現象が知られており、電極金属種によらず金属/n 型 Ge の SBH が 0.5～0.6 eV の高い値に固定される。また、n 型 Ge においては p 型に比較してドーパントの高濃度化が難しく、これらの要因によって金属/n 型 Ge 接合における寄生抵抗の低減が困難という問題がある。

我々は金属/n 型 Ge 接合の抵抗低減を目標に、in-situ アンチモン（Sb）ドーピングと低温結晶成長を用いた Ge および $Ge_{1-x}Sn_x$ 層の n 型ドーパントの高濃度化、およびエピタキシャルハフニウムダイジャーマナイド（$HfGe_2$）/Ge 接合形成による界面原子構造の制御に基づいた FLP 緩和と SBH 低減について研究を進めてきた。今回、これら金属/n 型 Ge 接合の低抵抗化技術について報告する。

### ２．In-situ Sb ドーピングによる高濃度 n 型 Ge エピタキシャル層の形成

Ge 基板上への分子線エピタキシー（MBE）法による Ge および $Ge_{1-x}Sn_x$ 層の結晶成長時に n 型ドーパントである Sb を同時供給する in-situ ドーピングによる不純物高濃度化を試みた。Ge 層の MBE 成長において、Sb はサーファクタントとして知られ、我々は Ge や $Ge_{1-x}Sn_x$ エピタキシャル層の表面平坦性の改善や、散漫散乱で観測される点欠陥密度の低減、電子移動度の向上などの効果をもたらすことを見出した[1]。また、150℃の比較的低温の MBE 成長によって、Ge 中の Sb の平衡固溶限界を大きく超える $1.8\times10^{20}$ $cm^{-3}$ の高不純物濃度を達成した。さらに本高濃度ドープ Ge あるいは $Ge_{1-x}Sn_x$ 層上に固相反応によって NiGe 薄膜を形成した NiGe/$n^+$-Ge 接合のコンタクト抵抗率を評価した結果、$10^{-9}$ $\Omega cm^2$ 台の低コンタクト抵抗率を実証した[2]。

### ３．エピタキシャル $HfGe_2$/Ge 界面構造による SBH 低減

$HfGe_2$は、直方晶（斜方晶）型の結晶構造を持ち、*a*および*c*軸の格子定数がほとんど同一ということからも（*a*=0.3791、*b*=1.4863、*c*=0.3754 nm）、Ge(001)表面上に比較的小さな格子不整合かつ原子尺度で平坦なエピタキシャル成長が期待できる。我々は、Ge(001)上にHf層を蒸着後、600℃の熱処理により、$HfGe_2$(010)//Ge(001)および$HfGe_2$[101]//Ge[100]の結晶方位関係で$HfGe_2$層をエピタキシャル成長できることを見出した[3]。

エピタキシャル$HfGe_2$/Ge界面形成による未結合手密度の低減により、disordered induced gap states（DIGS）の発生を抑制し、FLPの緩和が期待できる。さらに、$HfGe_2$はNiGeなどの他の金属ジャーマナイド電極候補に比較しても、小さな仕事関数を持ち、結果としてSBHの低減が期待できる。実際、本技術によって作製したエピタキシャル$HfGe_2$/n-Ge Schottkyダイオードにおいて、エピタキシャル層形成前に比較してSBHが低減され、従来より低い0.33 eVのSBHを実現できた[4]。また、本エピタキシャル$HfGe_2$/$n^+$-Ge接合によって、Ge中不純物濃度$7.8\times10^{19}$ $cm^{-3}$の試料において、$2\sim5\times10^{-9}$ $\Omega cm^2$の低いコンタクト抵抗率を実証した[5]。

### ４．まとめ

In-situ Sb ドーピングによる n-Ge エピタキシャル層の低温成長やエピタキシャル $HfGe_2$/Ge 接合による界面原子構造の制御等の結晶成長技術により、FLP を緩和した低 SBH 界面や非平衡的超高濃度 Ge 層を実現できる。その結果実証された n 型 Ge における $10^{-9}$ $\Omega cm^2$ 台の超低抵抗コンタクト形成技術は、次世代 Ge エレクトロニクスのさらなる発展への貢献が期待される。

本研究の一部は、キオクシア株式会社（旧社名 東芝メモリ株式会社）の支援を受けて実施された。

(1) J. Jeon *et al*., Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 04EB13 (2016). (2) J. Jeon *et al*., Semicond. Sci. Technol. **33**, 124001 (2018). (3) O. Nakatsuka *et al*., JJAP **57**, 060304 (2018). (4) K. Senga *et al*., IWJT2019, Kyoto, Japan, 2019. (5) 千賀ほか、第67回応用物理学会春季学術講演会、上智大学、2020年3月（講演予定）.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3B02

## カーボンナノチューブのフレキシブルエレクトロニクス応用

○大野雄高[1]（名大[1]）

Flexible Electronics Applications of Carbon Nanotubes
Yutaka Ohno[1] (Nagoya Univ.[1])

### 1．目的

カーボンナノチューブはその極微細構造と優れた電気伝導特性や熱・機械特性を生かした新規電子デバイスの実現が期待されている。直径や螺旋度によって金属や半導体になり、またバンドギャップも広い範囲で可変であり、多様な機能が得られ、超低消費力 CMOS 集積デバイスや高周波デバイス、多様な電気化学センサ、透明導電膜・配線等への応用が可能である。塗布法や印刷法などの大気圧・低温プロセスにより高スループットで大面積に成膜することも可能である。

これらの特徴を生かして、例えば、短チャネル効果を抑制した極微細トランジスタやその集積プロセスを開発する超大規模集積の先端を目指した研究や、柔軟な高分子基材上に低温プロセスにより各種センサ等を集積し、人体と親和性をもつウェアラブルデバイスの実現を目指した研究などが進んでいる。カーボンナノチューブの電子デバイス応用で最も大きな課題は構造と純度の制御であるが、近年、成長後に分離・精製する技術が開発され、極めて高純度な半導体カーボンナノチューブを得ることが可能である。螺旋度や光学異性体によっても分離でき、単一構造のカーボンナノチューブが得られることも報告されている。最近、Si MOSFET や GaAs FET の電流密度を凌駕する性能のカーボンナノチューブ FET (1)や溶液法による高均一かつ低電圧動作可能なカーボンナノチューブ薄膜トランジスタ(2)、CNT FET を集積して 16-bit の RISC-V プロセッサを実現した例などが報告されている。このように、期待される電子機能に加え、カーボンナノチューブの材料技術の成熟を背景として、電子デバイスへの応用が現実味を帯びてきている。

本報告では、カーボンナノチューブ電子デバイスについて、最近の進展を紹介した後、著者らのグループのフレキシブルデバイス応用に関する研究の成果から、ドーピングの精密制御による低電圧 CMOS、大伸縮可能な薄膜トランジスタおよび集積回路、アナログ集積回路の設計と実証等について報告し、今後の展望について述べる。

### 2．実験および結果

プラスチックフィルム上に高均一な CNT 薄膜トランジスタ(TFT)を作製するとともに、精密に化学ドーピングを行うことにより CMOS の低電圧動作を実現した（図 1(a)）。電子ドーパントとしてクラウンエーテル塩を、正孔ドーパントとして Ag TFSI を用いた。大気安定性を確保するため表面をアルミナで保護している。図 1(b)は作製した 126 個の CMOS インバータの転送特性である。電源電圧は 0.5 V と低いにもかかわらず、全てのインバータの組み合わせにおいて十分なノイズマージンを有している。

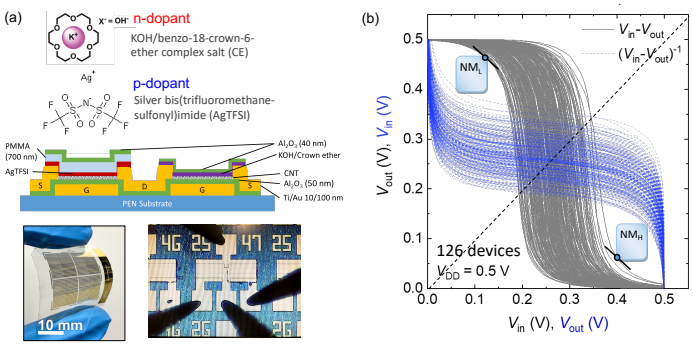



図 1 精密ドーピングによる低電圧動作フレキシブル CNT CMOS. (a) 素子構造, (b) 126 素子の伝達特性.

また、伸縮可能な CNT 集積回路も実現している。CNT TFT は伸縮可能ではあるものの、歪みにともない特性が変化する問題があった。本研究では局所的に歪み制御する手法を考案し、35%の伸長においても TFT 特性の変化を抑制することを可能とした。本技術により、0.7 V で動作可能な伸縮するリング発振器などの集積回路を実現した。

さらに、CNT TFT のばらつきを考慮した集積回路設計技術を構築し、センサデバイスに必須の差動増幅器やオペアンプ等のアナログ集積回路をプラスチックフィルム上に実現し、CNT デバイスの高性能性（低消費電力性，広帯域性）を実証した。

(1) G. J. Brady *et al*., *Sci. Adv.* **2**, e1601240 (2016).
(2) B. Y. Chen *et al*., *Nano Lett*. **16**, 5120 (2016).
(3) G. Hills *et al*., *Nature* **572**, 595 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S19.電子材料及びナノ機能素子技術

## セッション2（特別講演/一般講演）

2020年3月19日(木) 14:10 ～ 15:10 A2会場(分子/分子/電子材料) (2312)

主催：電子材料委員会

[3B03(特別講演)] 最先端電子デバイスプロセスを拓く原子層エッチングプロセス技術の最前線

○堀 勝[1]、関根 誠[1] （1. 名古屋大学）

14:10 ～ 14:40

[3B04(一般講演)] 貴金属触媒を用いた湿式選択 Siエッチングにおける界面活性剤の効果

○花谷 俊輔[1]、依岡 拓也[1]、清水 智弘[1]、伊藤 健[1]、新宮原 正三[1] （1. 関西大学）

14:40 ～ 14:55

[3B05(一般講演)] 無電解 Co合金めっき膜の形成と Cu拡散バリア性の評価

○松平 太郎[1]、深堂 秀亮[1]、清水 智弘[1]、伊藤 健[1]、新宮原 正三[1] （1. 関西大学）

14:55 ～ 15:10

©公益社団法人 電気化学会

# 3B03

## 最先端電子デバイスプロセスを拓く原子層エッチングプロセス技術の最前線

○堀　　勝[1]，関根　誠[1]（名古屋大[1]）

The Cutting Edge of Atomic Layer Etching Technology to Open Advanced Electronic Device Processes

Masaru Hori,[1] and Makoto Sekine[1] (Nagoya Univ.[1])

---

### １．目的

超大規模集積デバイス（ULSIs)や GaN パワーデバイスなどの最先端電子デバイスの超微細加工プロセスにプラズマを用いた原子層エッチング技術が導入されている．ULSIs では，半導体材料のみならず絶縁物から金属に至る多様な材料が用いられているが，素子の微細化に伴い，これらの材料を一層毎に選択エッチングする原子層プロセス技術が開発されている．また，GaN パワーデバイスでは，低損傷の加工が必要であり，一層毎にダメージフリーで素子を加工する技術が求められている．このような原子層エッチングを実現するプラズマプロセスにおいては，一般に，プラズマによるハロゲンガスの解離によって生成した活性種（ラジカル）を被加工表面に吸着させた後，あるエネルギーを持った高速の粒子（イオン）を照射することによって活性種の吸着層と被加工層との相互化学反応によって混合層を形成し，その混合層を選択的にエッチングすることによって，原子層エッチングが実現されている．

基本的な化学反応は，活性種の吸着層で決定されるため，活性種の吸着層がある膜厚で自己停止する化学反応系であれば，次の粒子の照射によって一層レベルのみがエッチングされ，そのエッチングは自己停止する．したがって，大面積に均一かつ原子層レベルで，様々な材料を高選択比でエッチングすることが可能である．本講では，最先端の原子層エッチングによる様々な物質の微細加工技術およびその表界面反応の計測や制御方法を紹介するとともに，原子層エッチング技術の将来展望について述べる．

### ２．実験

原子層エッチングを実現するために，多様なプラズマ装置やそのプロセス技術が提案されている．これらのプロセス技術の代表的なスキームを下記に示す．

１）プラズマによるガスの解離によって生成された，化学的に活性な粒子（ラジカル）を被加工表面に吸着させ，その後，比較的高速の粒子（イオン）を照射することで，原子層毎で材料を加工する．

２）プラズマ中の比較的高いエネルギーを有した化学的な活性種（ラジカルおよびイオン）と被加工表面との相互作用によって，原子層レベルの混合層を形成し，その混合層をプラズマ照射あるいは加熱によって気化させることによって加工する．

３）比較的高速の粒子を被加工表面に照射し，原子層レベルでのダメージ層を形成し，そのダメージ層を化学反応あるいは加熱によって気化させることによって加工する．

### ３．結果および考察

原子層エッチングプロセスの一例として，$SiO_2$ 膜のエッチングを示す[1]．$C_4F_8$ ガスを用いたプラズマによって $SiO_2$ 膜上にフルオロカーボン膜を堆積した後に，酸素ガスを用いたプラズマを照射することによって，$SiO_2$ 膜の原子層エッチングを実現した．$SiO_2$ 膜のエッチング量は，最初に堆積したフルオロカーボン膜の膜厚によって原子層で制御することができる．X線光電子分光法によって，堆積膜の表界面を解析した結果，フルオロカーボン膜の堆積時に $SiO_2$ 膜とフルオロカーボン膜との混合層が原子層で形成され，その混合層が，次の酸素プラズマプロセスによってエッチングされることが見出された．酸素プラズマプロセスにおける酸素イオンのエネルギーの最適化を図ることによって，$SiO_2$ 膜の高精度の原子層エッチングを実現することができた．本講においては，プラズマを用いた，$SiO_2$，SiN， GaN，グラフェンおよび TiN の原子層エッチングプロセスとその反応メカニズムについても報告する[2]．

(1) T. Tsutsumi, H. Kondo, M. Hori, M. Zaitsu, A. Kobayashi, T. Nozawa and N. Kobayashi, J. Vac. Sci. Technol. A35, 01A103 (2017).
(2) K. Shinoda, N. Miyoshi, H. Kobayashi, M. Miura, M. Kurihara, K. Maeda, N. Negishi, Y. Sonoda, M. Tanaka, N. Yasui, M. Izawa, Y. Ishii, K. Okuma, T. Saldana, J. Manos, K. Ishikawa and M. Hori, J. Phys D, Appl. Phys. 50, 194001 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3B04

## 貴金属触媒を用いた湿式選択 Si エッチングにおける界面活性剤の効果

〇花谷俊輔，依岡拓也，清水智弘，伊藤健，新宮原正三（関西大学）

Effect of additives for wet selective etching of Si using metal catalyst
Shunsuke Hanatani, Takuya Yorioka, Tomohiro Shimizu, Takeshi Ito, and Shoso Shingubara (Kansai Univ.)

### １．目的

3D-LSI において, Si のエッチングは Si 貫通電極(TSV)を形成するための重要なプロセスである．TSV 形成には，垂直で高アスペクト比の Si マイクロホールを形成する技術が必要不可欠である．一般的に，これらの TSV ホールは反応性イオンエッチング(RIE)などの乾式エッチングプロセスが用いられている．一方で，湿式化学エッチングプロセスは，真空装置を使用する乾式プロセスに比べて低コストで加工できる．最近，我々は金属触媒を用いた Si の湿式化学エッチング(MacEtch)を用いて，TSV ホールの作製に成功した[1, 2]. 我々は，エッチング溶液へのポリエチレングリコール(PEG)の添加が，エッチングの直進性向上に有効であることを示した[2]. しかしながら，PEG などの添加剤が MacEtch に与える影響やエッチング形状を改善するメカニズムは明らかにされていない。そこで本研究では，MacEtch 中の添加剤の役割を明らかにするために，添加剤として 3 種類の異なる性質の界面活性剤を用い，Si のエッチング形状の添加剤依存性を調べた．

### ２．実験

フォトリソグラフィを用いてパターニングを行った P 型 Si (100)基板(パターン径 10 μm)上に，触媒金属をスパッタリング法によって堆積した．触媒金属として，Ti (膜厚: 10 nm)，Au (膜厚: 10 nm)を DC スパッタ装置により堆積した．その基板をアセトン，エタノール，純水でそれぞれ 3 min 超音波洗浄し，リフトオフプロセスにより，金属触媒パターンを形成した．その後，基板を HF (1.0 M)と $H_2O_2$ (1.3 M)の混合溶液，様々な極性を持った 3 種類の界面活性剤を添加したエッチング溶液に 120 分間浸漬し，エッチングを行った．今回用いた界面活性剤は，陽イオン系の塩化ベンザルコニウム(BKC, 分子量 283), 非イオン系のポリエチレングリコール 1000 (PEG, 分子量: 1000)の 2 種類である．

### ３．結果および考察

エッチング溶液に界面活性剤を添加しない場合では，形成された TSV 孔は図 1. a)のように曲がってしまい，触媒も底部で剥離し，大きく変形していた．一方で, BKC, PEG をエッチング溶液に添加した場合では，エッチング方向の垂直性が向上し，垂直な TSV 孔が形成された．また，図 1.e), f)に示す通り，TSV 孔底部での触媒膜の形状も無添加の条件に比べて変形が抑制されていた．界面活性剤の極性とエッチング形状の相関は見られなかったが，触媒膜とエッチングの垂直性には強い相関があることが考えられる．発表当日は，陰イオン系のラウリル硫酸ナトリウム(SLS, 分子量: 288)を添加した場合の結果についても報告する予定である．

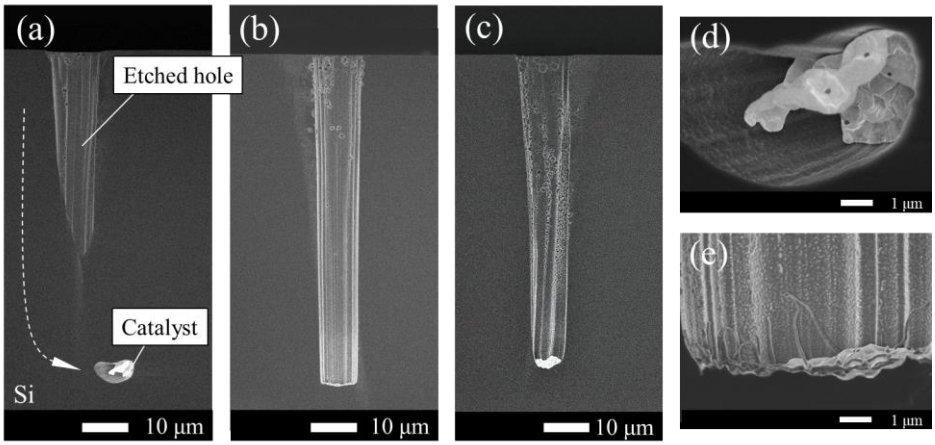



図 1. 基板断面 SEM 図 a) 無添加, b) BKC 2 ppm, c) PEG 5 ppm, d) 孔底部の触媒膜: 無添加, f) BKC 2 ppm

[1] T. Shimizu, R. Niwa, T. Ito, and S. Shingubara, J.J.A.P, **58**, SAAE07 (2019).
[2] T. Shimizu, R. Niwa, T. Ito, and S. Shingubara, J.J.A.P, **58**, SDDF06 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3B05

## 無電解 Co 合金めっき膜の形成と Cu 拡散バリア性の評価

○松平太郎，深堂秀亮，清水智弘，伊藤健，新宮原正三（関西大学）

Evaluation of Electroless Co Alloy Films and its Cu Diffusion Barrier Property

Taro Matsudaira, Shusuke Shindo, Tomohiro Shimizu, Takeshi Ito, and Shoso Shingubara (Kansai Univ.)

### １．目的

我々は三次元実装 TSV への無電解めっきによるバリア膜および Cu シード層の形成を目指し，オールウェットプロセスを提案してきた．バリア膜として W 含有の多い Co 合金は優れた Cu 拡散バリア性を示した [1]．また，Cu-Mn 膜の界面で形成される Mn 酸化物は，拡散バリア性に優れていると報じられている [2]．本研究では Mn を含有した無電解 Co 合金めっき膜を形成し，膜質および Cu 拡散バリア性の評価を行った．

### ２．実験

無電解 CoMnB めっきでは，金属塩として硫酸コバルト・七水和物，硫酸マンガン・五水和物，錯化剤にクエン酸，還元剤にジメチルアミンボラン(DMAB)を混合しためっき浴を用い，Si/$SiO_2$ 基板上に膜厚約 100 nm の CoMnB 膜を堆積させた．また，Co-Mn2%スパッタ膜を作製し，無電解 CoMnB めっき膜の膜質と比較した．

無電解CoMnBめっき膜の断面は走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察し,元素組成はX線光電子分光(XPS),結晶構造は X 線回折(XRD)によって測定した．また，CoMnB 膜上に Cu を約 50 nm，TiN を約 30 nm スパッタリングした後，350 ℃真空熱処理を施して Cu 拡散を促したサンプルを作製し，時間飛行型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)を用いることで Cu 拡散バリア性を評価した．

### ３．結果および考察

無電解 CoMnB めっき膜表面の元素組成は Mn を約 3 %含有し，B の含有は非常に少ない Co 合金となる事が明らかになった．これはスパッタ膜と非常に似た結果である(Table 1, 2)．また膜内部において，CoMnB 膜はスパッタ膜と比較して，やや多く Mn を含有することが分かった(Fig.1)．今後さらに，Cu 拡散バリア性の評価を進める予定である．

(1) T. Iseri, S. Shindo, Y. Miyachi, A. Hirate, T. Shimizu, T. Ito, S. Tanaka, and S. Shingubara, Jpn. J. Appl. Phys **57**, 07MB02 (2018).
(2) J. Koike, M. Haneda, J. Iijima, Y. Otsuka, H. Sako, and K. Neishi, Journal of Applied Physics **102**, 043527 (2007)

Table 1 Atomic Composition of plated CoMnB by XPS

| Cycles | Atomic Composition [atom %] | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Co | Mn | B | O |
| 1 | 40.7 | 2.8 | 0.0 | 56.5 |
| 2 | 73.7 | 2.3 | 4.7 | 19.3 |
| 3-10 (mean) | 80.0 | 1.0 | 9.9 | 9.1 |

Table 2 Atomic Composition of Sputtered CoMn by XPS

| Cycles | Atomic Composition [atom %] | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Co | Mn | B | O |
| 1 | 29.9 | 3.2 | - | 66.9 |
| 2 | 80.5 | 2.9 | - | 16.6 |
| 3-10 (mean) | 97.4 | 0.5 | - | 2.1 |

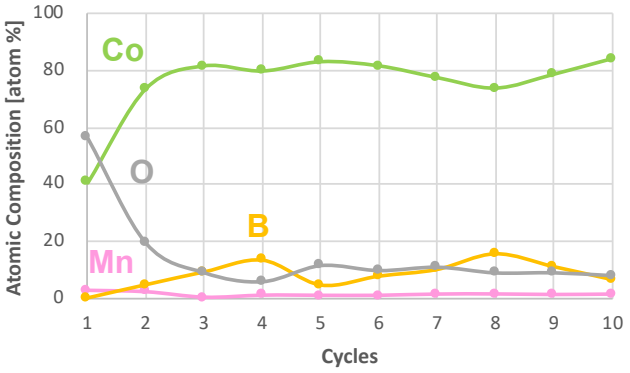



Fig.1 XPS Depth Profile for electroless plated CoMnB

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

# 【光電気化学とエネルギーの変換】

## セッション10（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 09:30 ～ 10:30 A3会場(光) (2321)

主催：光電気化学研究懇談会

[3C01(一般講演)] カルボキシルアンカー導入ビオロゲンの多孔質酸化亜鉛への吸着と1,3-ビス(ジシアノメチリデン)インダンとの CTペア形成

○山口 寛登[1]、齋藤 恵里佳[1]、宇野 耕也[1]、山門 陵平[1]、岡田 修司[1]、吉田 司[1] （1. 山形大学）

09:30 ～ 09:45

[3C02(一般講演)] 色素増感太陽電池の屋外暴露による耐久性評価

○橘田 真実[1]、松本 直巳[1]、岡田 顕一[1]、松井 浩志[1] （1. (株) フジクラ）

09:45 ～ 10:00

[3C03(学生講演)] 全固体色素増感太陽電池の対極界面におけるイオン液体添加効果

○佐藤 僚太[1]、宗像 文男[1] （1. 東京都市大学）

10:00 ～ 10:15

[3C04(一般講演)] 銅レドックスを用いた色素増感太陽電池の低照度下特性検討

○山口 岳志[1] （1. (株)フジクラ）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

# 3C01

## カルボキシルアンカー導入ビオロゲンの多孔質酸化亜鉛への吸着と 1,3-ビス(ジシアノメチリデン)インダンとの CT ペア形成

○山口寛登[1]，齋藤恵里佳[1]，宇野耕也[1]，山門陵平[1]，岡田修二[1]，吉田司[1]（山形大[1]）

Adsorption of carboxylated viologens onto porous zinc oxide and formation of CT pair with 1,3-bis(dicyanomethylidene)indan anion

Hiroto Yamaguchi,[1] Erika Saito,[1] Koya Uno,[1] Ryohei Yamakado,[1] Shuji Okada,[1] and Tsukasa Yoshida[1] (Yamagata Univ.,[1])

### 1. 目的

有機電荷移動(CT)錯体を単一光吸収層に用いることで、太陽電池の電圧損失低減が期待される。我々は、1,3-bis(dicyanomethylidene)indan(TCNIH$^-$)アニオンをドナー、*N*-alkyl 置換ビオロゲンカチオンをアクセプターとする新規有機 CT 塩が近赤外に広がる強い光吸収を示すことを見出したが、その高い結晶性ゆえに薄膜デバイス化が困難であった。そこで、ビオロゲンにカルボキシルアンカーを導入し、多孔質無機半導体に吸着させ TCNIH$^-$と CT 対を形成させることで、色素増感型電池として CT 励起状態からの電荷取り出しが可能であるかを検証した(Fig. 1)。

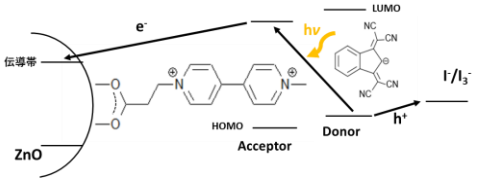



Fig. 1 色素増感型電池における CT 励起状態からの電荷分離と取り出し

### 2. 実験

カルボキシル基を 1 個、または 2 個有するビオロゲン(*N,N'*-bis(2-carboxyethyl)-4,4'-bipyridinium dichloride($CE_2V$), 3-[4-(*N*-methyl-4-pyridino)-1-pyridinio]carboxyethyl diiodide(CEMV))を 4,4'-ビピリジンをアクリル酸と反応、ヨウ化メチル 1 等量でメチル化した後にアクリル酸と反応させて、それぞれ 73, 46%の収率で得た。FTO ガラスにドクターブレード法で製膜した多孔質酸化亜鉛膜を 500 μM $CE_2V$, CEMV エタノール溶液に 3 時間浸漬した後、250 μM TCNIH$^-$のアセトン/トルエン(*v*/*v*=1/1)溶液に 3 時間して、ZnO/ビオロゲン/TCNIH 複合膜を得た。

### 3. 結果及び考察

ビオロゲン溶液に浸漬した酸化亜鉛膜を 7 M アンモニア水に溶解し、吸収スペクトルから吸着されたビオロゲンを定量すると、$CE_2V$, CEMV はぞれぞれ $2.44 \times 10^{-4}$, $4.24 \times 10^{-5}$ mol/g(ZnO)となり、アンカーを 2 個有する $CE_2V$ の吸着安定性が高いことが分かった。この膜のボルタモグラムを測定すると、吸着量の相違に呼応した 2 段階の可逆的なレドックスを示し (Fig. 2)、一段階目の還元に伴い $CE_2V$ は無色、CEMV は橙色から紫色への可逆的なエレクトロクロミズムを示した。すなわち、吸着されたビオロゲンは ZnO と電荷の授受が可能な状態にあることが確認された。

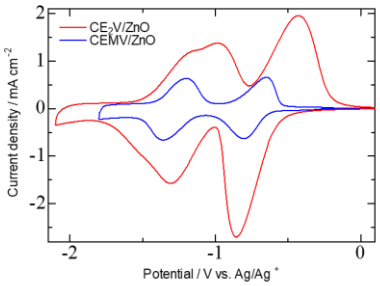



Fig. 2 ZnO/ビオロゲン膜の 0.1 M TBA($PF_6$) アセトニトリル電解液中でのサイクリックボルタモグラム。$v$ = 60 mV s$^{-1}$。

$CE_2V$ 又は CEMV と TCNIH$^-$を 1:2 で混合した有機塩粉末は Na(TCNIH)塩に比して大幅に拡大した 950 nm 付近までの吸収を示し、CT が確認された(Fig. 3)。一方 TCNIH$^-$はそれ自体が ZnO に吸着され、その吸収スペクトルは Na 塩に類似して青色を呈する。$CE_2V$, CEMV を吸着した後に TCNIH$^-$を吸着すると、前記有機塩粉末の様に顕著ではないが、若干ながら吸収帯がレッドシフトし、ZnO 表面での CT ペアの形成が示唆された。この ZnO/$CE_2V$/TCNIH 積層膜を光電極とした光起電力及び光電流測定を試みたが、アセトニトリルに浸漬すると TCNIH$^-$が脱離して溶液が青色に変色してしまった。分子層を脱離しない電解液の探索及び固体ホール輸送層を用いた電池の作製を検討している。

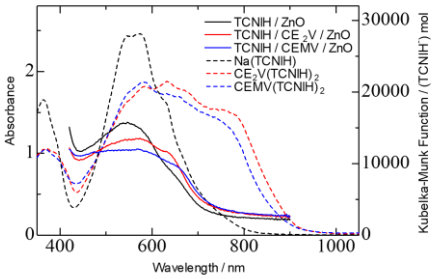



Fig. 3 有機塩(破線、右縦軸)、ZnO/ビオロゲン/TCNIH 膜(実線、左縦軸)の吸収スペクトル

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3C02

## 色素増感太陽電池の屋外暴露による耐久性評価

〇橘田真実，松本直己，松井浩志，岡田顕一（株式会社フジクラ）

Durability Evaluation of Dye-Sensitized Solar Cells by Outdoor Exposure

Mami Kitsuda, Naoki Matsumoto, Hiroshi Matsui and Kenichi Okada (Fujikura Ltd.)

### １．目的

色素増感太陽電池（DSC）は屋内光から太陽光まで幅広い照度域で効率的な発電が可能であることから，小型 IoT 機器のエネルギーハーベスティング電源として注目されている．私達は DSC の実使用環境下での寿命推定のため，長期屋外暴露試験を行い発電性能の経年変化について調査してきた．今回，長期屋外暴露試験での出力変化要因の解明や寿命推定を目的として，各種信頼性試験と長期屋外暴露試験における発電性能の変化挙動を比較解析した．

### ２．実験

当社でラインナップしている各種 DSC モジュールパネルを用いて，代表的な信頼性試験である，高温高湿試験（85 °C / 85%RH），温度サイクル試験（–40 °C～90 °C），結露凍結試験（–40 °C～85 °C / 85%RH），光照射試験（AM1.5，放射照度 1000 $W \cdot m^{-2}$）および，長期屋外暴露試験（南向き，設置角 35°）を実施し，それぞれの試験での発電性能の経時変化を観察した．性能評価は照度 200 lx の白色 LED 光下で実施した．

### ３．結果および考察

各種信頼性試験と長期屋外暴露試験の発電性能の経時変化を比較したところ，光照射試験での発電性能の変化挙動が長期屋外暴露試験の挙動に近いことがわかった．つまり，光照射に伴う特性変化挙動が，実環境においてより支配的であると考えられる．ただし，長時間光照射のみ継続する条件ではなく，照射と暗所保管を繰り返すような試験を行った場合に両者の挙動が良く合うようである．これは，光照射中に起こる変化と暗所保管で起こる変化が存在し，長期屋外暴露試験においては昼間と夜間にそれぞれの変化が起こるためと考えられる．DSC に強い光を照射し続けた場合，低照度下と高照度下とで発電特性変化の傾向が異なっており，また，暗所に静置することで最終的にどちらの場合も元に戻ることがわかった（Fig. 1）．すなわち，長時間連続して光照射を行うと，長期屋外暴露試験では見られない出力変化挙動を示すことがわかった．光照射試験と長期屋外暴露試験を比較する際には，光照射試験において取り出し後に暗所静置期間を設けてからの発電性能をプロットすると良く一致した．このような測定条件で取得した光照射試験の出力変化データと，長期屋外暴露試験の出力変化データからは，Fig. 2 に示すようにいずれも指数関数に近いプロットが得られた．発表では，この結果を用いて算出した，長期屋外暴露試験に対する光照射試験の加速係数についても述べる．

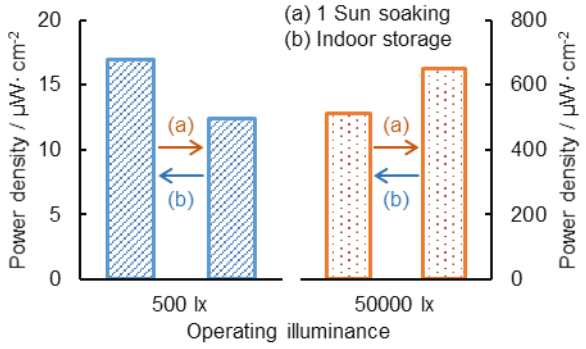



Fig. 1. Power density change during 1 Sun soaking and indoor storage under 500 lx white LED and 50000 lx simulated sunlight irradiation.

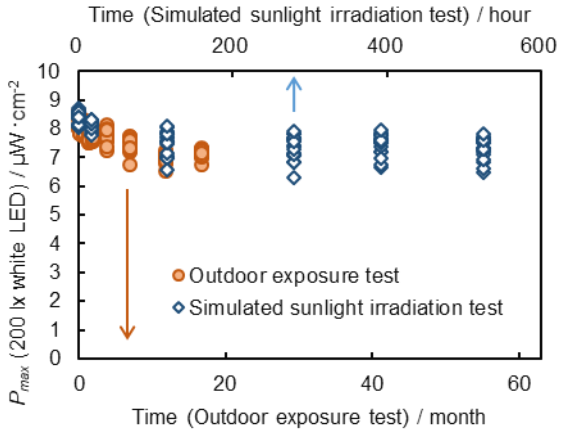



Fig. 2. Time course change of $P_{max}$ of test samples under simulated sunlight irradiation test and outdoor exposure test.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3C03

## 全固体色素増感太陽電池の対極界面におけるイオン液体添加効果

○佐藤　僚太[1]，宗像　文男[1]（東京都市大学[1]）

Effect of ionic liquid addition at the counter electrode interface of all-solid-state dye-sensitized solar cells

Ryota Sato[1] and Humio Munakata[1] (Tokyo City Univ.[1])

### １．目的

よう化銅(CuI)を用いた全固体色素増感太陽電池(DSSC)の CuI／対極界面における固体同士の接触を改善するため，先行研究において，NCS 基を含む化合物グアニジンチオシアネート(GTN)を対極表面に塗布することで，性能が向上した報告されている[1]．しかしながら，GTN を含む対極界面の抵抗が GTN の結晶化により増加するという課題がある．これに対して，同様に結晶化が問題となる CuI にイオン液体を添加することで，結晶成長を阻害し粒径を小さくすることができること[2]を利用できないかと考える．本研究は，GTN を含む対極界面へのイオン液体添加が DSSC セルに与える影響について調査することを目的とする．

### ２．実験

FTO ガラス上に焼成されたナノポーラスな酸化チタン薄膜に N3 色素を吸着させた．ここに CuI の AN 溶液を滴下し十分に乾燥させたものを作用極基板を作製した．

FTO ガラスにポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸(PEDOT-PSS)を塗布した．これにポリエチレングリコール(PEG)と GTN の AN 混合溶液に 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド(BMIm-I), 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアネート(BMIm-SCN)をそれぞれ添加したものを塗布し，対極基板を作製した．これらの基板を貼り合わせ，測定用セルを作製した．

作製したセルに AM1.5 の条件で疑似太陽光を照射し，電気化学測定装置(東陽テクニカ S1260, S1287)を用いて I-V 特性の測定と変換効率を算出した．また，電気化学測定装置(東陽テクニカ S1287)を用いて，交流インピーダンス測定を 0.2Hz～1MHz の範囲で行った．これらの測定をセル作製後数日間行った．

イオン液体を添加した PEG と GTN の AN 溶液をスライドガラス上に滴下し，GTN 粒子を走査電子顕微鏡(SEM)(日立ハイテクノロジーズ TM3000)により観察した．

### ３．結果および考察

SEM 観察の結果，イオン液体を添加することで GTN 粒子の粒径が小さくなっていることが確認された．

また，イオン液体を GTN に対して mol 比で 50%, 100%それぞれ添加したセルにおいて，BMIm-SCN は 100%添加セルの方が発電効率が高く，BMIm-I は 50%添加セルの方が発電効率が高い結果となった(Fig.1).

BMIm-I の 50%と 100%では 50%の方が低周波側 CuI／GTN 界面と思われる円弧(Fig.2 RC4)が小さくなった．

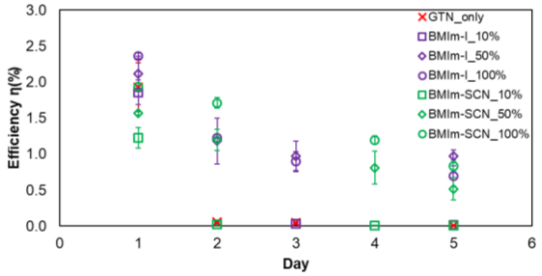



Fig.1 各イオン液体添加セル発電効率の経時変化

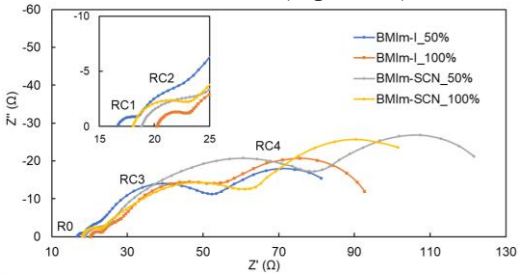



Fig.2 各セル 5 日目のナイキスト線図(RC は青線に対応)

BMIm-I50%のナイキスト線図には無添加のセルでは見られなかった円弧(Fig.2 RC2)が高周波側二番目に見られた．この円弧は GTN／BMIm-I 界面に相当すると考えられるが，BMIm-SCN では円弧は見られなかった．

以上より，イオン液体を添加することで GTN 粒子は微細になり，界面の抵抗の低下により発電効率が向上することが分かった．また，イオン液体のアニオンの違いにより添加時の挙動が異なる可能性が示唆された．

(1) 新梅　数馬，坂本　仁，五十嵐　翔，永井　正幸，高変換効率を有する全固体色素増感太陽電池　特許第 5632160 号(JP 5632160 B2 2014.11.26)

(2) G.R.A Kumara, S.Kaneko, M.Okuya, K.Tennakone, Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cells Using Triethylamine Hydrothiocyanate as a CuI Crystal Growth Inhibitor, Langmuir 2008-18, pp.10493-10495

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3C04

## 銅レドックスを用いた色素増感太陽電池の低照度下特性検討

○山口岳志（フジクラ）

Investigation of dye-sensitized solar cells using Cu complex redox under low light conditions

Takeshi Yamaguchi (Fujikura Ltd.)

### １．目的

近年、色素増感太陽電池(DSC)において、銅錯体をレドックスとして用いた系での高性能化が報告されている[1,2]。この銅レドックスは酸化還元準位が従来のヨウ素レドックスよりも正にシフトしており、ヨウ素系よりも高い電圧が得られる事が特徴である。

しかし、これら銅レドックス使用 DSC の報告に関しては疑似太陽光下での評価が主であった。我々は室内光などのエナジーハーベスティング利用を目指し、低照度下においても高い性能が得られるかを調査するため、銅レドックスを用いたセルの試作を行い室内光条件下での評価を行った。

### ２．実験

光電極は FTO ガラス(日本板硝子社製)にチタニアペースト(Greatcellsolar 製)を 5 mm 角の形状でスクリーン印刷し、500℃で 1 時間焼成する事で作製した。構造としては、発電層 4 μm、反射層 3 μm の２層構造とした。銅レドックスに使用する錯体としては、2,9-dimethy-1,10-phenanthroline (dmp)が銅に 2 つ配位した $Cu(dmp)_2(TFSI)$および $Cu(dmp)_2(TFSI)_2$ のそれぞれを．文献[1]記載の方法を一部改良して合成して使用した。増感色素は購入可能な色素として、MK-2(Aldrich 製)、D131(三菱製紙製)、D35、Y123(ともに Dyenamo 製)、および Z907(Greatcellsolar 製)を用い、それぞれの溶液に光電極を浸漬させる事で色素吸着を行った。この色素吸着を行った電極に対し、白金を付与した対極とで各種組成の電解液を挟み込むことで 5mm 角セルを作製し、白色 LED 光源下 1000 lx(入射光エネルギー288 μW/cm²)の光照射条件にて I-V 特性評価を行った。

### ３．結果および考察

セル特性の検討としては、まず銅レドックスとのマッチング報告のある D35 を用い、電解液組成も初めは文献[1]記載の組成を使用した。この条件でも 1000 lx 下で変換効率(η)15%程度と比較的よい特性が得られたが、低照度条件では光電極からの電子の漏れを受け取る Cu(II)錯体の比率が少ない方が特性がよくなる傾向が見られ、その比率を文献の 1/10 程度とする事で、特性の向上が得られた。

この組成改善を行った電解液を用い、各種色素を用いて 5 mm 角セルを作製し、I-V 測定を行った結果を Table 1 に示す。今回使用した銅錯体の酸化還元準位は 0.93 V(vs. SHE)と報告されており、HOMO 準位が 0.96 V の MK-2 や 0.98 V の Z907 ではほぼ応答が得られない結果であった。これに対し HOMO 準位が 1.04～1.11 V の D131, D35, Y123 はどれも 0.85 V 以上の高い開放電圧(Voc)を示し、特に光吸収波長域が Z907 に近い Y123 では Z907 のヨウ素系での値と比較し、同等の電流が得られている上で、電圧が 0.89 V と約 1.5 倍向上し、変換効率としても 22.4%と高い特性を示す事が確認できた。

Table 1. Characteristics of DSC under 1000 lx(White LED)

| Dye | HOMO (vs.SHE) | Jsc (mA/cm²) | Voc (V) | FF (–) | η (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| MK-2 | 0.96 V | 0.015 | 0.016 | 0.207 | 0.02 |
| D131 | 1.04 V | 0.061 | 0.860 | 0.701 | 12.9 |
| D35 | 1.11 V | 0.082 | 0.964 | 0.678 | 18.7 |
| Y123 | 1.07 V | 0.106 | 0.887 | 0.687 | 22.4 |
| Z907 | 0.98 V | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| Z907* | 0.98 V | 0.107 | 0.602 | 0.747 | 16.8 |

* using $[I_3^-]/[I^-]$ electrolyte

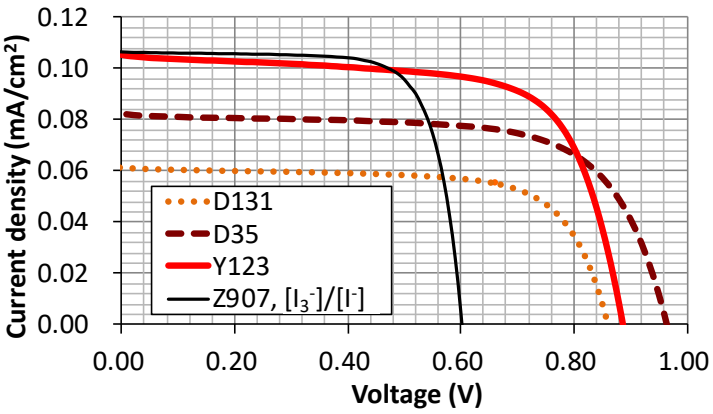



Fig 1. I-V curves of DSC under 1000 lx(White LED)

(1) Y. Saygili, M. Grätzel, A. Hagfeldt, M. Freitag, *et al., JACS*, **138**, 15087 (2016).
(2) M. Freitag, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *et al., ACS appl. Energy Mater*, **1**, 4950 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

# セッション11（一般講演）

2020年3月19日(木) 10:30 ～ 11:15 A3会場(光) (2321)

主催：光電気化学研究懇談会

## [3C05(一般講演)] SnGe-perovskite太陽電池のエチルアンモニウム置換による変換効率向上

○西村 滉平[1]、Kamarudin Muhammad Akmal[1]、廣谷 太佑[2]、濱田 健吾[2]、沈 青[1]、飯久保 智[2]、峯元 高志[3]、吉野 賢二[4]、早瀬 修二[1,2] （1. 電気通信大学、2. 九州工業大学、3. 立命館大学、4. 宮崎大学）

10:30 ～ 10:45

## [3C06(一般講演)] ガスブロー法を含む成膜法による Snペロブスカイトの成膜

○五反田 武志[1,2]、戸張 智博[1]、齊田 穣[1]、丸本 一弘[3] （1. 東芝エネルギーシステムズ、2. 東芝、3. 筑波大学）

10:45 ～ 11:00

## [3C07(一般講演)] ペロブスカイト太陽電池における粉末正孔輸送材料の導入方法の検討

○渡邉 嶺斗[1]、山本 圭太[1]、昆野 昭則[1] （1. 静岡大学工学部電子物質科学科）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

# 3C05

## SnGe-perovskite 太陽電池のエチルアンモニウム置換による変換効率向上

○西村 滉平[1]，Muhamad Akmal Kamarydin[1]，廣谷 太佑[2]，濱田 健吾[2]，沈 青[1]，飯久保 智[2]，
峯元 高志[3]，吉野 賢二[4]，早瀬 修二[1,2]（電通大[1]，九工大[2]，立命館大[3]，宮崎大[4]）

Conversion Efficiency Improvement of SnGe-perovskite Solar Cells by Ethylammonium Substitution
Kohei Nishimura,[1] Muhammad Akmal Kamarudin,[1] Daisuke Hirotani,[2] Kengo Hamada,[2] Qing Shen,[1] Satoshi Iikubo,[2]
Takashi Minemoto,[3] Kenji Yoshino,[4] and Shuzi Hayase[1,2]
(Univ. Electro-Commun.,[1] Kyushu Inst. Tech.,[1] Univ. Ritsumeikan.,[3] Univ. Miyazaki.[4])
**E-mail; kohei.nishimura@uec.ac.jp**

### １．目的

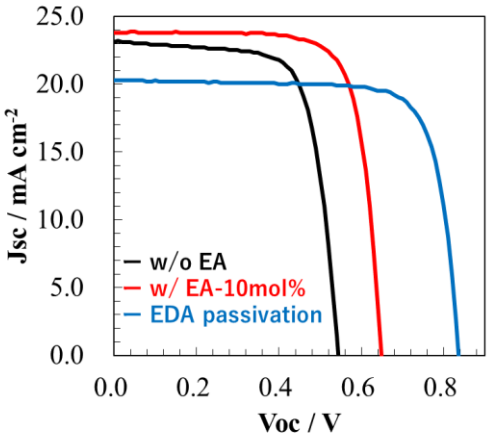
ペロブスカイト太陽電池は塗布成膜による簡易的な作製が可能でありつつシリコン系太陽電池に劣らない光電変換効率( $\eta$ = 25.2%)を有しているため，次世代の太陽電池として期待されている[1]．この高効率ペロブスカイト太陽電池には鉛(Pb)が使用されているため，Pb による人体への影響の懸念や EU の RoHS 指令により制限されている．そのため，Pb フリーペロブスカイト太陽電池の研究が盛んに行われており，その中でも Pb の代替材料として錫(Sn)を用いた Sn-ペロブスカイトが注目されている．Sn-ペロブスカイト太陽電池の最高光電変換効率は 2020 年現在では 10.18%であり，Pb-ペロブスカイト太陽電池と比較すると依然として低い[2]．この主な要因は開放電圧(Voc)が低いことにある．Sn-ペロブスカイトに用いられる小さな結合エネルギーによるピンホールの発生や表面欠陥の生成，Sn2+の容易な酸化による再結合損失の増加が Voc の低下につながる．また，エネルギーバンドのミスマッチによる再結合損失が Voc の低下を引き起こしていると考えた．そこで，本研究ではエチルアンモニウム(EA)を A サイトに置換することにより再結合損失を抑制し，Voc の向上と光電変換効率の向上を目的とした．

### ２．実験

$(FA_xEA_{1-x})_{0.98}EDA_{0.01}SnGeI_3$ (x=0，0.05，0.1，0.2)ペロブスカイト溶液は 1M の FA0.98EDA0.01SnGeI3 溶液と 1M の EA0.98EDA0.01SnGeI3 溶液を x の比率で混合させ調液した．太陽電池素子は，FTO 基板上に PEDOT:PSS を成膜後，ペロブスカイト化合物 $(FA_xEA_{1-x})_{0.98}EDA_{0.01}SnGeI_3$ (x=0，0.05，0.1，0.2)をスピンコート法にて成膜した．この時，アンチソルベントにはクロロベンゼンを使用した．その後，$C_{60}$，BCP，Ag，Au を真空蒸着にて堆積させ作製した．

### ３．結果および考察

Fig.1. に EA 置換無し及び EA を 10mol%置換したときの IV 測定結果を示す．Voc が EA 置換無しの 0.56V と比較すると EA を 10mol%置換したときは 0.62V まで向上した。更に，窒素環境下に保管することで Voc は最大で 0.7V まで向上し 11%を超える変換効率を得た．EA を置換することにより，トラップが減少し電荷再結合が抑制されたと考えられる．さらに、EA-10mol%を置換した Sn ペロブスカイト表面にエチレンジアミン（EDA）をパッシベーションすることにより，ペロブスカイト表面の欠陥を不動態化し，Voc は最大 0.84V まで向上し 13%を超える変換効率を得た．




(1) NREL, Efficiency chart. (2019)
(2) M. A. Kamarudin et al. *J. Phys. Chem. Lett.*10,17,5277-5283 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3C06

## ガスブロー法を含む成膜法による Sn ペロブスカイトの成膜

○五反田武志[1,2]，戸張智博[1]，齊田穣[1]，丸本一弘[3]（東芝エネルギーシステムズ[1]，東芝[2]，筑波大学[3]）

Fabrication of Sn-perovskite by using the forming-method with gas blowing
Takeshi Gotanda,[1, 2] Tomohiro Tobari, [1] Yutaka Saita, [1] and Kazuhiro Marumoto[3] (Toshiba Energy Systems & Solution,[1] Toshiba[2], Univ. Tsukuba[3])

### １．目的

ペロブスカイト太陽電池は、2009 年に発見されて以降、2019 年にはエネルギー変換効率が小面積セルで 25%、大面積のモジュールで 16%を超えるまでになった。[1] ペロブスカイト太陽電池は、発電層の結晶構造がペロブスカイト構造である事を特徴とするが、高いエネルギー変換効率が得られる場合、ペロブスカイト構造内に鉛を含んでおり、その含有量の低減を望む意見が根強く存在する。RoHS 指令では、電子・電気機器に含まれる鉛の最大許容濃度は 0.1wt%以下に規制されている。太陽電池モジュールとしても、2017 年に太陽光発電協会(JPEA)がガイドラインを制定後、各太陽電池メーカーは太陽電池モジュール中の鉛含有量に関する情報公開を進めている。ペロブスカイト太陽電池の鉛含有量の低減は、2014 年に鉛の一部をスズに置き換えられることが報告されており、継続的に研究が行われている。[2] 全ての鉛をスズに置き換えることも研究されており、その場合であってもエネルギー変換効率が 9%を越えるようになった。[3] 現状、大面積化については、十分に検討されているとは言えず、Sn ペロブスカイトの大面積化に適した成膜法の研究開発が望まれていた。

### ２．実験

Sn ペロブスカイトを 24 ㎜角のガラス基板上にガスブロー法を組み合わせた成膜法で成膜した。一般的な貧溶媒法は、ペロブスカイトの前駆体溶液が乾燥する前に、貧溶媒を滴下することで、短時間で膜化させることを特徴とする。ガスブロー法は貧溶媒の代わりにガスを吹き付ける点が異なっており、貧溶媒法の一種として分類されることもある。ガスブロー法は、大面積化によるエネルギー変換効率の低下が少ないため、大面積の塗布に適していることが報告されている。[4] Sn ペロブスカイトでは、太陽電池素子が逆型構造のとき、比較的高いエネルギー変換効率が報告されている。そこで今回は、逆型構造における Sn ペロブスカイトの成膜を模擬するため、予めガラス基板上に PEDOT:PSS を成膜後、Sn ペロブスカイトの成膜を行った。

### ３．結果および考察

貧溶媒法又は、ガスブロー法を組み合わせた成膜法のいずれの場合も、ペロブスカイト特有の赤黒い呈色を確認できた。光透過性を高めるため薄膜を作製した場合、貧溶媒法では、ペロブスカイトの表面に渦巻状の模様を生じた。模様は、乾燥前の前駆体溶液の上を、貧溶媒であるクロロベンゼンが流れることで形成されたと考えられる。ガスブロー法を組み合わせた成膜では、ペロブスカイト材料表面に同様の模様は形成されなかった。ガスブローは、前駆体溶液全体に対して一度に作用するため、塗布ムラを低減できた。図 1 に示したように、ガラス基板上のペロブスカイト側から観察しても、背景を透かし見ることが出来た。

今後、Sn ペロブスカイトが実用段階に進み、太陽電池業界が目指す BIPV 分野で活用されるためには、塗布ムラが少ない意匠性が求められる。特に光透過性は、窓に取り付けられる太陽電池モジュールとしては必須であり、これに適した Sn ペロブスカイトの製造法として、ガスブロー法を組み合わせた成膜法は有望である。

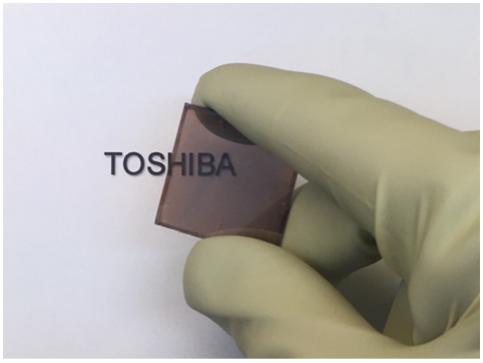



Fig. 1 Photograph image of Sn-perovskite layer on a glass substrate formed by using the method comprising of gas blowing. The background of the sample was in sight clearly without a whirling pattern.

(1) A. Kojima et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050(2009), (2) Y. Ogomi et al., *Phys. Chem. Lett.* **5**, 1004(2014),
(3) S. Shan et al., *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702019(2018), (4) T. Gotanda et al., *J. Power Sources*, **430**, 145(2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3C07

## ペロブスカイト太陽電池における粉末正孔輸送材料の導入方法の検討

○渡邉 嶺斗[1]，山本 圭太[1]，昆野 昭則[1]（静岡大学[1]）

Study of introduction method of powdered hole transport material in perovskite solar cell

Mineto Watanabe,[1] Keita Yamamoto,[1] and Akinori Konno [1] (Shizuoka Univ.[1])

### １．目的

ペロブスカイト太陽電池(PSC)は、高い吸光係数やキャリア移動度を有しており、溶液プロセスにより安価で作製可能であり 24 %を超える高い変換効率を示すことから注目されている(1)。現在、ホール輸送材料には主に 2,2',7,7'ーテトラキス(N,N-ジ-p-メトキシフェニル-アミン)-9,9'-スピロ-ビフルオレン(spiro-OMeTAD)が使用されているが、材料コストが高く、添加材の影響により水分を透過しやすいため太陽電池の安定性に問題がある。そこで、我々は代替材料として粉末の CuI や炭素材料を用いて研究を行っている。しかし、これらの粉末材料はペロブスカイト層との密着性が低く、ペロブスカイト層と正孔輸送材料の界面接触状態がデバイス性能に大きな影響をもたらす。ペロブスカイト層の製膜方法には 1 段階法と 2 段階法があり、1 段階法のペロブスカイト結晶は針状で酸化チタンが露出しているが、2 段階法では結晶は粒子状で緻密な膜になっている。本研究では形態の異なるペロブスカイト層に対し、種々の条件で粉末正孔輸送材料の導入方法について検討し、界面接触の改善を図った。

### ２．実験

#### ２．１．PSC の作製・評価

FTO ガラス基板にスプレー法で $TiO_2$ 短絡防止層、スピンコートで多孔質 $TiO_2$ 層を作製し、以下の方法でペロブスカイト層を作製した。正孔輸送材料にはヨウ化銅粉末(0.1～0.2 mg)を使用し、対極には白金を用いた。J-V 測定では、マスクで感光面積を 0.237 $cm^2$とし、AM1.5、100 $mW/cm^2$ の擬似太陽光照射条件下で電池特性を評価した。作製した PSC の構造図を Fig.1 に示す。

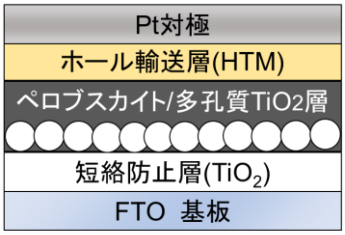


Fig.1 Schematic device structure of PSC

#### ２．２．ペロブスカイト層の作製

【1 段階法(1step)】ペロブスカイト前駆体溶液($PbI_2$：92.4 mg，$CH_3NH_3I$(MAI)：32.4 mg，DMF：200 µL)をスピンコートし、80 ℃で 30 min アニールした。

【2 段階法(2step)】ヨウ化鉛溶液($PbI_2$：92.4 mg，DMF、DMSO 混合溶媒：200 µL)をスピンコートし、80 ℃で 30 min 乾燥させた。その後、MAI の 2-プロパノール溶液(10 mg/mL)をスピンコートし、80 ℃で 30 min アニールした。

#### ２．３．正孔輸送層

微細ヨウ化銅粒子(S-CuI；50 - 200 nmϕ)は既報(2)に従い合成した。これと、和光純薬のヨウ化銅(W-CuI；1 - 5 µmϕ)を用いて比較した。

### ３．結果および考察

Fig.2 に作製した PSC の J-V 曲線を示す。S-CuI を用いた場合(b,d)、ペロブスカイト層の形態に関わらず、性能が向上している。これはヨウ化銅粒子の微細化により、ペロブスカイト層ーヨウ化銅界面の接触が改善し、ホール抽出がスムーズに行われるためだと考えられる。

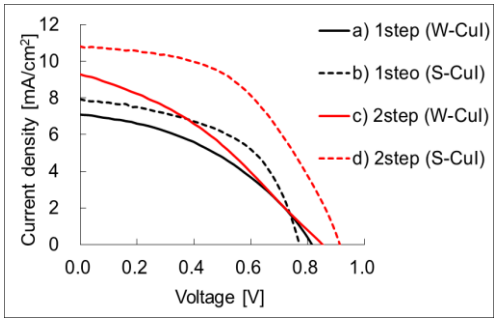


Fig.2 J-V courve of

また、2 段階法(c,d)に比べ、1 段階法(a,b)では性能の向上幅が小さくなっている。1 段階法(a,b)では、2 段階法に比べてペロブスカイト層の結晶性が低いため、電荷分離により生成するホールが少なく、界面の影響が限定的であるが、2 段階法(c,d)では生成するホールが多く、界面でのホール抽出をより効率的に行うことで電荷再結合が抑制できるため、界面の影響が強く出ると考えられる。

(1) M. Kim, G.-H. Kim, T. K. Lee, I. W. Choi, H. W. Choi, Y. Jo, Y. J. Yoon, J. W. Kim, J. Lee, D. Huh, H. Lee, S. K. Kwak, J. Y. Kim, D. S. Kim, *Joule* **3**, 2179 (2019).
(2) Y. Ma, C. Ni, *Mat. Lett.* 100 ,166-169 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

# セッション12（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 11:15 ～ 12:00 A3会場(光) (2321)

主催：光電気化学研究懇談会

## [3C08(一般講演)] ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層ための酸化ニッケル薄膜

○柳田 真利[1,2]、パント ナムラタ[2]、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、2. 山梨大学）

11:15 ～ 11:30

## [3C09(学生講演)] $TiO_2$-$ZrO_2$-グラファイト多孔質電極を使用した完全非真空プロセスオール無機ペロブスカイト太陽電池

○辻 流輝[1]、Bogachuk Dmitry[3]、Luo Bin[3]、Haruyama Yuichi[2]、Niibe Masahito[2]、Mastroianni Simone[3]、Hinsch Andreas[3]、伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学大学院工学研究科、2. 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所、3. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

# 3C08

## ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層ための酸化ニッケル薄膜

○柳田 真利[1,2]、パント ナムラタ[2]、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[1], 山梨大学[2])

$NiO_x$ Thin Films as Hole Transport Layer of $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Solar Cells
Masatoshi Yanagida,[1,2] Namrata Pant,[2] Yasuhiro Shirai[1], and Kenjiro Miyano[1] (NIMS,[1] Univ. of Yamanashi[2])

### １．目的

高周波(RF)スパッタ法で作製した酸化ニッケル（$NiO_x$）薄膜を正孔輸送層とした $MAPbI_3$ ($MA^+ = CH_3NH_3^+$) ペロブスカイト太陽電池は疑似太陽光照射下で長期にわたって高い信頼性を有する[1]. そのため本研究グループでは NiOx の特性についてスパッタ製膜条件と $NiO_x$ の光学や表面特性の検討を行ってきた[2-4]．一方で、太陽光に対する光電変換効率は有機系正孔輸送層である poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)] (PTAA)と比べると 1~3%低い．今回、その原因を探るために、ペロブスカイト層の特性評価を行い、$NiO_x$ 上ではペロブスカイト層中に 200 nm サイズの $PbI_2$ が形成され、効率の低下を招くことがわかったので報告する[5].

### ２．実験

NiOx 薄膜は indium tin oxide（ITO)基板上に RF マグネトロンスパッタ装置(サンユー電子、SVC-700RF II NA)で市販の NiO (99.9%)ターゲットを用いて作製した．一般的な条件は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、スパッタ時間をそれぞれ調整して膜厚が 40 nm になるように製膜した．$MAPbI_3$ ペロブスカイト層は MAI と $PbI_2$ を 1:1 に混合した溶液を $NiO_x$ / ITO 基板上にスピンコートし、100 ℃でアニールすることによって作製した. その後、phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)、Aluminum doped zinc oxide (AZO)の順番にコートして Ag を蒸着し、封止することで太陽電池を作製した.

### ３．結果および考察

MAI と $PbI_2$ を 1:1 に混合した溶液をスパッタした $NiO_x$ 基板上にスピンコートした後、アニールすると、走査型電子顕微鏡（SEM）の像においてペロブスカイト表面に白い粒が多く観測された(図 1(a))．また X 線回折法（XRD）において $PbI_2$ の(001)面に由来するピークが確認された．XRD ピークの半値幅から直径 200 nm の $PbI_2$ 粒が存在することが考えられ、図 1(a)の白い粒の大きさと一致した．$PbI_2$ が存在するペロブスカイト層で作製した太陽電池は光電変換効率が低く、耐久性も悪いことがわかった．一方、基板上にスピンコートした後、MACl 蒸気中でアニールした（MACl 処理）場合、SEM 像において、図 1(a)のような白い粒は観測されなかった(図 1(b))．また XRD でも $PbI_2$ ピークは観測されなかった．MACl 処理したペロブスカイト層は蛍光寿命が長くなり、太陽電池の特性も向上した. MACl 処理は $MA^+$をペロブスカイト層に供給すると考えられることから、$NiO_x$ 上にペロブスカイト層が形成する際、ペロブスカイト層中に $MA^+$欠損が生じ、$PbI_2$ が生じると推察した.

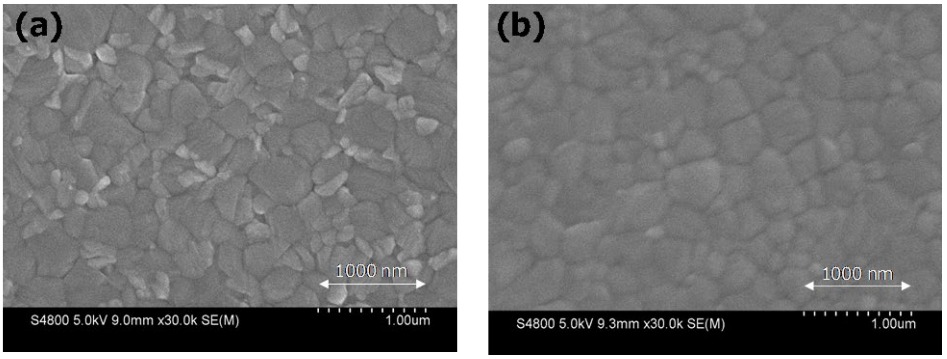



図 1　MAI と $PbI_2$ を 1:1 に混合した溶液をスピンコートした後、(a)そのままアニールしたペロブスカイト表面、(b) MACl 蒸気中でアニール（MACl 処理）したペロブスカイト表面の SEM 像

(1) Md. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, and K. Miyano, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cell* **195**, 323 (2019).
(2) M. Yanagida, L. Shimomoto, Y. Shirai, and K. Miyano, *Electrochemstry* **85**, 231 (2017).
(3) Md. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, and K. Miyano, *ACS Omega* **2**, 2291 (2017).
(4) Md. B. Islam, N. Pant, M. Yanagida, Y. Shirai, and K. Miyano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 08RE06 (2018).
(5) N. Pant, A. Kulkarni, M. Yanagida, Y. Shirai, T. Miyasaka, and K. Miyano, *Adv. Mater. Interfaces*, 1901748 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3C09

## $TiO_2$-$ZrO_2$-グラファイト多孔質電極を使用した 完全非真空プロセスオール無機ペロブスカイト太陽電池

○辻 流輝[1], Dimitry Bogachuk[2], Luo Bin[2], David Martineau[3], Simone Mastroianni[2], Andreas Hinsch[2], 伊藤 省吾[1]（兵県大[1]）（Fraunhofer ISE[2]）（Solaronix SA[3]）

Completely Non-Vacuum Process and All Inorganic Perovskite Solar Cell using $TiO_2$-$ZrO_2$-Graphite Porous Electrode

Ryuki Tsuji[1], Dimitry Bogachuk[2], Luo Bin[2], David Martineau[3], Simone Mastroianni[2], Andreas Hinsch[2] and Seigo Ito[1] (Univ. Hyogo.[1], Fraunhofer ISE.[2], Solaronix SA[3])

### 1．目的

ペロブスカイト太陽電池(PSC)は 20 %以上の光電変換効率が得られており，また，印刷や塗布プロセスのみで製造可能であることから，高効率・低コストを可能とする次世代太陽電池として期待されている．しかし，用いられる有機材料が水や酸素に対して非常に不安定なため，長期耐久性については課題がある．そこで，我々は電子輸送層(酸化チタン，$TiO_2$)，スペーサー層(酸化ジルコニウム，$ZrO_2$)，正孔輸送層・電極(Graphite)の三層構造を有するセルの Graphite 層から，ペロブスカイト溶液を滴下浸透させることで完成する太陽電池に注目した(Fig. 1)[1]．この太陽電池は作製プロセスの全てを非真空下で実施することができる．また，厚い Graphite 層が周囲の空気や水分などから発電層を守ることで，高い長期安定性を有していることがわかっている[2,3]．本研究では，更に耐久性等の性能を向上させるため，無機材料のみを使用したペロブスカイト前駆体溶液を用い，完全非真空下で太陽電池を作製し,各層の最適化を実施することを目的とした．

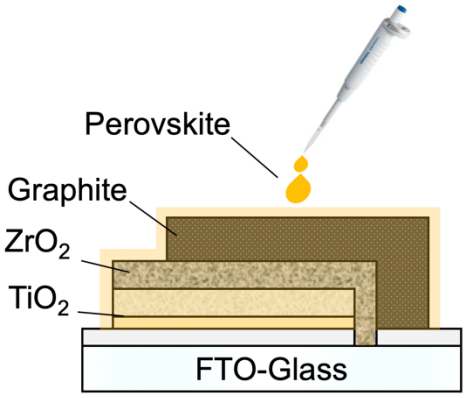



Fig. 1 $TiO_2$-$ZrO_2$-Graphite 層を使用したペロブスカイト太陽電池の構造

### 2．実験

FTO 基板の導電層をエッチング除去し，洗剤溶液およびエタノールで超音波洗浄した FTO 基板上にスプレー熱分解法で $TiO_2$ 緻密層を製膜した．$TiO_2$ ペースト，$ZrO_2$ ペーストをそれぞれスクリーンプリント法で印刷積層し，500 ℃で焼成した．同様に Graphite ペーストを印刷し，400 ℃で焼成した．最後に，Graphite 層からペロブスカイト溶液を滴下浸透させ，乾燥による溶媒の除去・ペロブスカイトの結晶化を経て太陽電池を作製した．各層に用いられるペーストの組成や，層の厚さを変化させ，ペロブスカイト前駆体溶液の浸透方法・時間・温度を変化させることで，太陽電池の最適化を行った．種々の材料分析，太陽電池性能評価を実施した．

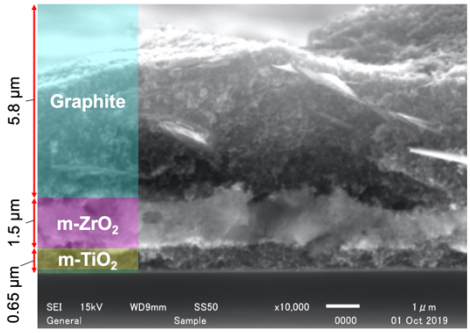



Fig. 2 $TiO_2$-$ZrO_2$-Graphite ペロブスカイト太陽電池の断面 SEM 像

### 3．結果および考察

各層に用いられるペーストの組成，材料と溶媒の比をコントロールすることで，各層の厚さを制御した．$TiO_2$ 層は 500 nm 前後，$ZrO_2$ 層は 1～1.5 μm のときに最も光電変換効率が高いことが判明した(Fig. 2)．また，各層の粒子サイズなどの違いによってペロブスカイト溶液の浸透の程度が変化することが判明した．Graphite 層の成膜に用いた Graphite ペーストは，数種類の Graphite を用いて作製され，本太陽電池に最適なものを見出した．学会では，我々のペロブスカイト太陽電池について詳細を報告する．

(1) A. Mei, H. Han, *et. al.*, *Science*, **345**, (6194), 295-298, (2014).
(2) A. K. Baranwal, S. Ito, *et. al.*, *ChemSusChem*, **9**, 2604-2608, (2016).
(3) A. K. Baranwal, S. Ito, *et. al.*, *Energy Technol.*, **6**, 1-9, (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

# 【.電解技術の新展開】

## セッション5（一般講演）

2020年3月19日(木) 09:30 ～ 10:45 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

主催：電解科学技術委員会

[3D01(一般講演)] 自己組織化ポリスチレン微粒子修飾 Ag電極による $CO_2$還元選択性の向上

○荒井 健男[1]、坂本 直柔[1] （1. (株)豊田中央研究所）

09:30 ～ 09:45

[3D02(一般講演)] 銅ベース触媒を担持したガス拡散電極による CO2及び CO還元反応

○名木田 海都[1]、橋本 啄哉[1]、原田 隆史[2]、神谷 和秀[1,2]、中西 周次[1,2] （1. 大阪大学、2. 太陽エネルギー化学研究センター）

09:45 ～ 10:00

[3D03(一般講演)] 塩水電解において酸素選択性触媒として働く乱層二酸化マンガン

○阿部 光[1]、村上 愛[2]、岡田 拓弥[2]、清水 智仁[2]、中山 雅晴[2,3]、若林 徹[1]、曽根 幸宏[1] （1. (株)ナカボーテック、2. 山口大学大学院創成科学研究科、3. ブルーエナジーセンター）

10:00 ～ 10:15

[3D04(一般講演)] Design and performance of a proton-conducting solid oxide electrolysis cell using lanthanum tungstate as electrolyte

○Ortiz Corrales Julian[1]、松尾 拓紀[1]、大友 順一郎[1] （1. 東京大学）

10:15 ～ 10:30

[3D05(一般講演)] Pt/Ti電極触媒を用いた電解水素付加反応

○脇坂 暢[1] （1. 富山県立大学）

10:30 ～ 10:45

©公益社団法人 電気化学会

# 3D01

## 自己組織化ポリスチレン微粒子修飾 Ag 電極による $CO_2$ 還元選択性の向上

○荒井健男[1]，坂本直柔[1]（豊田中研[1]）

Enhanced electrochemical $CO_2$ reduction selectivity by application of self-assembled polymer microparticles to a silver electrode

Takeo Arai,[1] Naonari Sakamoto[1] (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.[1])

### 1．目的

近年、変動幅の大きい再生可能エネルギーの有効利用手段として，化学物質としてのエネルギー貯蔵・変換技術が注目されている．二酸化炭素（$CO_2$）の電気化学的還元による有機物合成は，$CO_2$ の有効利用による燃料や化成原料への変換が期待される技術の一つである．$CO_2$ 還元反応では，カソード電極上の副反応となる水素（$H_2$）生成反応の抑制が重要であり，電極の疎水性は反応生成物の選択性に影響を与える要素の一つと考えられる．本研究では，一酸化炭素（CO）生成反応に活性を有する銀（Ag）に対して，自己組織化ポリスチレン微粒子を修飾し，表面の疎水性ならびに $CO_2$ 還元反応における生成物選択性の変化を検討した(1)．

### 2．実験

電極には，銀（Ag）をカーボンペーパー（CP）上にスパッタ成膜した Ag/CP 電極を用いた．自己組織化ポリスチレン微粒子の修飾には，ポリスチレン（PS, Mw:2.7×103, PDI:1.16）をテトラヒドロフラン（THF）に溶解した溶液を超純水の水面に展開し，電極に転写することで自己組織化ポリスチレン微粒子修飾電極（PS-SA/Ag/CP 電極）を作製した．電解セルには二室三極型セルを使用し，電解液には炭酸水素カリウム水溶液（0.5M $KHCO_3$）を用いた．対極に白金箔，参照極に銀/塩化銀（Ag/AgCl）電極を使用し，作用極には PS-SA/Ag/CP 電極や Ag/CP 電極を用い，反応性を比較した．$CO_2$ 還元反応は，作用極側の電解液に $CO_2$ ガスを流通しながら，セルに-1.6 V（vs. Ag/AgCl）の電圧を印加し，反応生成物をガスクロマトグラフで同定・定量した．

### 3．結果および考察

PS-SA/Ag/CP 電極の赤外吸収スペクトルを測定した結果，1500cm$^{-1}$ 付近に PS 由来と考えられる特徴的な $CH_2$ の C-H 変角振動と芳香環の C=C 伸縮振動が確認され，PS が Ag/CP 上に担持されていることが示唆された．また，電極表面を SEM で観察した結果，無数の PS マイクロ粒子が Ag/CP 上に修飾され，電極表面に微細な凹凸が形成されていることが確認された（図 1 (a)）．Ag foil 上で PS 修飾の有無による接触角の変化を測定した結果，未修飾時の接触角が 78.6° であるのに対して，PS 修飾した Ag-foil では 90.2° となり，PS 修飾により疎水性が向上していることが示唆された．PS-SA/Ag/CP 電極を用い，$CO_2$ 流通環境下で-1.6 V（vs. Ag/AgCl）の定電位電解を 3 時間行った結果, CO が 770 μmol, $H_2$ が 180 μmol 生成し，PS 未修飾の Ag/CP 電極と比較して，CO 生成量は約 1.5 倍に向上した．また，PS-SA/Ag/CP 電極の定電位電解中の $H_2$ 生成の電流効率は，ほぼ 20%を維持した（図 1 (b)）のに対して，PS 未修飾の場合の電流効率は約 50%となり，PS 修飾により $H_2$ 生成反応が抑制されていることが確認された．

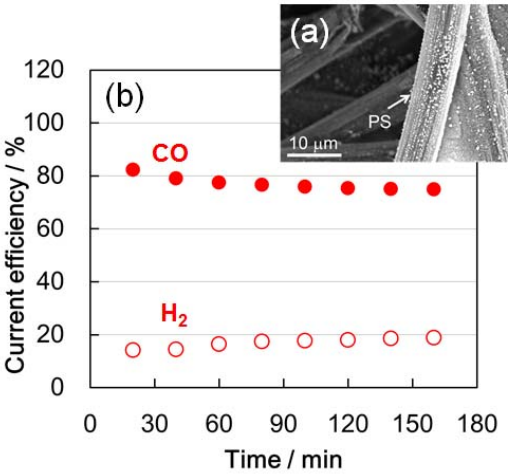



図 1　PS-SA/Ag/CP 電極の SEM 像(a)と $CO_2$ 還元反応における電流効率の経時変化(b)

これは PS 修飾により Ag/CP 電極上の疎水性が向上し，電極表面における電解液との接触性よりも気相である $CO_2$ ガスとの接触性が向上したことにより，$H_2$ 生成が抑制され，CO 生成が向上したと推察される．本研究は，反応表面の濡れ性を制御することにより，既報の電極材料の $CO_2$ 還元反応における反応選択性をさらに向上させる可能性を示唆している．

(1) N. Sakamoto and T. Arai, *Chem. Commun.* **55**, 11623 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D02

## 銅ベース触媒を担持したガス拡散電極による $CO_2$ 及び CO 還元反応

○名木田海都[1]，橋本啄哉[1]，原田隆史[1]，神谷和秀[1]，中西周次[1]（大阪大学[1]）
$CO_2$ and CO reduction reactions by the gas diffusion electrodes carrying copper-based electrocatalysts
Kaito Nagita,[1] Takuya Hashimoto,[1] Takashi Harada[1] Kazuhide Kamiya,[1] and Shuji Nakanishi[1] (Osaka Univ.[1])

### １．目的

エネルギーおよび環境問題への懸念を背景に，二酸化炭素の電解還元反応($CO_2RR$)の高効率化に大きな注目が集まっている．従来の $CO_2RR$ の活性評価は高純度の $CO_2$ ガスを基質として用いて行われてきたが，実際の社会実装に向けては，より低純度の $CO_2$ ガスを基質に用いた場合でも選択的に $CO_2RR$ のみが進行することが望ましい．特に，酸素は容易に大気中から混入することに加え，その還元反応(ORR)は $CO_2RR$ に優先して進行することから，影響が大きい不純物であると考えられる．しかし，酸素存在下での $CO_2RR$ 活性を評価した報告はほとんどなく，許容される酸素濃度や生成物分布，そしてそれらの触媒材料への依存性などに関する知見は体系化されていない．本研究では，銅ナノ粒子(CuNPs)および金属担持共有結合性有機構造体(M-COF)を触媒に用いて，$CO_2RR$ および一酸化炭素還元反応(CORR)に対する夾雑酸素の影響を，ガス拡散電極(Gas diffusion electrode: GDE)を用いて系統的に評価した．

### ２．実験

CuNPs および M-COF(M=Ni/Cu)は既報に基づいて合成した[1,2]．ガス拡散層が塗布されたカーボンペーパー上に Nafion ionomer によってこれらの触媒を担持することで GDE 電極を得た．電極触媒の活性は 0.5 M $KHCO_3$ 溶液中で-2.49 V vs. RHE(without IR compensation)での定電位電解により評価した．生成物の定量にはガスクロマトグラフィ質量析計，および H-NMR を用いた．酸素と混合した基質ガスは 7.4 ml/min で供給した．

### ３．結果および考察

Fig. 1 に $CO_2/O_2$ 混合ガスを基質に用いた場合の，CuNPs 触媒における電流-電位曲線を示す．ORR 及び $CO_2RR$ のオンセット電位はそれぞれ 0.3 V 及び-0.6 V 程度であり，酸素濃度の増加に従って ORR 電流の増加が観測された．Fig. 2 に $CO_2$ 電解生成物のファラデー効率を示す．酸素を加えない場合では，CO(33 %)およびギ酸(10 %)に加え，メタンやエチレンなどの炭化水素類が 25 %程度のファラデー効率で生成した．しかし，基質にわずか 1 %の酸素を加えることで, 炭化水素類のファラデー効率が 1/10 にまで減少することが確認された．一方で，CO や HCOOH のファラデー効率の減少はわずかであった．二電子還元生成物である CO や HCOOH と比較して，炭化水素類の生成には多くの電子が必要であるため, ORR による電子の消費がより大きく影響したためであると推察している．また酸素濃度を 3 %程度まで増加させると，ほとんどの電流が ORR に消費され，$CO_2RR$ はほとんど進行しなくなった．当日の発表においては M-COF での $CO_2$ および CO 電解の結果に関しても報告する．

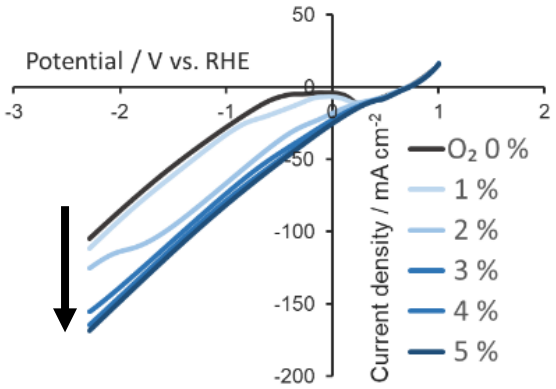



Fig. 1. Current density vs. potential curves for CuNPs.

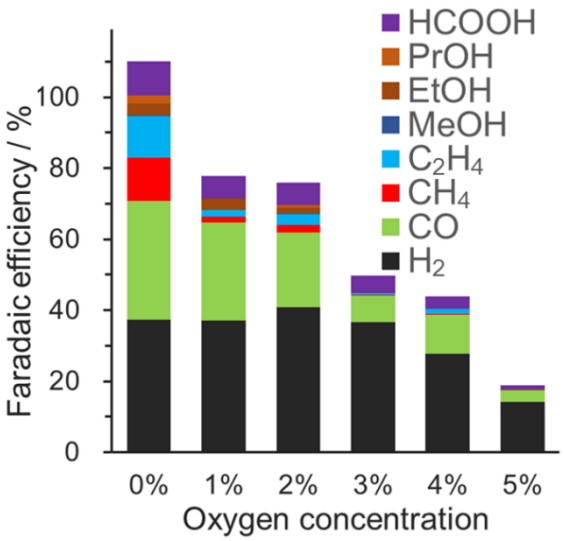



Fig. 2. Faradic efficiencies in the presence of $O_2$ on CuNPs. (Electrolysis time: 35 min.)

(1) S. Ma, M. Sadakiyo, R. Luo, M. Heima, M. Yamauchi, P. J. A. Kenis, *J. Power Sources* **301**, 219–228 (2016)
(2) P. Su, K. Iwase, T. Harada, K. Kamiya, S. Nakanishi, *Chem. Sci.* **9**, 16, 3941–3947 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D03

## 塩水電解において酸素選択性触媒として働く乱層二酸化マンガン

○阿部 光[1]，村上 愛[2]，岡田 拓弥[2]，清水 智仁[2]，中山 雅晴[2,3]，若林 徹[1]，曽根 幸宏[1]
(株式会社ナカボーテック[1]，山口大学大学院創成科学研究科[2]，ブルーエナジーセンター[3])

Turbostratic $MnO_2$ Functioned as a Catalyst for Selective Oxygen Evolution in Brine Electrolysis

Hikaru Abe,[1] Ai Murakami,[2] Takuya Okada,[2] Tomohito Shimizu,[2] Masaharu Nakayama,[2,3] Toru Wakabayashi[1] and Yukihiro Sone[1] (Nakabohtec,[1] Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.,[2] Blue Energy Center for SGE Technology[3])

**1．目的**　近年，エネルギーキャリアとしての水素の需要が高まっており，その製造方法として海水の直接電解が提案されている。[1] 副生成物としてアノードから酸素/塩素が発生するが，塩素は生態系に対して有害であるためそのまま環境中に排出することはできない。したがって，水素製造を目的とした場合，アノードからは酸素を発生させるのが好ましい。また，電気防食においても環境負荷の観点から塩素発生を抑制したい場合がある。しかしながら，酸素発生反応(OER)は塩素発生反応(CER)に比べて速度論的に不利であること，また，酸素過電圧と塩素過電圧に相似関係があることから，[2] $Cl^-$存在下で酸素のみを発生させることは困難である。今回，我々は海水と同濃度の塩水中で選択的に酸素を発生させる $MnO_2$ 触媒の開発に成功したので報告する。

**2．実験**　50 mM NaCl を含む 2 mM $MnSO_4$ 浴を+1.0 V vs. Ag/AgCl で定電位電解することにより，フッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス電極上に，層間に Na を導入した積層 $MnO_2$ 薄膜を析出させた。作製した電極を乾燥させた後，400℃で 2h 加熱処理した(Na-$MnO_2$/FTO)。薄膜の構造解析は XRD および SEM 観察により行った。電極の CER/OER 特性は，$Cl^-$存在下(0.5 M NaCl)あるいは非存在下(0.5 M $NaClO_4$)でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により評価した。さらに，0.5 M NaCl 中での OER のファラデー効率をヨウ素滴定法およびオンラインガスクロマトグラフィーにより求めた。また比較対象として，工業用のイリジウムータンタル複合酸化物電極($IrO_2$-$Ta_2O_5$/Ti)に対しても同様の評価を行った。

**3．結果および考察**　Fig. 1 は析出直後(i)および 400℃で熱処理したとき(ii)の薄膜の XRD パターンである。析出直後の薄膜では 12.1°，24.4° に等間隔なピークが観察された。等間隔の回折パターンは層構造に特有なものであり，それぞれ積層 $MnO_2$ の 001 面とその 2 次の回折に帰属される。この薄膜を 400℃で熱処理すると，これらのピークは消失した。$MnO_2$ の他の結晶相による回折ピークが現れておらず，また，シート形態が維持されていることから，熱処理によって積層構造が乱れたと推察される。Fig. 2 は $IrO_2$-$Ta_2O_5$ (a)および Na-$MnO_2$ (b)の LSV と対応する Tafel プロット(Fig.2 inset)である。$NaClO_4$ 水溶液中では OER 電流のみが観測され(黒)，NaCl 水溶液中では OER に加えて CER 電流も観測される(赤)。$IrO_2$-$Ta_2O_5$ では，NaCl 中の方が明らかに大きな電流を示しており，CER に対して高い活性を有することがわかる。OER の Tafel 勾配(118 mV $dec^{-1}$)に対して，NaCl 中では 44 mV $dec^{-1}$ と著しく小さく，この値は白金族系アノードにおける CER 活性を反映している。一方，Na-$MnO_2$ では，析出直後はほとんどアノード活性を示さないが(Fig. 2b 点線)，加熱処理によって著しく電流が増大した。このとき，電解液による電流の差異は見られず，その Tafel 勾配は両電解液中で一致していた。これらの結果は Na-$MnO_2$ が $Cl^-$存在下でも選択的に酸素を発生させることを指し示している。0.5 M NaCl 中での OER のファラデー効率を求めたところ，$IrO_2$-$Ta_2O_5$ が 17%であったのに対し，Na-$MnO_2$ は 88%であった。

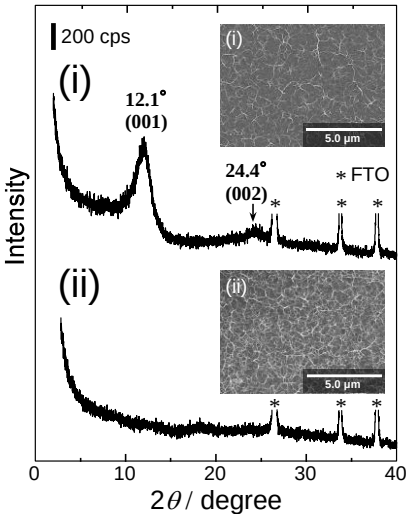



**Fig. 1.** XRD patterns of the $MnO_2$ films (i) before and (ii) after heat-treatment at 400 °C for 2 h (ii). Inset: SEM images.

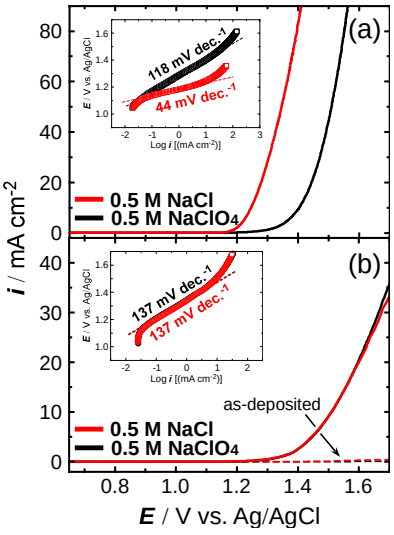



**Fig. 2.** LSVs of (a) $IrO_2$-$Ta_2O_5$/Ti and (b) Na-$MnO_2$FTO taken in 0.5M $NaClO_4$ and 0.5 M NaCl solutions. The corresponding Tafel plots are shown in the insets.

**4．参考文献**　(1) S. Dresp *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **4**(4), 933(2019). (2) S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **29**(11), 1503(1984).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D04

## Design and performance of a proton-conducting solid oxide electrolysis cell (p-SOEC) using lanthanum tungstate as electrolyte

Julián A. Ortiz-Corrales[1], Hiroki Matsuo[1], and Junichiro Otomo[1] (UTokyo[1])

### Introduction

Solar and wind power have attracted much interest in recent years as alternative energy sources due to environmental and economic concerns related to the use of fossil fuels. However, these technologies are intermittent by nature and difficult to integrate into power grids. Nonetheless, reversible electrochemical cells provide a way to achieve a continuous energy supply by storing the excess energy by operating as an electrolysis cell to produce hydrogen and later as a fuel cell to generate electricity. Even though, P-SOECs can achieve high ionic conductivity in the intermediate temperature range previous studies show low faradaic efficiencies (FEs) that are usually between 20 and 70%. In a recent study BCZYYb + 1.0 wt% NiO electrolyte was used to obtain the highest reported FEs to date, between 90-98%. It was stated by the authors that "low FEs can be almost entirely attributed to higher current leakage"[1]. Consequently, an electrolyte capable of considerably reducing leakage current is necessary. Lanthanum tungstate (LWO) is a promising electrolyte material since it has good ionic conductivity, low electron conductivity and it is capable of suppressing hole conduction below 800°C[2]. Therefore, the objective of this study is to design a reversible cell using LWO as an electrolyte and to assess its performance for water electrolysis.

### Methods

The FEs for LWO, BCY, and other commonly used electrolyte materials were predicted based on their transport properties using Choudhury's model[3] with the required conductivity parameters obtained by fitting to reported experimental data (Table 1). The predictions were computed at 600°C, with a gas composition of 20% $O_2$ in Ar (3% $H_2O$) for the air electrode side and 1% $H_2$ in Ar (3% $H_2O$) for the hydrogen side. The thickness for each electrolyte was taken as 10 µm. Thereafter, a cell design was made by investigating the effect of the electrolyte's thickness on the FE assuming a current density of −250 mA cm$^{-2}$. Additionally, the performances of LWO and BCY electrolyte supported cells with platinum (Pt) as hydrogen and air electrode were assessed experimentally at the same temperature and gas compositions.

Table 1 Conductivity parameters for LWO67 and BCY10. Obtained by fitting to $\sigma_{tot} = \sigma_{ion} + \sigma_e^o P_{O_2}^{-1/4} + \sigma_h^o P_{O_2}^{1/4}$

| Material | $\sigma_{ion}$ (S cm$^{-1}$) | $\sigma_e^o$ (S cm$^{-1}$) | $\sigma_h^o$ (S cm$^{-1}$) | Reference |
|---|---|---|---|---|
| BCY10 | $1.61 \times 10^{-2}$ | $6.36 \times 10^{-10}$ | $5.83 \times 10^{-3}$ | 4 |
| LWO67 | $1.26 \times 10^{-3}$ | $9.72 \times 10^{-11}$ | $1.79 \times 10^{-5}$ | 2 |

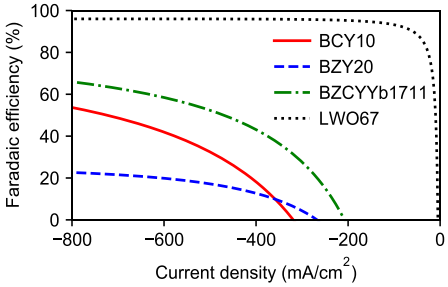



Fig. 1 Estimated FEs.

### Results and discussion

According to the calculations, LWO exhibits the highest FE, exceeding that of BZCYYb by more than 10% (Fig. 1). These results are due to LWO's low electron and hole conductions and they suggest that it has great potential as an electrolyte for water electrolysis. It was also found that a thickness of less than approximately 10 µm produces a decrease in the FE (Fig. 3). This is because ionic conductivity increases with decreasing thickness but so does the leakage current. Therefore, there's a trade-off relationship between the electrolyte thickness, the current density, and the FE. Moreover, The OCVs measured experimentally were always higher for LWO than for BCY. For example, with 5% $H_2$, the measured values were 1.024 V and 1.008 V for LWO and BCY, respectively, while the predicted values were 1.016 and 1.003. However, electrochemical impedance measurements indicate that LWO showed higher resistance than BCY (Fig. 2). These results suggest that the contact between LWO and the Pt electrodes needs to be optimized by controlling fabrication conditions such as surface roughness and sintering temperature.

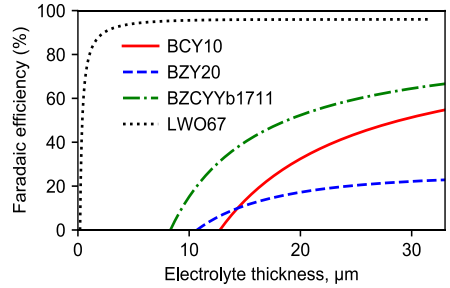



Fig. 3 Effect of thickness on the FE

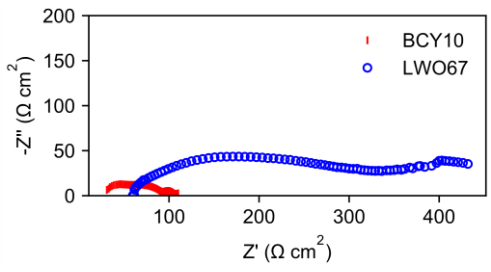



Fig. 2 Impedance measurements at OCV and 600°C

### References

(1) C. Duan et al., Nat. Energy. **4**, 230–240 (2019).
(2) G. Kojo et al., Solid State Ion. **306**, 89–96 (2017).
(3) N.S. Choudhury et al., J. Electrochem. Soc. **118**, 1398–1403 (1971).
(4) M. Oishi et al., Solid State Ion. **179**, 2240–2247 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D05

## Pt/Ti 電極触媒を用いた電解水素付加反応

○脇坂　暢[1]（富山県立大[1]）

Electrochemical hydrogenation reactions at Pt/Ti electrocatalysts
Mitsuru Wakisaka,[1] (Toyama Prefectural Univ.[1])

### １．目的

メチルシクロヘキサンやデカリンなどの有機ハイドライドは，触媒の存在下において水素を可逆的に放出する環式飽和炭化水素であり，水素の安定貯蔵媒体の一つとして注目されている[1]．近年，光島らは固体高分子形電解セルを用いて，トルエンと水からメチルシクロヘキサンを直接電解合成することに成功した[2]．他方，著者らは，膜電極接合体ではなくマイクロエマルションを反応場にすることで，メチルシクロヘキサンの直接電解合成に成功した[3]．マイクロエマルションを用いた本電解法では，電極の形状に制約がないこと，被水素化物に固体を用いることができるなどの特徴がある[4]．これまで筆者らは，Ti 基板上に Pt ならびに Pt-Ru 合金をスパッタ製膜した電極触媒を用い，トルエンの電解水素付加反応におけるラフネスおよび合金組成依存性について報告した[5]．本研究では，常温で固体であるナフタレン(融点 80℃)に本電解法を応用し，Pt/Ti ならびに Pt-Ru/Ti 電極触媒の反応活性および反応選択性について検討した．

### ２．実験

Pt/Ti ならびに Pt-Ru/Ti 電極触媒は，Ti 基板上に Pt 単独または Pt と Ru を同時にスパッタすることで調製した(100W，60 分間)．ナフタレン含有マイクロエマルションは，1 M $H_2SO_4$ 水溶液にナフタレンおよび界面活性剤，t-ブチルアルコールを所定量添加することで調製した．参照極と対極にはそれぞれ可逆水素電極(RHE)，Pt 黒付 Pt 網を用いた．電解は H 型ガラスセルにて行い(窒素脱気，60℃)，作用極側にはナフタレン含有マイクロエマルションを，対極側には 1 M $H_2SO_4$ 水溶液を満たした。生成物の同定・定量にはガスクロマトグラフ(GC)を用いた．

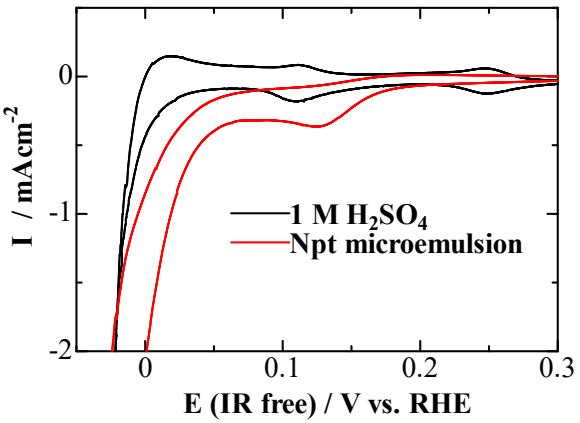



**Fig. 1** CVs at Pt/Ti in 1 M $H_2SO_4$ solution (black) and naphthalene-containing microemulsion electrolyte (red). Sweep rate: 1 mV $s^{-1}$.

### ３．結果および考察

Fig.1 は，Pt/Ti 電極の 1 M $H_2SO_4$ 水溶液並びにナフタレン含有マイクロエマルションにおけるサイクリックボルタモグラム(CV)である．1 M $H_2SO_4$ 水溶液(黒線)では，Pt 電極に特有な可逆な水素吸着波が観察され，0.05 V (vs. RHE)から水素発生(HER)電流が徐々に立ち上がる様子が確認された．他方，マイクロエマルション(赤線)では，水素吸着波は消え，0.18 V から還元電流が流れ始め，0.12 V でプレピークを迎えたのち，0.7 V から電流が鋭く立ち上がる様子が確認された．この還元電流は HER より 0.02 V 高電位にあり，ナフタレンの水素化に起因すると推察される．150 分間の定電流電解(-2 $mAcm^{-2}$)後の GC 分析から，cis デカリン，trans デカリン，テトラリンが検出され，生成モル比はそれぞれ 62:11:27，デカリン(cis+trans)転換ファラデー効率は 20%であった．Pt-Ru/Ti 電極触媒を用いた場合，同条件の定電流電解後の生成モル比は 82:11:7，デカリン転換ファラデー効率は 48%となり，反応活性並びに反応選択性は飛躍的に向上した．

(1) E. Bewson, Th. Haueter, P. Hottinger, F. Von Roth, G. W. H. Scherer, and Th. H. Schucan, *Int. J. Hydrog. Energy* **23**, 905 (1998).
(2) S. Mitsushima, Y. Takakuwa, K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, Y. Kohno, K. Matsuzawa, Z. Awaludin, A. Kato, and Y. Nishiki, *Electrocatalysis* **7**, 127 (2016).
(3) M. Wakisaka and M. Kunitake, *Electrochem. Commun.* **64**, 5 (2016).
(4) 脇坂暢，特許番号 6400986 号(2018).
(5) 脇坂暢，岩井亮史，祝迫功士，本林直人，井上光浩，阿部孝之，電気化学会第 86 回大会(2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

# セッション6（一般講演）

2020年3月19日(木) 10:45 ～ 12:00 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

主催：電解科学技術委員会

## [3D06(一般講演)] InP 光電極を用いた水電解による重水素同位体分離の測定

○佐藤 遥[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、ブリンカート カトリーナ[2] （1. 北海道大学、2. ワーウィック大学）

10:45 ～ 11:00

## [3D07(一般講演)] AFMを用いた電極上における電解生成ナノバブルの観察

○三田 麻修[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] （1. 北海道大学）

11:00 ～ 11:15

## [3D08(一般講演)] Heteroatom (B / N) Codoped Graphene as $IrO_2$ catalyst Support for Oxygen Evolution Reaction

○ジョシ プレルナ[1]、ヤダヴ ロヒト[1]、原 正則[1]、吉村 雅満[1] （1. 豊田工業大学）

11:15 ～ 11:30

## [3D09(一般講演)] 固体高分子形水電解用 IrOx触媒の MEAにおける担持量、反応表面積の性能依存性

○後藤 裕樹[1]、有馬 一慶[1]、胡中 彩貴[1]、藤田 光晴[1]、多田 智之[1] （1. 田中貴金属工業(株)）

11:30 ～ 11:45

## [3D10(一般講演)] 固体高分子形水電解触媒の評価手法の開発

○五百蔵 勉[1]、城間 純[1]、永井 つかさ[1]、秋田 知樹[1]、安田 和明[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3D06

## InP 光電極を用いた水電解による重水素同位体分離の測定

○佐藤遥[1]，松島永佳[1]，上田幹人[1]，ブリンカート・カトリーナ[2]（北海道大学[1]，ウォーリック大学[2]）

Measurement of Deuterium Isotope Separation by Water Electrolysis with InP Photoelectrode

Haruka Sato[1], Hisayoshi Matsushima[1], Mikito Ueda[1] and Katharina Brinkert[2] (Hokkaido Univ.[1], Warwick Univ.[2])

### 1．目的

重水素(D)やトリチウム(T)である水素同位体は、材料・エネルギー分野や医療分野でのニーズが高まりつつある。しかし、各々の水素同位体は軽水素(H)と化学的性質が似ているため、容易に分離・回収することが難しく、新たな手法が求められている。水電解法は、水素同位体分離に対して分離効率が高いことが知られているが、電解に多くの電気エネルギーを要するのが欠点とされる[1]。そこで我々は、光電極を使った水電解に着目した[2]。光エネルギーを有効利用した手法であるため、外部電力を抑えた同位体分離が期待できる。本研究では、可視光領域で電解可能となる InP 光電極を用いて、実際に同位体分離を検証した。

### 2．実験方法

過塩素酸溶液中(1 M)に重水を添加し、3 種類の H/D の混合溶液(1 at% D, 30 at% D, 90 at% D)を作製した。三口フラスコ内に、作用極（InP 電極、Pt 電極）、対極（Pt）および参照極（Ag / AgCl）を配置し、ポテンショスタットを用いて電位制御にて実験を行った。光源はハロゲンランプを使用し、光強度を 1 SUN とした。作用極より発生した水素ガスは四重極質量分析計に導入し、各ガス成分の質量数を測定した後、同位体分離係数を求めた。

### 3．結果および考察

Fig. 1 は、光照射有無における InP 光電極のリニアスイープボルタンメトリー(LSV)である。光照射ありの場合、InP 内の電子が光励起され、参照極に対し印加電位が約+0.15 V のときカソード電流が流れ始め、電位が -0.1 V～-1.8 V では、電流値がほぼ一定値となった。このとき、InP 電極表面には細かい気泡が付着し、水素ガスの発生が確認された。Fig. 2 は、30 at% D の電解液を用いて、各電位で水電解した場合の分離係数（$\alpha$）をまとめたグラフである。ここで $\alpha$ は、電解液中の H/D 比に対する水素ガス中の H/D 比とした。今回の実験では、Pt および InP 光電極ともに $\alpha$ は約 10 前後であり、$\alpha$ の電位依存性は殆ど確認されなかった。また、電解液の D 濃度依存性の実験結果では、電解液の D 濃度が大きいほど α も大きくなる傾向が見られた。

### 参考文献

[1] R. Tanii et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, 1851 (2019).
[2] 吉原佐吉雄、藤島昭、日本化学会誌、1988、1664.

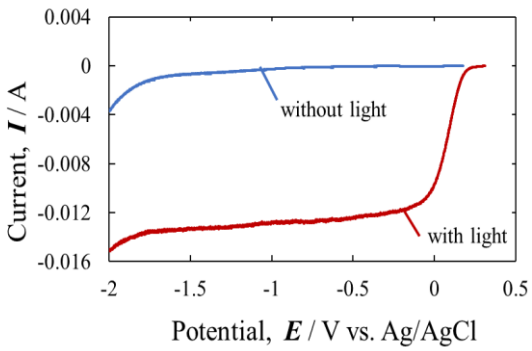



Fig. 1 Linear sweep voltammetry of InP photoelectrode in 30 at% D $HClO_4$ electrolyte. (Sweep rate: 5 mV $s^{-1}$)

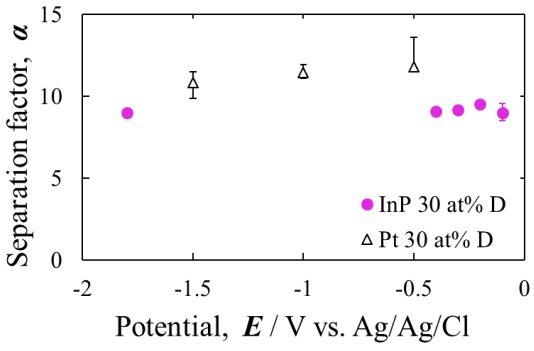



Fig. 2 Dependency of applied potential on separation factor of Pt and InP electrode.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D07

## AFM を用いた電極上における電解生成ナノバブルの観察

○三田麻修，松島永佳，上田幹人（北大）

In-situ AFM Observation of Fine Nanobubbles during Electrolysis
Mashu Mita, Hisayoshi Matsushima and Mikito Ueda (Hokkaido Univ.)

### １．目的

現在、水素エネルギー社会の構築に向けて、水電解はクリーンな水素製造技術として再注目されている。電解効率の向上のため、触媒や電解質開発など様々なアプローチがなされている。中でも電解中に発生する気泡は、実効反応面積の低下や空隙率の上昇を招き、オーム損の増加に繋がる問題がある[1,2]。固体高分子形水電解は、プロトン交換膜（PEM）を電解質およびガス隔膜として用いることで、気泡は電極/電解質界面の裏側に生成させ、気泡による影響を抑える工夫がなされている。しかし、ナノサイズに制御された触媒近傍での気泡発生については、ほとんど報告例がない。そこで本研究では、電解初期に形成されるナノバブルを調べるため、原子間力顕微鏡（AFM）を用いてその場観察を行った。

### ２．実験方法

実験は、液中観察用 AFM セルを用いて行った。セル内には、作用極として高配向性熱分解グラファイト（HOPG）を設置した。HOPG 上には、Nafion 溶液に分散させたカーボン担持 Ru 触媒と Pt 触媒をそれぞれ滴下・乾燥させて、模擬電極試料とした。対極に Pt 板、参照極に水素吸蔵 Pd 線を使い、電解液は蒸留水とした。AFM 測定はタッピングモード（共振周波数:105 kHz）で行い、走査範囲は 5～10 μm とした。

### ３．結果および考察

Fig.1(A)は、電解前の作用極表面の AFM 画像である。使用した作用極は、カーボン担体が比較的均一に分散していることが観察された。また担体がない HOPG 上は、原子レベルで非常に平滑であることが確認された。次に、約 4 分間のカソード電流を通電させた後、作用極表面を観察したものを Fig.1(B)に示す。電解開始と同時に水素ガスのナノバブルが発生し、その気泡径の大きさは電流値の増加に応じて増大した。Fig. 1(B)では、HOPG 上に直径 100～200 nm、高さ 10～30 nm の扁平状のナノバブルが観察された。さらに電解前後の写真を比較すると、矢印で示した触媒担持カーボン担体が、底部に発生するナノバブルによって離脱している様子も観察された。講演では高速 AFM によるナノバブル観察動画を発表する予定である。

**参考文献**

1. D. Kiuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **153**, E138 (2006).
2. H. Vogt et al, *Electrochim. Acta*, **50**, 2073 (2005).

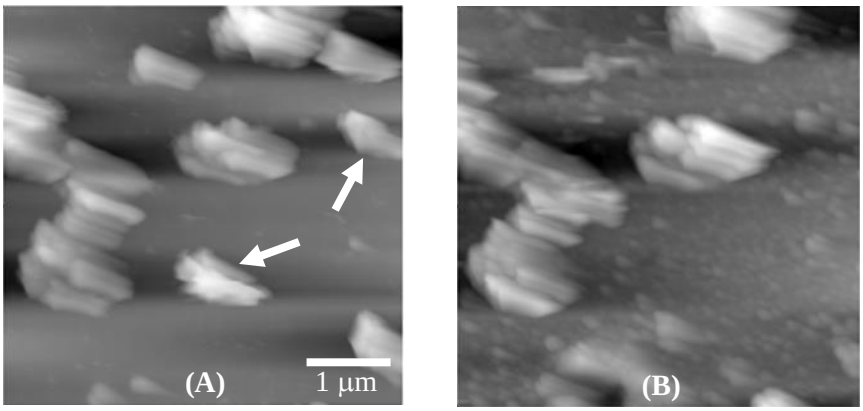



Fig. 1 AFM images of HOPG electrode surface with Ru/C catalyst (A) *before* and (B) *after* applying cathodic current.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D08

## Heteroatom (B/N) Codoped Graphene as $IrO_2$ Catalyst Support for Oxygen Evolution Reaction

Prerna Joshi, Rohit Yadav, Masanori Hara, Masamichi Yoshimura (Surface Science Laboratory, Toyota Technological Institute, Nagoya)

### 1. Introduction

Carbon based supports are used extensively with metal oxides catalysts in energy applications. These supports provide the metal oxides with increased conductivity, high mechanical strength and high catalytic activity. A candidate of such carbon support is heteroatom doped graphene [1]. By doping graphene with boron (B) or nitrogen (N), the alteration in electronic structure and conductive nature of graphene can be obtained. In our group, such modified graphene is used effectively as a metal oxide catalyst support [2] for catalyzing oxygen evolution reaction (OER) in water electrolyzers (WEs) for hydrogen production. Mostly, single atom (B or N) doped carbon is used as a nanocarbon support for OER. However, the effect of B and N co-doping on the activity of OER has not been yet explored. This research work focusses on using a B/N codoped graphene as a support for $IrO_2$ nanoparticles (nps) towards OER.

### 2. Experimental

Boric anhydride, urea and graphene oxide (prepared by synthetic graphite via modified Hummers' method from synthetic graphite (Sigma Aldrich)) were sonicated together in water and were pyrolysed after drying in $N_2$ atmosphere at 1000 °C for 60 min. The obtained product (BN-rGO) was washed with water and dried in vacuum at 60 °C overnight. Further, $IrO_2$ nps were decorated onto BN-rGO by hydrothermal synthesis at 150 °C for 4 h using $H_2IrCl_6$ as the precursor to obtain $IrO_2$-BN-rGO. Prepared catalysts were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and evaluated for their electrochemical activity towards OER by cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV). For comparison, $IrO_2$ was also decorated on commercial BN sheets (Sigma-Aldrich) and $IrO_2$-BN-sheets was tested for its electrochemical activity.

### 3. Results and Discussion

XPS analysis of $IrO_2$-BN-rGO revealed the formation of a few B-N bonds along with the presence of C-C bond of rGO. EDX analysis confirmed the presence of B and N in 9.4 and 11.5 wt. % respectively, in a uniform manner. EDX and TEM confirmed the uniform dispersion of $IrO_2$ over BN-rGO with an average particle diameter of 1.8 nm. Electrochemical analysis (Fig. 1) was carried out for the prepared catalysts by LSV with rotating disk electrode (RDE) system in $N_2$ saturated 0.5 M $H_2SO_4$ solution. The prepared catalyst showed 100 mV low overpotential than $IrO_2$-BN sheets and high durability for ~3000 cycles with a significant retention in current. B-N bond is known to show a negative effect on the ORR activity of B/N codoped carbon nanotubes [3]. In the present case, the activity was increased, which indicates a possibility of B and N present separately in the graphene lattice. The electrochemical activity of $IrO_2$-BN sheets showed a reduced current density in the first LSV cycle and very poor durability owing to the insulating nature of B-N bond. BN-rGO proved to be an excellent potential candidate as a support material for metal oxide particles.

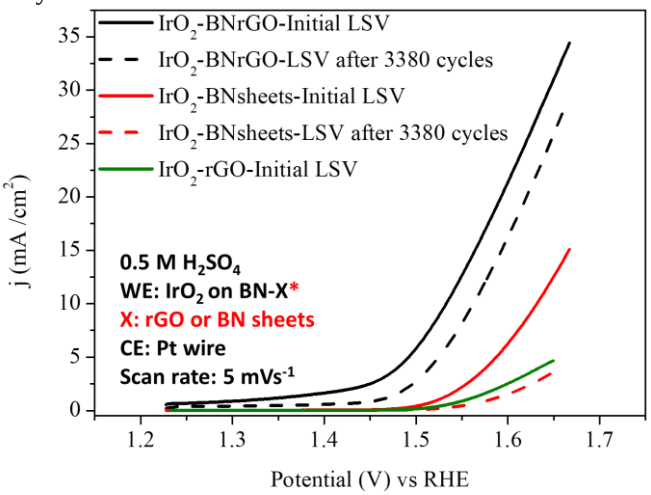



Fig. 1. Linear sweep voltammogram (LSV) of $IrO_2$ nps decorated on BN-rGO sheet.

(1) M. Alattas *et al*. *Scientific Reports*, **8**, 17689 (2018).
(2) T. Reier *et al*. *ACS Catalysis*, **2**, 1765 (2012).
(3) Y. Zhao *et al*., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1201 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D09

## 固体高分子形水電解用 IrOx 触媒の MEA における担持量、反応表面積の性能依存性

○後藤裕樹[1]，有馬一慶[1]，胡中彩貴[1]，藤田光晴[1]，多田智之[1]（田中貴金属工業[1]）

Performance dependence of catalyst loading and surface area on IrOx catalysts for polymer electrolyte membrane water electrolysis.

Hrioki Goto[1] , Ikkei Arima[1] , Saki Konaka[1] , Mituharu Fujita[1] and Tomoyuki Tada[1]
(TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.,[1] )

### １．目的

近年、環境およびエネルギー問題の解決のために再生可能エネルギーの余剰電力を利用し水素製造と貯蔵を行い、必要な際には燃料電池での発電を行うシステムが注目を浴びている。我々は、高効率な水素製造技術として実用化が進められている固体高分子形水電解(PEMWE)の酸素発生反応(OER)で使用される IrOx 触媒の開発を行ってきた[1)]。本研究では、合成した IrOx を使用して CCM を作成し、単セルにて担持量、反応表面積の変化に伴う性能変化について評価する。

### ２．実験

田中貴金属工業(株)製 高比表面積イリジウム触媒(SA = 100)と低比表面積イリジウム触媒(SA = 5)をアノード触媒として用いた。これらの触媒は製造プロセスの最適化により金属性不純物が微小、湿式プロセスでの製造により高い量産性と低コストといった特徴を有する。インク化は湿式粉砕によって行った。CCM の作製にはアノード用に前述の二つのインク、カソード用に Pt/C 触媒(TEC10E50E)インクを用いて、直接スプレー法で行った。貴金属担持量はいずれも 0.1~1.0 mg/cm$^2$ とした。作製した CCM の触媒層の断面を観察し、単セル試験での CV,I-V 特性曲線を比較した。また、セル温度 50℃,電流密度 2.0A/cm2 で耐久性試験を行った。

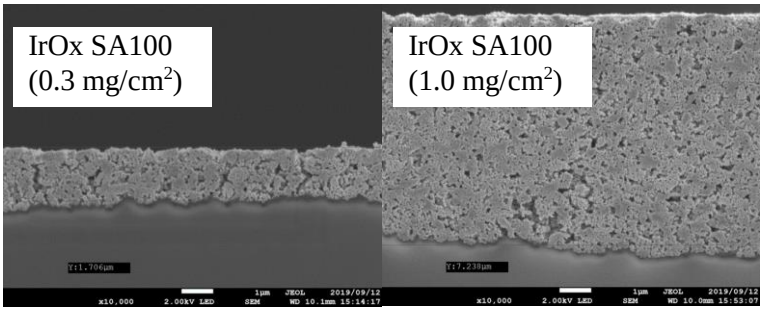



Fig.1 Cross section of CCM.

### ３．結果および考察

Fig2 に結果を示す。本来、水電解の性能は反応面積(三相界面)に比例して高くなると予想していたが、触媒の表面積(SA)の違いによらずセル電圧はほぼ同じ値と傾向を示した。一方で、両触媒共に 0.1mg/cm$^2$ においてセル電圧が最も高い値(低い水電解性能)を示し、0.3~0.4 mg/cm$^2$ まで Ir 担持量(反応面積)を増やしていくごとにセル電圧(過電圧)が下がっており、高い水電解性能になる傾向が見られた。これは、反応面積が増える事によって性能が上がるという当初の予想と一致している。しかし、0.3 mg/cm$^2$ よりも多く Ir を使用してもセル電圧に変化は無かった。Ir 担持量すなわち反応面積を増やしても過電圧が小さくならないという事であり、これは CCM において過電圧に与える要因が反応面積の他に存在している事を示している。これらの結果は OER 用触媒を用いた CCM の今後の設計指針に大きく関わってくる。現在はこれらの CCM の耐久性試験を開始している。

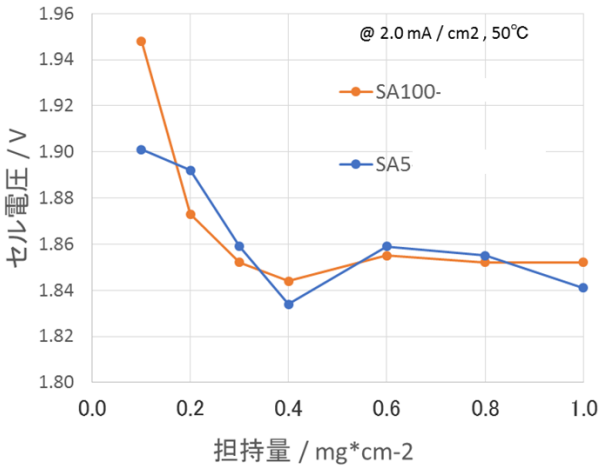



Fig.2 Cell voltage VS Ir loading

(1) 後藤裕樹,有馬一慶,胡中彩貴,藤田光晴,第 39 回水素エネルギー協会大会,P23(タワーホール船堀,2019 年 12 月 3 日)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D10

## 固体高分子形水電解触媒の評価手法の開発

○五百蔵　勉，城間　純，永井　つかさ，秋田　知樹，安田　和明（産総研）

Development of Evaluation Procedure of the Electrocatalysts for Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis

Tsutomu Ioroi, Zyun Siroma, Tsukasa Nagai, Tomoki Akita, Kazuaki Yasuda (AIST)

### １．目的

固体高分子形水電解（SPEWE）は強アルカリや高温での取り扱いが不要で、純水供給のみで簡便に高純度の水素製造が可能なことから、再生可能エネルギー由来の水素製造技術として近年再び注目されている[1]。一方で現行の SPEWE はパーフルオロスルホン酸膜、イリジウム触媒やチタンセパレータ等の高コスト部材を多用することから CAPEX が高くなりやすく、また劣化要因や耐久性についても必ずしも明らかではない。SPEWE の低コスト化に向けては新規触媒材料等の開発及びその評価が重要な課題の 1 つであることから、2018 年度より NEDO プロジェクトにおいて共通的な活性評価・加速劣化プロトコルの開発を進めている[2]。本研究では、現在検討を進めている MEA による触媒活性評価・加速劣化手法について報告する。

### ２．実験

MEA には Nafion115 膜、および市販 IrOx 触媒（102 $m^2/g$）をアノードに、Pt/C（37.8 or 46.5 wt.%）をカソードに用い、担持量は Ir, Pt ともに 1 mg $cm^{-2}$ とした。PTL にはアノード側に白金メッキチタン繊維焼結板（厚さ 0.55 mm）、カソード側にカーボンペーパー（厚さ 0.28 mm）を用いた。評価目的に適した電極サイズでの電解試験を可能とするため、電極面積として 1, 10, 25$cm^2$ の電解セル（Fig. 1）を試作し、評価に供した。

### ３．結果および考察

同一仕様のMEAでの1, 10, 25$cm^2$セルの電解I-V特性をFig. 2に示す。電極サイズに依らず同等の電解特性が得られおり、繰り返し再現性についてもセル電圧は±0.75%(IR incl.)／±0.3%(IR free)@4 A $cm^{-2}$（N=6での結果）と安定した評価が可能であることがわかった。また、長時間の連続的な電解特性試験の例として1 A $cm^{-2}$及び4 A $cm^{-2}$@80°Cでのセル電圧の経過をFig. 3に示す。ともに500時間以上安定に運転可能であった。変動の大きい再エネ電力による水素製造では、電解は頻繁に停止する状況も想定される。電解停止中のアノード電位は、カソード側からのクロスオーバー水素により水素電位付近まで低下し、電位が大きく変動する可能性がある。アノード電位変動による触媒劣化挙動を検討するため、電解（定電流電解@4 A $cm^{-2}$）／停止（定電位保持@0.1V vs RHE）の繰り返し試験を種々の条件（保持時間、波形）で行い、セル電圧上昇が加速されることを確認した。試験中の膜／イオノマー劣化（$F^-$イオン溶出）や定電流および電位サイクル試験後MEAの解体分析の結果等は当日報告する。

**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）の支援を受けて行われた。関係各位に御礼申し上げます。

(1) M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, , *Int. J. Hydrogen Energy.* **38**, 4901 (2013).
(2) 2019 年度 NEDO 次世代電池・水素部報告会（https://www.nedo.go.jp/events/report/ZZHY_00005.html）

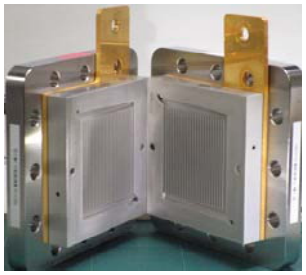


Fig.1　SPEWE test cell. (25 $cm^2$)

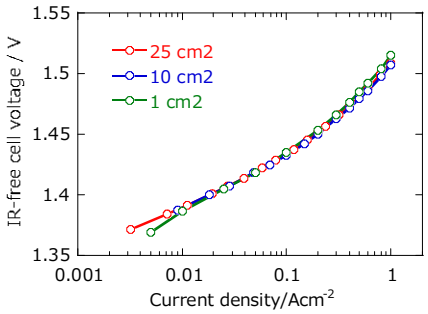



Fig.2　IR-free polarization curves@80°C of MEAs with different electrode area.

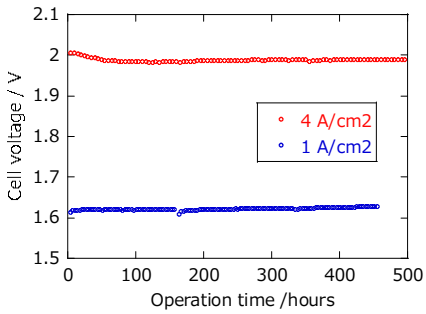



Fig.3　Constant WE operation at 1 and 4 A $cm^{-2}$@80°C with 10 $cm^2$ cell.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

# セッション7（一般講演）

2020年3月19日(木) 13:00 ～ 14:00 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

主催：電解科学技術委員会

## [3D11(一般講演)] アルカリ水電解用マンガン系複合酸化物被覆ニッケル電極の耐久性評価

○織田 和明[1]、光島 重徳[1,2]、黒田 義之[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IAS）

13:00 ～ 13:15

## [3D12(一般講演)] Ni系ナノシート触媒を用いたアルカリ水電解用自己修復アノードの開発

○髙津 正平[1]、谷口 達也[2]、大石 彩加[2]、永島 郁男[2]、猪股 昭彦[2]、錦 善則[3]、Awaludin Zaenal[3]、中井 貴章[3]、加藤 昭博[3]、光島 重徳[1,4]、黒田 義之[1] （1. 横浜国立大学グリーン水素研究センター、2. 川崎重工業株式会社、3. デノラ・ペルメレック株式会社、4. 横浜国立大学IAS）

13:15 ～ 13:30

## [3D13(一般講演)] アルカリ水電解用アノードの起動停止模擬での停止時の電位依存性

○松浦 一生[1]、北村 優[1]、長澤 兼作[2]、黒田 義之[1]、光島 重徳[1,2] （1. 横浜国立大学大学院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）

13:30 ～ 13:45

## [3D14(一般講演)] Bubble Behavior Characterization and Current Measurement for RRDE with Gas Evolution Reaction

○ホウ イン[1]、長澤 兼作[2]、黒田 義之[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）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3D11

## アルカリ水電解用マンガン系複合酸化物被覆ニッケル電極の耐久性評価

○織田和明[1], 光島重徳[1,2], 黒田義之[1]
([1]横浜国大グリーン水素研究センター, [2]横浜国大 IAS)

Durability of nickel electrode coated with manganese-based mixed metal oxide for alkaline water electrolysis

Kazuaki Oda[1], Shigenori Mitsushima[1,2], Yoshiyuki Kuroda[1]
([1] Green Hydrogen Research Center, Yokohama National University, [2] IAS, Yokohama National University)

### 1. 目的

近年、再生可能エネルギーを用いたアルカリ水電解による水素製造が注目されている。水電解には変動性の再生可能エネルギーに対応した技術が求められているが、アルカリ水電解のアノード基材などに用いられる Ni は、頻繁な起動停止に伴う充放電反応により急激に劣化することが知られている[1)]。一般的に、Ni 電極を高活性、高耐久化する方法として高活性の導電性酸化物を、多数回にわたりコーティングして緻密な膜を得ることが必要である[2)]。Mn 系複酸化物は高い酸素発生反応（OER）活性を有し、二次電池材料としても用いられることから電源変動に伴う表面の充放電反応に対する耐久性が期待できる。本研究では、簡便な水熱反応により Ni 表面に Mn 系複酸化物をコーティングし、変動電源下における耐久性を評価した。

### 2. 実験

Ni 板を 20wt%、90℃の塩酸中で 10 min エッチングした。これを 0.2 mM $KMnO_4$ aq.中で 180 °C, 15 h、続いて 0.2 mM $CoCl_2$ aq.中で 130 °C, 3 h 水熱反応させ、空気中 500 °C で 1 h 焼成し、Co–Mn 複酸化物で被覆した電極を得た（CMN130）。電気化学測定は三電極セルにて作用極に CMN130、参照極及び対極にそれぞれ可逆水素電極（RHE）及び Ni コイルを用いて 30±1℃で行った。電解液は 1.0 M KOH aq.を用いた。前処理としてサイクリックボルタンメトリー(CV)を 0.5–1.8 V vs. RHE, 50 mV $s^{-1}$ にて 100 サイクル行った。耐久性評価のため、0.5–1.8 V vs. RHE, 5 mV $s^{-1}$, 2 サイクルの CV、振幅 30 mV、$10^{-1}$–$10^{5}$ Hz、バイアス電位 1.6 V vs. RHE での交流インピーダンス測定(EIS)、0.5–1.8 V vs. RHE, 500 mV $s^{-1}$, 1000 サイクルの CV のセットを 20 回行った。

### 3. 結果と考察

XRD より、$KMnO_4$ aq.を用いた 1 段階目の水熱反応では δ -$MnO_2$ が、$CoCl_2$ aq.を用いた 2 段階目の水熱反応では Co-Mn-O Spinel が生成したことを確認した。以上より、2 段階の水熱反応が Ni 基板全体への Mn 系複酸化物のコーティングに有効であることを確認した。

CMN130 の耐久試験前（1st cycle）の分極曲線を Fig. 1 に示す。CMN130 の CV において 0.5−1.5 V vs. RHE の領域に Ni(II/III)の酸化還元に伴う鋭いピークは見られなかった。これは Mn 系酸化物に特徴的である。10 mA $cm^{-2}$ における OER 過電圧は 276 mV であり、コーティングの無い Ni 電極よりも 24 mV 小さかった。20000 サイクルの耐久性試験では CMN130 の方が Ni より OER 活性の低下は小さかった。

Fig. 2 は耐久試験サイクルと 10 mA $cm^{-2}$ における OER 過電圧 $\eta$ の関係を示す。コーティングの無い Ni では、1000～2000 サイクルで一時的に活性化し、過電圧が低下するものの、その後は急激に劣化し、約 120 mV 過電圧が増加した。一方、CMN130 は 6000 サイクルまでは Ni 電極の最も小さい過電圧よりも低い OER 過電圧を示し、CMN コーティングの触媒能が示された。以降のサイクルでは OER 能の低下が見られたが、全てのサイクルにおいて CMN130 は Ni 電極よりも低い過電圧を示した。6000 サイクル以降では Co(II/III)と考えられる 1.38 V vs. RHE、Ni(II/III)と考えられる 1.41 V vs. RHE のピークが出現しており、金属イオンの溶出や Ni 基板の露出による劣化が生じたと考えられる。以上より、水熱合成により形成された Mn 系複酸化物被膜は Ni と比較して高い活性、耐久性を示すことが明らかとなった。

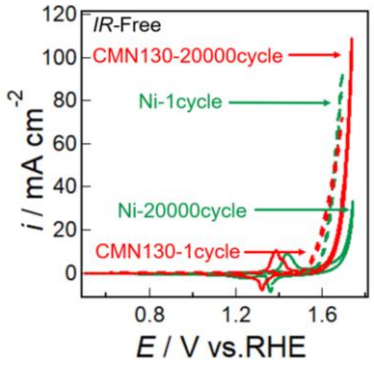



Fig.1 CV curves of Ni and CMN-coated Ni at 1st and 20000th cycles.

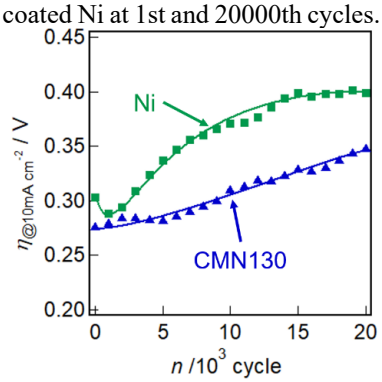



Fig.2 OER overpotential as a function of durability test cycles.

### 4. 参考文献

(1) M. Samarai *et al., ACS Appl. Mater. Interface* **11**, 38595 (2019)
(2) S. Fujita *et al*., *Electrocatalysis.* **9**, 162 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D12
# Ni 系ナノシート触媒を用いたアルカリ水電解用自己修復アノードの開発

○髙津正平[1], 谷口 達也[2], 大石 彩加[2], 永島 郁男[2], 猪股 昭彦[2], 錦 善則[3], Zaenal Awaludin[3], 中井 貴章[3], 加藤 昭博[3], 光島 重徳[1,4], 黒田 義之[1]（横浜国大グリーン水素研究センター[1], 川崎重工業株式会社[2],デノラ・ペルメレック株式会社[3], 横浜国大 IAS[4]）

Development of Self-Repairing Anode for Alkaline Water Electrolysis Using Ni-Based Nanosheet Catalyst
Shohei Takatsu[1], Tatsuya Taniguchi[2], Ayaka Oishi[2], Ikuo Nagashima[2], Akihiko Inomata[2], Yoshinori Nishiki[3], Zaenal Awaludin[3], Takaaki Nakai[3], Akihiro Kato[3], Shigenori Mitsushima[1,4], Yoshiyuki Kuroda[1] (Green Hydrogen Res. Cntr., Yokohama Natl. Univ.[1], Kawasaki Heavy Ind., Ltd.[2], De Nora Permelec, Ltd.[4], IAS, Yokohama Natl. Univ.[4])

## １．目的

再生可能エネルギーを用いたアルカリ水電解（AWE）による水素製造 では、頻繁な起動停止や電位変動による電極劣化が問題となっている[1]。最近我々は、表面の有機修飾により電解液中での分散性を高めたハイブリッド水酸化コバルトナノシート(Co-ns)がアノード上に析出し、電解中に劣化した電極を自己修復する、電位変動に対して極めて高い耐久性を示す電極触媒として機能することを報告した[2]。AWE の高効率化のためにはさらに酸素発生反応（OER）過電圧を低減させる必要があることから、本研究では耐塩基性に優れ、高い OER 活性を示す NiFe 型層状複水酸化物（LDH）[3]を基本構造とするハイブリッドナノシート（NiFe-ns）を合成し、これを用いた自己修復電極の開発を目的とした。

## ２．実験

NiFe-ns の合成のため、tris(hydroxymethyl)aminomethane（Tris-$NH_2$）水溶液と $NiCl_2$ 及び $FeCl_3$ の溶液を混合し、90 °C で 48 時間反応させた。生成物はろ過、純水洗浄によりゲルとして分離し、これを純水中で超音波処理することで NiFe-ns 分散液を得た。電気化学測定は PFA 製三電極セルで行い、電解液には NiFe-ns を 40 ppm（金属濃度基準）含む 1 M KOH を 30 °C で用いた。作用極、対極には Ni 線、Ni コイルをそれぞれ用い、参照極には可逆水素電極（RHE）を用いた。まず、NiFe-ns を Ni 線に析出するため、定電流電解（CP, 800 mA $cm^{-2}$, 30 min）を 8 回行った。各回に 0.5–1.8 V, 5 $mVs^{-1}$, 2 サイクル及び 0.5–1.8 V, 50 $mV^{-1}$, 3 サイクルでの CV、$10^{-1}$–$10^5$ Hz, バイアス電位 1.6V での EIS を行った。電位変動に対する耐久試験として、0.5–1.7 V, 500 $mVs^{-1}$, 2000 サイクルの CV を 20 回（計 40000 サイクル）行い、各回に上述の CV 及び EIS を行った。なお、結果には比較として、既報[2]における Co-ns を用いた場合のデータ（Co-ns）及び触媒を添加しない場合のデータ（bare Ni）を示す。

## ３．結果と考察

XRD より NiFe-ns は Co-ns と同様の底面間隔が拡大した層状構造であることを確認した。組成比 Ni/Fe=1.45 だった。触媒層析出過程の CV より、NiFe LDH における $Ni^{2+}/Ni^{3+}$に帰属可能[3]なアノード（1.41 V）及びカソード（1.37 V）ピークを観測した（Fig. 1）。CP の回数に伴いこれらのピークの電荷量が増加し、100 mA $cm^{-2}$ での OER 過電圧が 329 mV から 308 mV へ減少したことから、NiFe-ns による触媒層形成が示唆された。

Fig. 2 に耐久試験における 2000 サイクル毎の OER 過電圧の変化を示す。bare Ni の初期過電圧は 392 mV であり、8000 サイクル付近から電極腐食を伴う過電圧の大幅な増加が見られた[2]。これに対し、Co-ns は初期過電圧が 350 mV、40000 サイクル後の過電圧が 359 mV と、bare Ni に対して高い活性を維持した。一方、NiFe-ns を用いた場合、初期過電圧は 309 mV であり、約 20000 サイクルまで徐々に過電圧が減少し、40000 サイクル後には 276 mV であった。2000 サイクルの耐久試験後、NiFe LDH の $Ni^{2+}/Ni^{3+}$由来のピークは高電位側の 1.43 V にシフトし、電位変動に伴う構造変化が示唆された[2]。また、このピークの電荷量は耐久試験中も増加傾向であった。この様な触媒の構造変化と堆積量の増加により活性が向上したと考えられる。以上より、NiFe-ns も Co-ns と同様に変動電源下での自己修復能を有し、かつ高活性を示すことがわかった。

(1) Y. Uchino *et al.*, *Electrocatalysis* **9**, 64 (2018).
(2) Y. Kuroda *et al.*, *Electrochim. Acta* **323**, 134812 (2019).
(3) Z. Lu *et al.*, *Chem. Commun*. **50**, 6479 (2014).

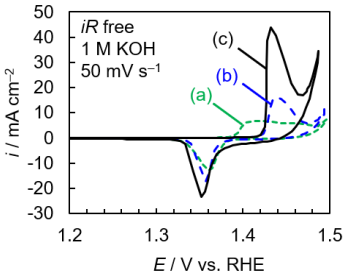



Fig. 1. CV curves of Ni wire coated with NiFe-ns during durability test. (a) 0th, (b) 2000th, and (c) 40000th cycles.

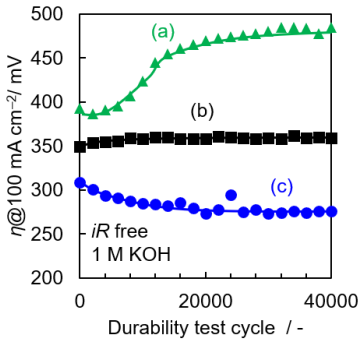



Fig. 2. OER overpotential ($\eta$) of (a) bare Ni,[2] (b) Co-ns,[2] and (c) NiFe-ns as a function of durability test cycles.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D13
# アルカリ水電解用アノードの起動停止模擬での停止時の電位依存性

○松浦一生[1]，北村優[1]，長澤兼作[2]，黒田義之[1]，光島重徳[1,2]
（横浜国立大学大学院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]）

Evaluation method of powder catalyst for oxygen evolution reaction

Issei Matsuura,[1] Yu Kitamura,[1] Kensaku Nagasawa,[2] Yoshiyuki Kuroda,[1]and Shigenori Mitsushima[1,2]
(Green Hydrogen Research Center, Yokohama Nat. univ. [1], IAS Yokohama Nat. Univ[2])

## １．目的

再生可能エネルギーを電源とするアルカリ水電解（AWE）では激しい起動停止や電位負荷変動などの過酷な条件による電極触媒の劣化が懸念されている。太陽光を直接使用する場合、夜間は停止し、逆電流が生じる。小型電解槽を用いた実験にて、逆電流発生時のアノードは表面の酸化物が還元されて、運転条件にも依存して電位が 0.5 V vs. RHE 以下に低下する [1)]。再生可能エネルギーに接続された電解槽の耐久性を評価するためには電解状態（1.8 V vs. RHE 程度）と停止状態（0.5 V vs. RHE 程度）を繰り返し印加することが有効であると考えられる。これまでにアノードの電位変動耐久性を検討するために 1 V $s^{-1}$ の走査速度による高速電位走査試験を実施してきたが、表面の酸化物が残留した条件で次のサイクルに進むため、電流制御と電位制御を組み合わせた起動停止操作を模擬したプロトコルを提案しているが、各種制御パラメーターと劣化の関係は明らかになっていない [2)]。本研究では、一般的な工業用アルカリ水電解用アノードを用いて劣化プロトコルの停止模擬電位の電極性能への影響を検討した。

## ２．実験

作用極には DN851(De Nora Permelec Ltd)、参照極に可逆水素電極(RHE)、対極に Ni コイルを用いて電気化学測定を行った。測定は 7 M KOH 溶液中で 30 °C、$N_2$ 雰囲気下の条件で行った。前処理として電位範囲 0.5–1.5 V において、走査速度 500mV $s^{-1}$ の cyclic voltammetry (CV)を 3000 サイクル行った。その後、初期性能評価として電位範囲 0.5–1.9 V で、走査速度 50 mV $s^{-1}$ の CV，5 mV $s^{-1}$ の slow scan voltammetry (SSV)をそれぞれ 2 サイクル行い、酸素発生能を評価した。また、electrochemical impedance spectroscopy (EIS)測定を電位振幅:10 mV、周波数範囲:$10^{-1}$–$10^{5}$ Hz、バイアス電位: 1.5 V、1.6 V、1.7 V vs. RHE で行った。その後、電解槽の起動・停止を模擬したプロトコルとして以下の操作を行った。電解の模擬として $I_{MAX}$ = 600 mA $cm^{-2}$ での電流制御を用い、電流印加時間は $t_{load}$ = 1 min とした。次に、逆電流を模擬するため、開回路状態から 0.5, 0.3, 0, -0.3 V vs. RHE まで 50 mV $s^{-1}$ での電位走査を行い、$E_{MIN}$ = 0.5, 0.3, 0, -0.3 V vs. RHE にて一定時間保持した。このときの停止時間 ：$t_{stop}$ を 1min とした。これらの操作の組を 1 サイクルとし、これを 2000 サイクル行った。200 サイクル毎に初期性能評価と同じ手順で性能評価を行った。

## ３．結果および考察

Fig.1 に電解停止電位 $E_{MIN}$ を 0.5, 0.3, 0, -0.3 V vs. RHE とした起動停止劣化試験での SSV により得られた 10 mA $cm^{-2}$ におけるアノード電位とサイクル数の関係について示す。$E_{MIN}$ = -0.3 V では初期サイクルから急な電位上昇がみられ、1.75 V まで電位が上昇した。一方、$E_{MIN}$ = 0.5, 0.3, 0 V では、500 サイクル程度まで殆ど劣化が認められず、その後電位上昇して 2000 サイクルまでに 1.67～1.71 V 程度でほぼ一定になった。$E_{MIN}$ = -0.3 V の時のみは 1.3-1.4 V 付近の酸化ピークがサイクルとともに小さくなったことから劣化機構が明確に異なると考えられる。また、800-1200 サイクル間の 400 サイクルにおける 1 サイクルあたりの電位上昇速度 d$E$ / d$n$ はそれぞれ 0.072, 0.22, 0.23 mV $cycle^{-1}$ と $E_{MIN}$ = 0.3, 0 V では同程度で、$E_{MIN}$ = 0.5 V より速かったが分極曲線の特徴に大きな差は見られなかった。したがって、加速試験の条件としては、水素発生の影響の恐れの少ない $E_{MIN}$ =0.3 V 程度が有効と考えられる。

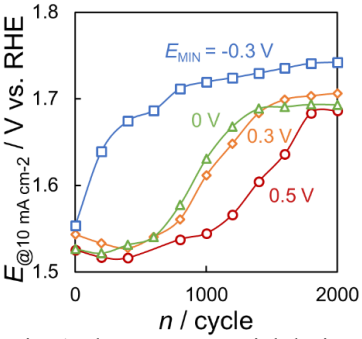



Fig. 1 The OER potential during degradation protocol for DN851 at 10 mA $cm^{-2}$

## 謝辞

本研究は（国研）新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 「水素利用等先導研究開発事業」の支援を受けている。また、アノードはデノラ・ペルメレック株式会社より提供を受けた。関係各位に感謝する。

1) 日野壮貴, 長澤兼作, 黒田義之, 光島重徳, 第 42 回電解技術討論会要旨集, p. 74 (2018).
2) 北村優, 徐揺, 長澤兼作, 黒田義之, 加藤昭博, 錦善則, 辻井文哉, Zaenal Awaludin, 光島重徳, 第 29 回電極材料研究会講演要旨集, p. 5 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D14

## Bubble behavior characterization and current measurement by using RRDE for gas evolving electrochemical reaction

○Bao Yun[1], 長澤兼作[2], 黒田義之[1], 光島重徳[1,2]

Green Hydrogen Research Center, Yokohama National University[1], Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University[2]

**Introduction**

Bubble behavior during water electrolysis plays an important role that it impacts the resistance and the mass transfer thereafter influences the cell performance. This research analyses the current respond during water electrolysis in a RRDE system. Standard deviation and FFT of the current of water electrolysis carry information of the bubble behavior. From the comparison of the ring and the disk electrode, the current which indicates the catalyst activity can be measured that is free from bubble blockage. This method provides a norm for current measurement for gas evolving electrochemical reaction.

**Experimental**

A RRDE was used for the electrochemical evaluation for bubble behavior. The electrode was polished using a 0.5-μm alumina polishing suspension and cleaned in concentrated $H_2SO_4$ (Wako, 96~98%) and deionized water (18.2 MΩ). The electrolyte consisted of a 0.5 M $H_2SO_4$ solution (diluted from concentrated 96~98% sulfuric acid, Wako). A reversible hydrogen electrode (RHE) was introduced into the cell and placed close to the surface of the electrode. The electrochemical measurements were controlled by a Gamry Interface 1000 potentiostat. Electrode rotation was controlled from 100 to 6400 rpm. Linear sweep voltammetry was preformed from 0.2 to –1.5V and 1.5 to 3.5V vs. RHE. Chronoamperometry measurements were performed for 120 s and applied to both electrodes and potentials were as same as the LSV.

**Results and discussion**

Bubble behavior during water electrolysis on the RRDE is related to the electrode rotational speed, the electrode shape. The ring electrode has better bubble removal capability that the ring electrode and, thus, is preferred for current measurements. In Figure 1, the ring electrode delivers higher current than the disk, which can be explained by the elimination of negative effect of bubble blockage. In Figure 2, the compared SD data of the ring and disk electrode suggested that the ring electrode experienced the less bubble negative effects. We found that the bubble detachment size increases with increasing current. For the ring electrode, at rotational speeds higher than 2500 rpm, the bubble size does not change. The optimal conditions for current measurement were determined: the use of a ring electrode at 2500 rpm. The negative effects of the bubbles blocking the electrode and hindering the mass transfer can be minimized.

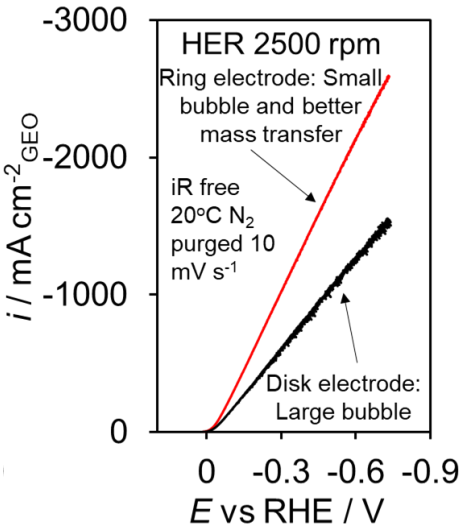



Fig.1 Polarization curves of the HER on ring electrode (red), on disk electrode (black)

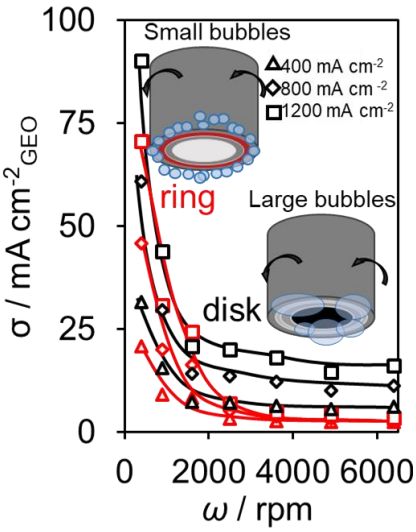



Fig.2 Standard deviation of HER current on ring (red), on disk (black).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

# セッション8（一般講演）

2020年3月19日(木) 14:00 ～ 15:00 A4会場(燃料/電解/電解) (2323)

主催：電解科学技術委員会

## [3D15(一般講演)] アルカリ水電解模擬環境におけるステンレス鋼酸素発生電極の電気化学的安定性

○轟 直人[1]、四之宮 新[1]、和田山 智正[1]（1. 東北大学）

14:00 ～ 14:15

## [3D16(一般講演)] ４セルバイポーラ型アルカリ水電解槽における逆電流測定と解析

○長澤 兼作[1]、日野 壮貴[2]、黒田 義之[2]、加藤 昭博[3]、錦 善則[3]、真鍋 明義[3]、光島 重徳[1,2]（1. 横浜国立大学先端科学高等研究院、2. 横浜国立大学グリーン水素研究センター、3. デノラ・ペルメレック株式会社）

14:15 ～ 14:30

## [3D17(一般講演)] アニオン交換膜水電解装置における電解性能向上の取り組み

○伊藤 博[1]、井ノ口 魁[2]、大橋 真智[1]、染矢 聡[1]、宗像 鉄雄[1,2]、王 瑞祥[3]、石田 政義[3]（1. 産業技術総合研究所、2. 東京大学、3. 筑波大学）

14:30 ～ 14:45

## [3D18(一般講演)] 電解水生成装置の陽極槽2次元数値解析

○兒玉 学[1]、戸瀬 義久[2]、奥村 一彦[2]、平井 秀一郎[1]（1. 東京工業大学、2. 株式会社エナジックインターナショナル）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3D15

## アルカリ水電解模擬環境におけるステンレス鋼酸素発生電極の電気化学的安定性

○轟直人[1]，四之宮新[1]，和田山智正[2]（東北大[1]）

Electrochemical Stability of Stainless-Steel Oxygen Evolution Electrode Under Alkaline Water Electrolysis Environment

Naoto Todoroki,[1] Arata Shinomiya,[1] and Toshimasa Wadayama[1] (Tohoku Univ.[1])

### １．目的

現状のアルカリ水電解(AWE)には Ni やその合金が酸素発生反応(OER)電極として使用されているが、より安価かつ高活性な OER 電極として近年ステンレス鋼が注目されている [1)]。我々は最近、SUS316 鋼に電気化学的酸化処理を施すことで SUS 基板表面に NiFe 水酸化物ナノファイバ構造が自己組織的に成長し、これが高活性な OER 触媒として広く研究されている NiFe 層状水酸化物触媒とほぼ同等の OER 活性を示すことを報告した [2)]。しかしながら、AWE 実用模擬環境におけるステンレス系 OER 電極材料の耐久性を調査した例はほとんどない。そこで本研究では、NiFe 水酸化物ナノファイバ構造を形成した SUS316 鋼電極の実用 AWE 環境での使用を念頭に、電位変動負荷下における電気化学的安定性を調査した。

### ２．実験

市販の SUS316 鋼を試料基板に用いた。エミリー紙、アルミナペーストによる鏡面研磨を行った後、所定の条件 [2)]で SUS316 に電気化学的酸化処理を施し、NiFe 水酸化物ナノファイバ皮膜を形成した($Ni(OH)_2$/SS)。その後、3 電極式電気化学セル中で耐久性試験を行った。電解液には 7 M KOH を用い、電位変動負荷試験として、0.5V-1.8V (vs. RHE)間において掃引速度 1V/s で三角波電位サイクルを 20000 回行い、所定のサイクル数で測定した分極曲線から OER 過電圧の変化を評価した。電極上に生成した皮膜の構造はラマン分光法、収束イオンビーム(FIB)加工後断面の走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察により評価した。

### ３．結果および考察

電位サイクル試験を行い、分極曲線から見積もった 100mA/cm$^2$ での OER 過電圧の推移を Fig.1 に示す。Ni はサイクル数の増加にしたがい急激に過電圧が上昇した一方で、$NiFe(OH)_2$/SS は電位サイクルによる過電圧の変動はほとんどなく安定していた。20000 サイクル後の $NiFe(OH)_2$/SS 試料について各種構造解析を行ったところ、ラマン分光測定の結果から、サイクル後の SS 基板上皮膜中には NiFe 水酸化物および酸化物が存在することが示唆された。サイクル試験前後の皮膜を断面 STEM 観察した結果を Fig.2 に示す。サイクル試験前(a)の $NiFe(OH)_2$/SS は厚さ約 80nm である一方で、試験後(b)の皮膜厚さは約 900nm と 10 倍以上に厚くなっていた。また、SS 基板上に 850 nm 厚さの比較的密な中間層が形成し、その最表面の 50 nm にナノファイバ構造が観察された。更に、STEM-EDS マッピングの結果からナノファイバ層・中間層ともに皮膜中の金属元素は Ni, Fe のみであり、ナノファイバ層中の元素比も電位サイクル前とほぼ同じであった。以上の結果より、$NiFe(OH)_2$/SS がサイクル試験中に活性低下が見られなかったのは、中間層厚みが増大するものの表面上には高活性な $NiFe(OH)_2$ ナノファイバ構造が維持されたためと推察された。

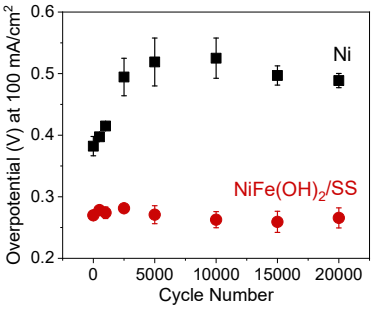



Fig.1 Changes in OER overpotentials during potential cycle durability test.

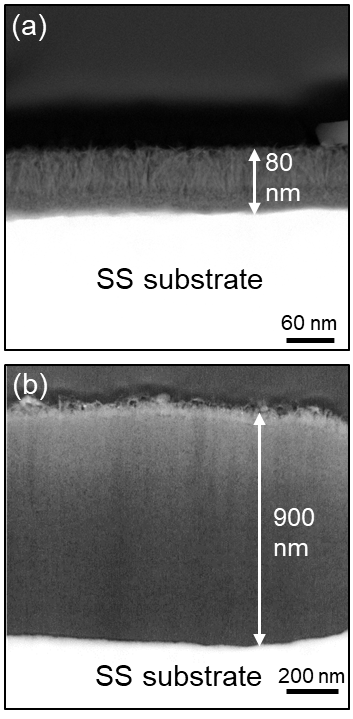



Fig.2 Cross-sectional STEM images of $NiFe(OH)_2$/SS before (a) and after potential cycle durability test (b).

### 参考文献

(1) H. Schäfer and M. Chatenet, *ACS Energy Lett.*, **3**, 574 (2018).
(2) N. Todoroki and T. Wadayama, *ACS Appl. Mater. Int.*, **11**, 44161 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D16

## ４セルバイポーラ型アルカリ水電解槽における逆電流測定と解析

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

Measurement of reverse current and analysis in four cell bipolar type electrolyzer.
Kensaku Nagasawa[1], Soki Hino[2], Yoshiyuki Kuroda[2], Akihiro Kato[3], Yoshinori Nishiki[3], Akiyoshi Manabe[3], Shigenori Mitsushima[1,2]
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama Nat.Univ.[1], Green Hydrogen Research Center, 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、停止が頻繁になる為、起動停止時の電極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の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、3、4 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。また、逆電流時の等価回路と電解後の電極の放電曲線から、逆電流及び電極電位の継時変化の予測を行った。

### ２．理論および実験

Figure 1 に $n$ 枚のバイポーラー板で構成される電解槽の電解後の等価回路を示す。一枚のバイポーラー板上のアノードとカソード間の Ni 電極の価数の差による起電力を $U_k$ 、分岐管及び連通管のマニフォールドの抵抗を $R_1$ 及び $R_2$ とする。$I_k$ を $k$ 番目のバイポーラ板を流れる逆電流とすると、

$$-I_{k-1} + 2I_k - I_{k+1} = R_2/R_1\,(U_k/R_2 - I_k) \quad (1 \leqq k \leqq n)$$

となる。また、端板の $I_0$ 及び $I_{n+1}$ は 0 である。よって、各セルで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。一方、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。この理論を用いて等価回路及び、電解後の電極の放電曲線より、単位時間ごとの電極電位及び逆電流の予測を行った。また、電極面積 27.8 $cm^2$ の 2、3、4 セルスタック電解槽で比較実験により検証した。アノード、カソード、隔膜にはそれぞれ DN851 (De Nora Permelec)、NRG-R (De Nora Permelec)、Zirfon 膜 (Zirfon Perl UTP 500)、電解質に 7 M KOH を用い 600 mA $cm^{-2}$ で 60 min 電解後に、開回路で電極電位と逆電流を測定した。単セルで 600 mA $cm^{-2}$ で 60 min 電解後に- 5 mA $cm^{-2}$ で放電を行い、電極電位を測定することで放電曲線を取得した。

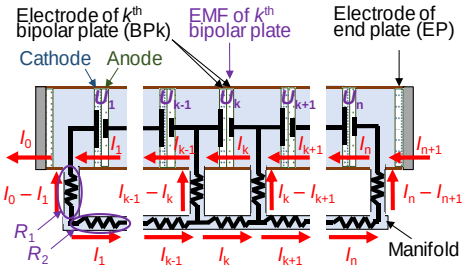



Fig.1 A schematic drawing of a water electrolyzer with an equivalent circuit of a bipolar electrolyzer with current flow after electrolysis.

### ３．結果および考察

Figure 2 に 2、3、4 セルスタックで計測及び計算した逆電流と電極電位の経時変化を示す。全てのバイポーラ板上のアノード電位の約 1.2 V で電位が保持され、その後に急激に電位が低下した。セルスタック数が多くセルスタックの中央ほど、電位が保持される時間は短く、初期の逆電流は大きくなった。これらの挙動は実測と計算でほぼ同じであったことから、継時変化の予測は妥当であると考えられる。セル数が多く中央に近いほど、逆電流が大きくなることから、電解停止時間は短いが電位変動が大きくなり、電極劣化が激しくなる要因になると考えられる。

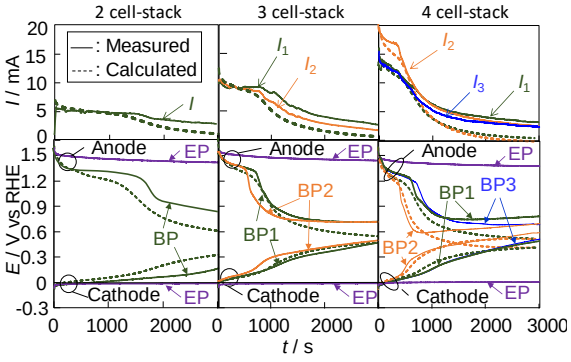



Fig. 2 The time dependence of the electrode potentials and the reverse current of 2, 3, 4 cell-stacks.

### 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「水素利用等先導研究開発事業／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。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D17

## アニオン交換膜水電解装置における電解性能向上の取り組み

○伊藤 博[1]、井ノ口 魁[2]、大橋 真智[1]、染矢 聡[1]、宗像 鉄雄[1,2]、王 瑞祥[3]、石田 政義[3]
（1. 産業技術総合研究所、2. 東京大学、3. 筑波大学）

Performance Improvements of Anion Exchange Membrane Electrolyzer

Hiroshi Ito,[1] Kai Inoguchi,[2] Masato Ohashi,[1] Satoshi Someya,[1] Tetsuo Munakata,[2] Ruixiang Wang,[3] Masayoshi Ishida[3]
(AIST,[1] Univ. of Tokyo.,[2] Univ. of Tsukuba.,[3])

### １．背景・目的

再生可能エネルギー由来の余剰電力を水素に転換して貯蔵・利用する“Power to Gas”システムの構築が期待される．Power to Gas において，製造される水素コストは水電解装置の装置コストと電解効率に大きく依存することから，低装置コストかつ高性能水電解装置の実現が期待される．我々はそのような要求を満たす水電解装置として，アニオン交換膜(AEM)を用いた水電解装置が有望であると考え，研究開発に取り組んでいる．AEM 水電解装置は，セル内動作環境がアルカリ性であるため，給集電体(多孔質移動層：PTL)や複極板などのセル構成部材にチタン以外の汎用材料を使用でき，装置コストの大幅な低減が期待できる．またその電解性能はまだプロトン交換膜(PEM)水電解セルに及ばないものの，類似の電極－電解質膜接合体を用いることから，電流密度範囲や負荷追従性の点で PEM 水電解と同等の性能を発揮できる可能性がある．本研究においては，AEM 水電解装置について，アノード電解液濃度が電解性能に及ぼす影響を詳細に検証し，電解性能の向上を目指した．

### ２．実験

本研究で使用した AEM 水電解セルの膜－電極接合体(MEA)は，AEM(A-201，トクヤマ)，触媒層，PTL によって構成されている．カソード触媒層は電解質膜上に直接塗布し，アノード触媒層は PTL 表面に触媒を塗工したものとした．電極面積 5×5cm$^2$ であり，カソードは，触媒に Pt/C，PTL にカーボンペーパーを用い，アノードは，触媒に $CuCoO_x$，PTL に Ni foam を使用した．

電解実験では，アノードに $K_2CO_3$ 水溶液を供給し，直流電流を印加した．この時 $K_2CO_3$ 溶液濃度は 10wt.%を標準とし，5-30wt.%の範囲で変化させ濃度の影響を調べた．セル温度は 50℃を標準温度に設定し，合わせて 40，60℃での実験も行った．

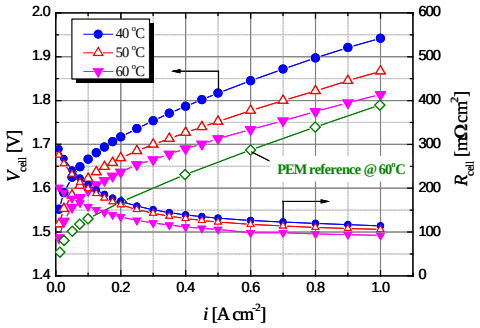



Fig.1 Comparison of *i-V* characteristics between AEM and PEM electrolysis.

### ３．結果および考察

我々は AEM 水電解装置の開発にあたり，水電解システム全体のコストダウンを図るべく，セル部材や補機配管系材料としてステンレスなどの汎用金属を使用可能とすることを目指している．これら部材の腐食を抑えるため，現状アノードに供給する電解液を弱アルカリ溶液に限定しているが，以前の研究において，pH12 前後では，KOH よりも $K_2CO_3$ 溶液を用いた場合に，電解性能が著しく向上することを見出した(1)．10wt%-$K_2CO_3$ 溶液(pH≈11.8)を用いた AEM 水電解セルの電流－電圧特性（40，50，60℃）を Fig.1 に示す．セル温度 60℃で同温度の PEM 水電解性能と比較すると，高電流密度域では両者の差はかなり小さくなることが分かる．さらなる電解性能向上を図るため，それよりも高濃度範囲まで含めた溶液について電解性能を検証したところ，5-20 wt.%溶液を用いた場合には電解性能に大きな違いが見られず，30wt.%まで濃度を上げると，むしろ性能が劣化することが確認できた．

(1) H. Ito, K. Kawaguchi, et al., *Int. J. Hydrog. Energy* **43**, 17030 (2018)

### 謝辞

本研究の一部は，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)の支援のもと実施されました．また，株式会社トクヤマにご支援いただきました．関係各位に感謝申し上げます．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3D18

## 電解水生成装置の陽極槽 2 次元数値解析

○兒玉　学[1]，戸瀬 義久[1]，奥村 一彦[2]，平井 秀一郎[1]（東工大[1]，Enagic[2]）

Two-dimensional Numerical Simulation of Anode Cell of Water Electrolyzer
Manabu Kodama,[1] Yoshihisa Tose,[2] Kazuhiko Okumura,[2] and Shuichiro Hirai[1] (Tokyo-tech,[1] Enagic[2])

### １．目的

電解水生成装置は水道水と電力により酸性水溶液ならびに塩基性水溶液を生成する装置であり，既に食品ならびに医療分野にて多く導入されている．本来電解水生成装置は消費するのは水道水と電力のみであるが，電極には寿命が存在し，それが製品寿命に大きく影響する．また，電解水生成装置は家庭用の一般的な装置で 2L ペットボトル数本分程度の大きさがあり，設置に当たって求められる空間が大きい．そこで電解水生成装置の長寿命動作と小型化を目指した取り組みが行われているが，それを実現する上では装置内現象を踏まえた設計改良が必要となる．しかしながら，装置内現象の空間的不均一や詳細な pH の増減過程は明らかになっていない．これは電解層内には水道水の流れ(流体力学)がありながら，電極で電気化学反応(電気化学)が発生しており，さらに電極間で電界によるイオン輸送(電磁気学)が行われる，流体力学-電気化学-電磁気が連成した複雑系であり，実験においては計測できるパラメータに制約があること，数値解析には専用のモデル構築が必要なことから，現象を限定せざるを得ないからである．本研究では流体力学-電気化学-電磁気学の全ての現象を直接取り扱うモデル構築を行い，それを用いて非定常 2 次元数値解析を実施し，電解水生成装置内部現象の解明を行った．

### ２．数値解析手法

流体解析には質量保存則とナビエストークス方程式を基礎方程式とし,MAC 法にて流場を解いた.電気化学解析にはNernstーPlanck 式と Butler-Volmer 式を支配方程式に,電磁気解析には Maxwell 方程式を支配方程式として有限体積法で離散化し SOR 法で解いた．以上より 2 化学反応-2 電気化学反応-9 化学種を対象に解析した．各方程式は完全連成させ，時間積分はオイラー陽解法にて行った．解析結果は計算物理時間 30 秒経過後の十分に定常に至った時点で評価した．図 1 に解析領域を示す．特に電極損耗が顕著な陽極槽を解析対象とし，流入する水道水は代表的な日本の水道水の組成とした.X 方向(電極間距離方向)に不等間隔に 300 点,Y 方向(流れ方向)に等間隔に 100 点の計 30,000 点を配置し，各点について解析を実施した．

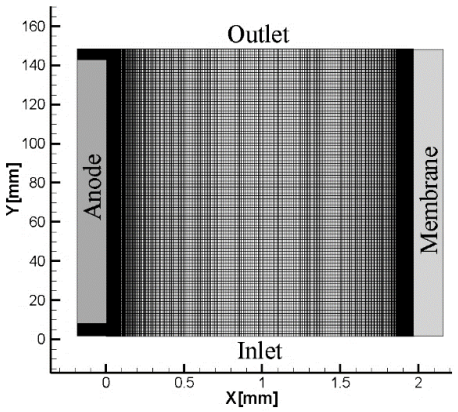


Fig.1 Numerical region.

### ３．結果および考察

解析の結果得られた陽極槽吐出水の各種イオンの組成，pH，電極間電流ならびに電圧は実験結果と概ね一致した．このことから 2 化学反応-2 電気化学反応-9 化学種を対象とした本解析結果は概ね妥当な結果と考えられる．図 2 にアノード上の電流密度分布を示す．下流側と比較して上流側で電流密度が高く，実機に於ける上流側に於ける顕著な電極損耗に対応する．この上流に於ける高い電流密度は低導電率の境界層が下流に向かうに従い重炭酸イオンの水素イオンとの中和に起因して発展し，厚くなることで，下流側に比較して上流側に多く電流が流れることに起因することが明らかとなった．

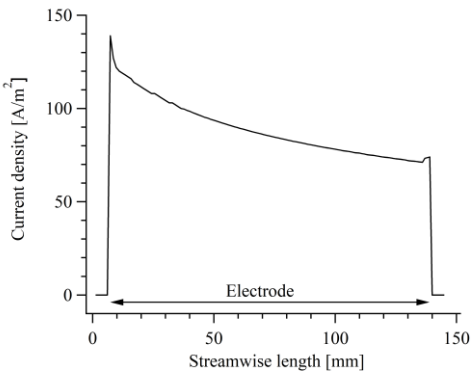


Fig.2 Current density distribution on anode.

(1)田中喜典，機能水研究，12 (2017), pp.29-34.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1.溶液化学の新しい展開

# 【溶液化学の新しい展開】

## セッション1（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 10:30 ～ 11:15 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

主催：溶液化学懇談会

[3E01(学生講演)] 濃厚リチウム塩／プロピレンカーボネート溶液中における溶媒和構造とリチウムイオン輸率の関係

○岸田 夏輝[1]、多々良 涼一[1]、張 旌君[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学大学院）

10:30 ～ 10:45

[3E02(一般講演)] 高濃度電解液のイオン輸送におけるカチオン種依存性の理論的解析

○牛木 亮太[1]、竹中 規雄[1,2]、周 建斌[3]、中井 浩巳[2,3,4]、山田 淳夫[1,2] （1. 東大院工、2. 京大ESICB、3. 早大理工総研、4. 早大先進理工）

10:45 ～ 11:00

[3E03(一般講演)] 軟 X線発光分光と第一原理計算を用いた水系電解液における濃度依存性の解析

○島田 頌[1]、竹中 規雄[1]、渡部 絵里子[1]、崔 藝涛[3]、原田 慈久[3,4]、館山 佳尚[2,5]、大久保 將史[1,2]、山田 淳夫[1,2] （1. 東大院工、2. 京大ESICB、3. 東大物性研、4. 東大放射光機構、5. 物材機構）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

# 3E01

# 濃厚リチウム塩／プロピレンカーボネート溶液中における溶媒和構造とリチウムイオン輸率の関係

○岸田 夏輝[1], 多々良 涼一[1], 張 旌君[1], 宇賀田 洋介[1], 上野 和英[1], 獨古 薫[1], 渡邉 正義[1]
(1.横浜国立大学大学院)

Relationship between solvation structure and $Li^+$ ion transference number of highly concentrated Li salt/propylene carbonate electrolytes

Natsuki Kishida,[1] Ryoichi Tatara,[1] Jingjun Zhang, [1] Yousuke Ugata, [1] Kazuhide Ueno, [1] Kaoru Dokko[1] and Masayoshi Watanabe[1] (Yokohama national Univ.[1])

## １．目的

リチウム塩濃厚電解液は，従来の電解液(Li 塩濃度 : ~1M)と比較して良好な熱安定性や電位窓が広いことなどが報告されており、次世代型リチウム二次電池用電解液として注目を集めている。[1] しかし、リチウム塩濃厚電解液は、従来の電解液に比べて粘度が高くイオン伝導率が低いため、イオン輸送の観点では不利であるとされてきた。当研究室では、高いリチウムイオン輸率を示す濃厚電解液が、従来の電解液と比較して、大きな拡散限界電流を示すことを報告している。[2] 本研究では、プロピレンカーボネート(PC)を溶媒として Li 塩濃厚電解液を調製し、リチウム塩濃度やアニオン種が溶媒和構造やリチウムイオン輸率に及ぼす影響を検討した。その結果、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (Li[OTf])/PC ([OTf] = $[OSO_2CF_3]$)の濃厚電解液が極めて高いリチウムイオン輸率を示すことを見出したので報告する。

## ２．実験

PC と様々なリチウム塩(Li[TFSA] ([TFSA] = $[N(SO_2CF_3)_2]$), Li[FSA] ([FSA] = $[N(SO_2F)_2]$), $LiBF_4$, $LiClO_4$, Li[OTf])を混合し電解液を調製した。これらの電解液を用いて Li/Li 対称セルを作製して直流分極測定と交流インピーダンス測定を行い、電解液中におけるリチウムイオン輸率を決定した。

## ３．結果および考察

**Fig. 1** に Li[OTf]/PC 溶液のリチウムイオン輸率($t_{Li}$)を電解液中の Li[OTf]のモル分率に対してプロットした結果を示す。Li[OTf]濃度の上昇に伴いリチウムイオン輸率は増加し、Li[OTf]/PC = 1/2.5 の組成で $t_{Li}$ =0.9 となった。**Table1** に様々な Li 塩/PC 濃厚電解液中の $t_{Li}$ を比較した結果を示すが、Li[OTf]/PC では、他の濃厚電解液と比較して $t_{Li}$ が極めて高い。電解液中の $Li^+$の配位数は一般に 4~5 であるが、**Table1** に示した電解液組成では、$Li^+$と PC のモル比はいずれも $[Li^+]/[PC] \geq 1/3$ である。これらの電解液中では、$Li^+$に全ての PC 分子が $Li^+$に配位したとしても $Li^+$の配位数を満たすことはできない。Raman 分光測定の結果から、各電解液中の $Li^+$イオンに配位した bound PC と配位していない free PC の割合を算出した結果を **Table 1** に示す。アニオンのルイス塩基性の強さは、$[TFSA]^-$ ~ $[FSA]^-$ < $ClO_4^-$< $BF_4^-$ < $[OTf]^-$の順となるが、ルイス塩基性が最も強い$[OTf]^-$で free PC の割合が最も高くなることがわかった。濃厚電解液中では、アニオンと $Li^+$が会合して接触イオン対やイオン凝集体を形成するが、アニオンのルイス塩基性が強くなるにしたがって $Li^+$イオンと会合しているアニオンの割合が高くなる。その結果、アニオンのルイス塩基性が強くなると、1 つの $Li^+$イオンに配位する PC 分子数が少なくなり、free PC の割合が高くなったと考えられる。以上の結果から、濃厚電解液中における $Li^+$とアニオンの会合状態や、$Li^+$の配位子（PC およびアニオン）の交換がリチウムイオン輸送過程に大きな影響を及ぼすと考えられ、今後さらなる検討を行う予定である。

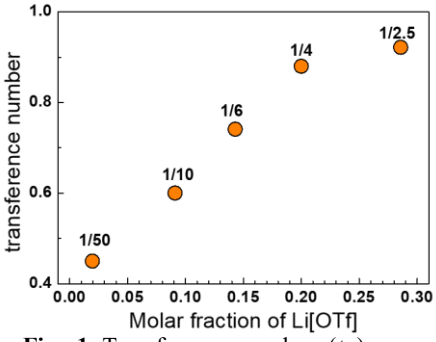



**Fig. 1** Transference number ($t_{Li}$) as a function of mole fraction of Li[OTf] in Li[OTf]/PC mixtures.

**Table 1.** Transference number ($t_{Li}$) and free PC ratio in various Li salt/PC electrolytes.

| Li salt | Li[TFSA] | Li[FSA] | $LiClO_4$ | $LiBF_4$ | Li[OTf] |
|---|---|---|---|---|---|
| $[Li^+]/[PC]$ ratio | 1/2 | 1/2 | 1/2.5 | 1/2 | 1/3 |
| $t_{Li}$ | 0.52 | 0.46 | 0.6 | 0.43 | ~ 0.90 |
| Free PC (%) | 5.7 | 6.5 | 7.9 | 32.5 | 60. |

## 4. 参考文献

1. Yamada, Y. & Yamada, A. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2406–A2423 (2015).
2. Dokko, K. *et al. J. Phys. Chem. B* **122**, 10736–10745 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3E02

## 高濃度電解液のイオン輸送におけるカチオン種依存性の理論的解析

○牛木亮太[1]，竹中規雄[1]，周建斌[2]，中井浩巳[2,3,4]，山田淳夫[1,4]
（東大院工[1]，早大理工総研[2]，早大先進理工[3]，京大 ECISB[4]）

Theoretical analysis of the effect of cation species on carrier-ion transport mechanisms in concentrated electrolytes
Ryota Ushiki,[1] Norio Takenaka,[1] Chien-Pin Chou,[2] Hiromi Nakai,[2,3,4] Atsuo Yamada[1,4]
(Univ. Tokyo,[1] WISE,[2] Waseda Univ.,[3] Kyoto Univ.[4])

### １．目的

電解液中の塩濃度を極限まで高めた高濃度電解液は、酸化還元耐性などに優れた新規電解液として注目を集めている。高濃度電解液中ではほとんどすべての溶媒分子がイオンに配位した特殊な溶液構造を取ることから、通常の希薄な電解液において見られるカチオンが溶媒和構造を保ったまま泳動する Vehicular 型のイオン輸送は困難となり、連鎖的な配位子の交換を介して行われる Ligand-Exchange 型の輸送が支配的となると考えられている[1,2]。こうした化学反応を伴う分子レベルの輸送現象を調査するには、量子化学に基づいた理論的解析が有効である[3]。本研究では代表的な有機系高濃度電解液として *A*FSA/DME（*A* = Li, Na, K）系電解液を対象とし、分割統治密度汎関数強束縛分子動力学（DC-DFTB-MD）法[4,5]を用いた大規模量子 MD シミュレーションにより、イオン輸送に対する Ligand-Exchange 型輸送の寄与とそのカチオン種依存性を調査した。

### ２．計算

*A*FSA/DME（*A* = Li, Na, K）電解液系を対象とした。塩濃度を 4.8 mol%, 20 mol%, 40 mol%とし、これらの電解液系の密度は実験値に基づいて設定し、それぞれ約 3500 原子からなるユニットセルを用いた。第一原理計算結果に基づいて改良した DFTB/3OB-D3 パラメータを使用し、*NVT* アンサンブル（*T* = 298.15 K）の下で、独立した異なる 4 種の初期構造に対し、10 ps の平衡化後 50 ps の MD シミュレーションを実施し、解析を行った。

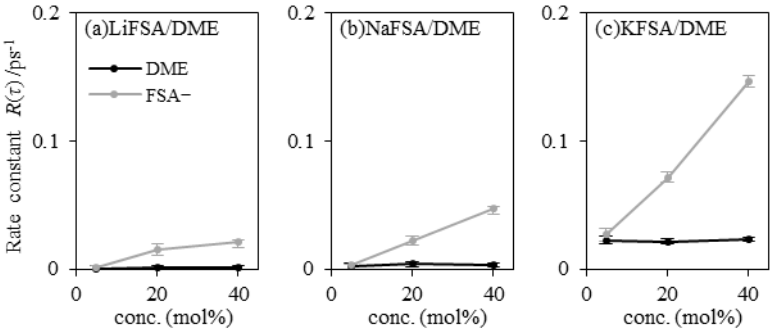



**Fig. 1** Rate constants of ligand-exchange reactions in *A*FSA/DME with different salt concentration

### ３．結果および考察

カチオンに対する配位子（DME および $FSA^-$）の着脱を化学反応と見た場合のそれぞれの反応速度を Fig. 1 に示す。濃度が高くなるにつれて配位子交換頻度が増加すると共に、FSA アニオンとの着脱が支配的であることが判った。従って、Ligand-Exchange 型輸送は主にアニオンを介して行われると考えられる。本シミュレーションから得られたアニオンに対する配位子交換を介した Na イオンの輸送経路の典型例を Fig. 2 で示す。キャリアイオンの配位・脱配位プロセスにより正味のキャリア移動量が増え、イオン伝導に寄与していると考えられる。本発表では更に、イオンの自己拡散係数と配位・脱配位イベント数を比較し、高濃度電解液のイオン輸送における Vehicular 機構と Ligand-Exchange 機構の寄与の違いを詳細に議論する予定である。

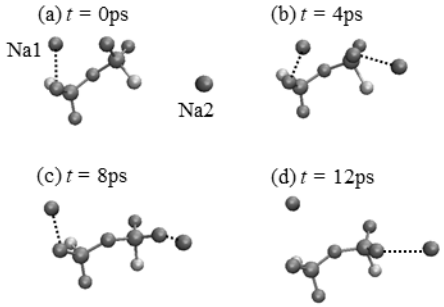



**Fig. 2** A typical example of ion transport mechanism via FSA anion

(1) Y. Yamada and A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2406 (2015).
(2) Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe and A. Yamada, *Nat. Energy* **4**, 269 (2019).
(3) M. Okoshi, C.-P. Chou and H. Nakai, *J. Phys. Chem. B* **122**, 2600 (2018).
(4) H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **37**, 1983 (2016).
(5) Y. Nishimura and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **40**, 1538 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3E03

## 軟 X 線発光分光と第一原理計算を用いた水系電解液における濃度依存性の解析

○島田頌 [1]，竹中規雄 [1]，渡部絵里子 [1]，崔藝涛 [3]，原田慈久 [3,4]，館山佳尚 [2,5]，大久保將史,[1,2]，山田淳夫 [1,2]
（東大院工 [1]，京大 ESICB[2]，東大物性研 [3]，東大放射光機構 [4]，物材機構 [5]）

Analyses of concentration dependent electronic states of aqueous electrolyte using soft X-ray emission spectroscopy and first principles calculations

Tatau Shimada,[1] Norio Takenaka,[1] Eriko Watanabe,[1] Yi-Tao Cui,[3] Yoshihisa Harada,[3,4] Yoshitaka Tateyama,[2,5] Masashi Okubo,[1,2] and Atsuo Yamada [1,2] (Univ. Tokyo,[1] Kyoto Univ.,[2] ISSP,[3] SRRO,[4] NIMS.[5])

### １．目的

可燃性の有機溶媒を不燃性の水に置換した水系電解液は、安全性の確保やコスト削減の観点から注目されている。特に水溶液に電解質を多量に溶解させた高濃度水系電解液（water-in-salt、hydrate melt）は電気化学的安定性やイオン伝導性に優れており、二次電池への応用が期待される。しかしながら、そのような良好な物性が発現する起源の全容は明らかにされていない。本研究では、水系電解液の電子状態の塩濃度依存性を、軟 X 線発光分光および第一原理分子動力学（MD）計算により解析した。

### ２．実験

濃度の異なる LiTFSI 水溶液（1 M、2 M、3 M、4 M、5 M）を測定対象とし、水の電子状態を酸素 1s 軟 X 線発光分光により取得した。測定は、大気圧下で測定可能な液体フローセルを用いて SPring-8 BL07LSU 軟 X 線発光ステーション [1] で実施した。励起エネルギーは非共鳴条件である 550 eV とし、室温下で測定を行った。第一原理 MD 計算には Car-Parrinello 法を用いた。計算対象は LiTFSI 水溶液（1 M、2 M、3 M、4 M、5.2 M）とし、密度の実験値と合致するように分子数を調整したモデル系を用いた。時間ステップは 4 a.u.（≈0.1 fs）とし、NVT アンサンブルで平衡化後、10 ps のトラジェクトリを解析に用いた。

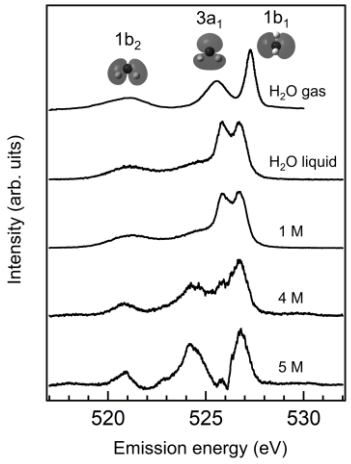



Fig. 1. X-ray emission spectra of $H_2O$ in 1 M, 4 M and 5 M LiTFSI/$H_2O$.

### ３．結果および考察

Fig. 1 に 1 M、4 M、5 M の LiTFSI 水溶液中の水の発光スペクトルを示す。気体水分子の発光スペクトルのピークは水分子の占有軌道 $1b_2$、$3a_1$、$1b_1$ を反映する。液体の水では水分子同士の水素結合により空間的な重なりが大きく $3a_1$ 軌道同士は混成を起こしているが [2]、低濃度では様々な強さの水素結合が存在するため $3a_1$ のピークはブロード化する。一方、高濃度化した溶液のスペクトル形状は、気体水分子のスペクトルと同様に局在化する傾向を示した。とりわけ、4 M 以上と超高濃度化することで出現したシャープな $3a_1$ ピークの出現は、高濃度系に特有の水分子の局所環境に由来すると考えられる。

次に、Fig. 2 に 1 M、4 M、5.2 M の LiTFSI 水溶液中の水分子の射影状態密度およびその $Li^+$へ配位する成分（$Li^+$-coord.）、未配位の成分（no-coord.）をそれぞれ示す。$Li^+$へ配位することにより、水分子の状態密度の分布ピークは低エネルギー側へシフトすると共に、$3a_1$ の分布は局在化した。すなわち、高濃度化によって $Li^+$へ配位する水分子の割合が増加することが、シャープな $3a_1$ のピークが出現した起源である。4 M 以上の領域では、$Li^+$に配位した水分子の割合が急激に増加することにより、その電子状態も大きく変調され局在化すると考えられる。

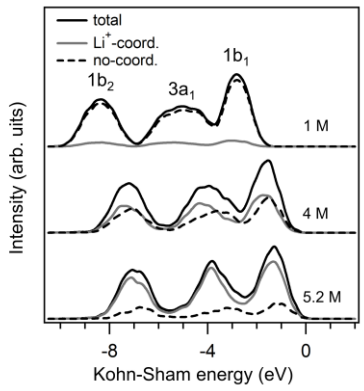



Fig. 2. Projected density of states of water molecules, and its decomposition into those which coordinate to $Li^+$ ($Li^+$-coord.) and not coordinate to $Li^+$ (no-coord.) in 1 to 5.2 M LiTFSI/$H_2O$.

(1) Y. Harada *et al*., *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 013116 (2012).
(2) D. Nordlund *et al*., *Chem. Phys. Lett.* **460**, 86 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1.溶液化学の新しい展開

# セッション2（一般講演）

2020年3月19日(木) 13:00 ～ 14:00 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

主催：溶液化学懇談会

## [3E04(一般講演)] 正極不溶型リチウムー硫黄電池の正極/電解液界面近傍の異常なイオン分布：電解液依存性

○梅林 泰宏[1]、荒井 奈々[1]、渡辺 日香里[1]、弓削 眞子[1]、都築 誠二[2]、上野 和英[3]、渡邉 正義[3]、獨古 薫[3] （1. 新潟大学、2. 産業技術総合研究所、3. 横浜子国立大学）

13:00 ～ 13:15

## [3E05(一般講演)] Raman分光相補的最小自乗解析によるスルホラン溶媒和溶融リチウム塩のスペシエーション分析

○弓削 眞子[1]、荒井 奈々[1]、渡辺 日香里[1]、都築 誠二[2]、上野 和英[3]、渡邉 正義[3]、獨古 薫[3]、亀田 恭男[4]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学、2. 産総研、3. 横浜国立大学、4. 山形大学）

13:15 ～ 13:30

## [3E06(一般講演)] 中性子回折による濃厚アルコール溶液中における $Li^+$の溶媒和構造

○亀田 恭男[1]、天羽 優子[1]、臼杵 毅[1]、梅林 泰宏[2]、池田 一貴[3]、大友 季哉[3] （1. 山形大学、2. 新潟大学、3. 高エネルギー加速器研究機構）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

# 3E04

## 正極不溶型リチウムー硫黄電池の正極/電解液界面近傍の異常なイオン分布：電解液依存性

○梅林 泰宏[1]，荒井 奈々[1]，渡辺 日香里[1]，弓削 眞子[1]，都築 誠二[2]，上野 和英[3]，渡邉 正義[3]，獨古 薫[3]
（新潟大院自然[1]，産総研[2]，横浜国大院工[3]）

○Yasuhiko Umebayashi[1], Nana Arai[1], Hikari Watanabe[1], Mako Yuge[1], Seiji Tsuzuki[2], Kazuhide Ueno[3], Masayoshi Watanabe[3], Kaoru Dokko[3] (Niigata Univ.[1], AIST[2], Yokohama National Univ.[3])

### １．目的

リチウム-硫黄 (Li-S) 電池は、現行リチウムイオン電池に比べ数倍以上の高い理論容量を持つものの、正極活物質である硫黄の放電還元種ポリスルフィドが電解液に溶解し、負極で自己放電する課題があり実用化に至っていない。ポリスルフィドの溶解性および放電反応は電解液に強く依存し、反応経路が未だ不明である。オリゴエーテルであるグライムからなる溶媒和イオン液体 (SIL)[1] やスルホランを溶媒とする超濃厚リチウム塩溶液[2] はポリスルフィド溶解性に乏しく、これらを用いる正極不溶型 Li-S 電池が提案された。最近、われわれは、反応経路解明のため正極不溶型 Li-S 電池のオペランド顕微 Raman 分光測定を行った。オペランド顕微 Raman 測定により硫黄 $S_8$ やポリスルフィドの Raman バンドが観測されただけでなく、正極/電解液界面近傍の異常なイオン分布を見出した。本発表では、この電解液依存性について報告する。

### ２．実験

正極は、ケッチェンブラックと硫黄を水性バインダーで結着させ、アルミニウム箔集電体に塗布して得た。負極に金属リチウム箔、セパレータに GA-50 ガラス濾紙を用いた。LiTFSA ($Li(CF_3SO_2)_2N$; TFSA：ビス-(トリフルオロメタンスルホニル)アミド)); SL (テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド) =1 : 2 を HFE (1,1,2,2-テトラフルオロエチル 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル)で 3 倍希釈した溶液を電解液として用いた。Li-G*n* 系 SIL は LiTFSA とテトラグライム (G4 : $CH_3O$-$(CH_2CH_2O)_4$-$CH_3$) および HFE をモル比 1:1:4 で混合して電解液とした。CR-2032 コインセルには上から負極、セパレータ、正極の順に配置し、負極とセパレータに光透過用に直径 3 mm の穴を開けた。オペランド顕微 Raman 用電池ホルダーはミックラボ製カシメレスコイン電池ホルダーを改良して、材質をポリフェニレンサルファイド樹脂製とし、厚さ 0.5 mm の石英窓を取り付け、CR-2032 コインを組み込み使用した。顕微 Raman 測定は JASCO NRS-4500 を用い、充放電試験は EC FRONTIER CO.,Ltd. ECAD-1000 を用い 1/20C レート、室温下で行った。Raman スペクトルは 50 分毎に測定し、得られた全スペクトルはベースライン補正後、SL 系では SL 由来の 963 $cm^{-1}$、G4 系では HFE 由来の 1130 $cm^{-1}$ の Raman バンドを用いて規格化した。

### ３．結果および考察

SL 系および G4 系電解液を用いた Li-S 電池いずれも、第 1 と第 2 サイクルの放電曲線に第 1 および第 2 プラトーが現れ、Li-S 電池に典型的な放電曲線であった。得られた Raman スペクトルには、TFSA 由来の Raman バンドが 743 $cm^{-1}$ に現れ、放電が進むにつれて低波数シフトしながら溶媒に対する相対強度が減少した。これは、放電に伴い正極電位が低下し、電気二重層中の TFSA が会合体 (AGG) から遊離 TFSA へ変化しながら濃度低下することを示唆している。言い換えると、AGG から遊離 TFSA への変化は、放電に伴い正極/電解液界面近傍の $Li^+$ 濃度が減少することを示唆する。定電流間欠滴定法およびオペランドインピーダンス法によれば、放電に伴う過電圧の増加は、正極における電荷移動抵抗に帰属される。つまり、正極/電解液界面近傍における $Li^+$ 輸送が放電時の大きな過電圧に寄与する。これは、G4 系に比べ SL 系で放電過電圧が小さくレート特性に優れることと一致し、バルクイオン伝導率から予想されるより SL 系の限界電流が大きいことから示唆される電極/電解液界面での特異的 $Li^+$ 輸送を支持する。

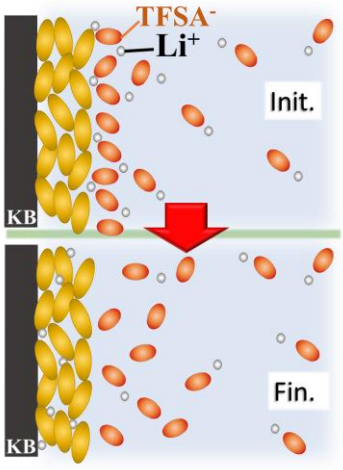



Figure 1 Illustration of $Li^+$ concentration decrease at the electrode/electrolyte interface with the Li-S battery discharge

(1) Tachikawa, N. et al., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8157-8159.
(2) Dokko, K. et al., *J. Phys. Chem. B*, **2018**, *122*, 10736-10745.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3E06

## Raman 分光相補的最小自乗解析によるスルホラン溶媒和溶融リチウム塩のスペシエーション分析

○弓削 眞子[1], 荒井 奈々[1], 渡辺日香里[1], 都築 誠二[2], 上野 和英[3], 渡邉 正義[3], 獨古 薫[3], 亀田 恭男[4], 梅林 泰宏[1]
（新潟大院自然[1], 産総研[2], 横浜国大院工[3], 山形大理[4]）

○Mako Yuge[1], Nana Arai[1], Hikari Watanabe[1], Seiji Tsuzuki[2], Kazuhide Ueno[3], Masayoshi Watanabe[3], Kaoru Dokko[3], Yasuo Kameda[4], Yasuhiko Umebayashi[1]
(Niigata Univ.[1], AIST[2], Yokohama National Univ.[3], Yamagata Univ.[4])

### １．目的

リチウム－硫黄 (Li–S) 電池は従来に比べ 10 倍以上高い理論容量を持ち、次世代 Li 二次電池として期待されている[1]。実用化の最大の課題は、放電で生じる正極活物質(硫黄)の還元種ポリスルフィド $Li_2S_n$ ($n$ = 1, 2, 4, 6 and 8) の電解液溶解による劣化である。獨古らは、スルホラン(SL：テトラヒドロチオフェン 1,1-ジオキシド)系電解液を用いると良好なサイクル特性し示すと報告した。加えて、非常に濃厚な Li 塩濃度で $Li^+$が SL より速く拡散することを見出し、$Li^+$ホッピング伝導機構を提案した[2]。$Li^+$ホッピング伝導機構の解明には、溶液中の $Li^+$ 溶媒和、接触イオン対 (CIP) や会合体 (AGG) などの化学種状態および局所構造を明らかにすることが有用である。本研究は、Raman 分光および $^{6/7}$Li 同位体置換中性子全散乱により SL 系溶媒和溶融リチウム塩中の $Li^+$のスペシエーション分析および局所構造解析を行った。

### ２．実験

Coherent Inova 70C $Ar^+$ レーザー (514.5 nm) と JASCO RMP-510 を用いて 、レーザー出力 300 mW、光学的分解能 2.7 $cm^{-1}$ の測定条件下でリチウム塩 ($LiBF_4$ および $Li(CF_3SO_2)_2N$) : SL = 1 : $x$ ($x$ = 2 – 105) の Raman 測定を行った。DFT 計算は、 B3LYP/6-311+G(d, p)の理論レベルで行った。

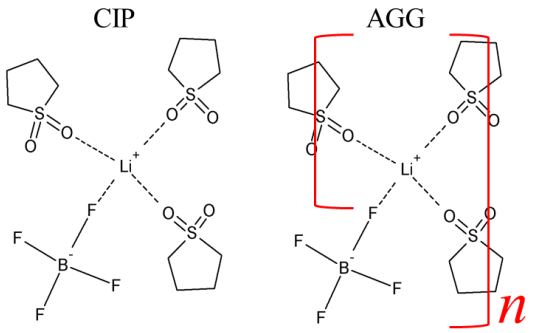


Figure1. Average structures of the CIP and AGG estimated from CLSA and Neutron scattering experiment.

### ３．結果および考察

$LiBF_4$ SL = 1 : $x$ ($x$ = 20 – 105) の希薄溶液で 764 $cm^{-1}$ 付近に現れる $BF_4^-$の全対称伸縮振動 Raman バンドは、単一 *pseudo*-Voigt 関数で再現でき、$Li^+$はこの濃度領域では $BF_4^-$と CIP を生じない。SL 由来の 568 $cm^{-1}$ 付近の Raman バンドは、この濃度領域で 570 $cm^{-1}$ 付近に等散乱点を与え、$LiBF_4$ 濃度増加に伴い等散乱点の低波数側で強度が減少、高波数側で増加し、遊離 SL (unbound: ub) および $Li^+$に溶媒和した SL (bound: b)の 2 状態であることが示唆された。DFT 計算によれば、気相中における溶媒和数 4 と 5 の $Li^+$–SL 結合エネルギーの差は約 17 kJ $mol^{-1}$ とわずかであり、溶液中の脱溶媒和によるエントロピー増加を考慮すると、溶液中では 4 配位構造が安定であることが示唆された。一方、波数 $\nu$ $cm^{-1}$ における Raman 強度 $I(\nu)$ は、ub および b の Raman 散乱因子 $J_{ub}(\nu)$ および $J_b(\nu)$ を用いて $I(\nu)/C_{SL} = J_{ub}(\nu) + \{J_b(\nu) – J_{ub}(\nu)\}\cdot n\cdot (C_{Li}/C_{SL})$ と表される。すなわち、$n$ を既知とすれば、$I(\nu)/C_{SL}$ vs. $C_{Li}/C_{SL}$ プロットの切片から $J_{ub}(\nu)$、傾きから $J_b(\nu)$ を決定できる。DFT 計算の結果より $n$ = 4 として 550 – 600 $cm^{-1}$ の範囲について $J_b(\nu)$を求めると、$J_b(\nu)$ は非対称ピークであり、*pseudo*-Voigt 関数の重ね合わせで近似した。$J_{ub}(\nu)$ および $J_b(\nu)$ を用いて溶媒和数を求めると 4.4 が得られ、DFT 計算と矛盾しない結果が得られた。一方、濃厚溶液の Raman 強度依存性から SL 化学種の成分数は 3、$BF_4^-$のそれは 2 であると推定でき、上述の $J_b(\nu)$と $J_{ub}(\nu)$ を初期値として濃厚溶液の Raman スペクトルを相補的最小自乗解析 (CLSA)し、各化学種の Raman 散乱因子および生成分布曲線を決定した。生成分布曲線から $Li^+$–$BF_4^-$ CIP 中の $Li^+$ に対する SL および $BF_4^-$ 平均配位数を求めた。この平均配位数と $^{6/7}$Li 同位体置換中性子全散乱の結果から予想される CIP および AGG の平均構造は、$Li^+$に単座配位 SL が 3 つと単座配位 $BF_4^-$が 1 つ配位する構造であることが明らかになった。当日は、$Li(CF_3SO_2)_2N$–SL 系についても併せて議論する。

(1) Tachikawa, N. et al., *Chem. Commun.*, **2011,** 47, 8157–8159.
(2) Dokko, K. et al., *J. Phys. Chem. B.* **2018**, *122*, 10736-10745.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3E06

## 中性子回折による濃厚アルコール溶液中における $Li^+$の溶媒和構造

○亀田恭男[1]，天羽優子[1]，臼杵 毅[1]，梅林泰宏[2]，池田一貴[3]，大友季哉[3]（山形大[1]，新潟大[2]，高エ機構[3]）
Neutron Diffraction Study on the Solvation Structure of $Li^+$ in Concentrated Alcoholic Solutions
Yasuo Kameda,[1] Yuko Amo,[1] Takeshi Usuki,[1] Yasuhiro Umebayashi,[2] Kazutaka Ikeda,[3] and Toshiya Otomo[3] (Yamagata Univ.,[1] Niigata Univ.,[2] KEK[3])

### １．目的

高濃度アルコール溶液中における $Li^+$の溶媒和構造の解明は、基礎および応用化学の広範囲な分野にとって重要な課題である。本研究では、10 mol% LiTFSA-重メタノールおよび-重 2 プロパノール溶液(TFSA: $N(SO_2CF_3)_2$)に対して $^6Li/^7Li$ 同位体置換試料を用いた中性子回折実験を行い、$Li^+$周囲の溶媒和構造を明らかにした 。さらに $TFSA^-$の分子内振動モードを ATR-IR スペクトルを用いて観測し、$Li^+\cdots TFSA^-$イオン対の生成分布に関する情報を得た[1]。

### ２．実験

中性子回折実験の試料として $^6Li/^7Li$ 同位体分率が異なる$(^6LiTFSA)_{0.1}(X)_{0.9}$ (95.5% $^6Li$)、$(^{nat}LiTFSA)_{0.1}(X)_{0.9}$ (92.5% $^7Li$)、X: $CD_3OD$, $(CD_3)_2CDOD$ を用いた。中性子回折実験は J-PARC MLF 施設 BL-21 に設置されている NOVA 分光器を用いて室温で行った。ATR-IR スペクトルは JASCO FT/IR-410 分光器および ATR-500M(5 回反射 Ge-プリズム)を用い、0～40 mol% LiTFSA 濃度の溶液(天然同位体比)に対して室温で測定した。

### ３．データ解析

中性子回折：$^6Li/^7Li$ 同位体分率が異なる試料について観測された散乱断面積の差より、$Li^+$周囲の構造情報を含む差分干渉項 $\Delta_{Li}(Q)$を求めた。$\Delta_{Li}(Q)$には Li に関する部分構造因子のみが含まれる。

$$\Delta_{Li}(Q) = \Sigma A_{Lij}[a_{Lij}(Q) - 1] + B[a_{LiLi}(Q) - 1] \quad (1)$$

Li-j および Li-Li 部分構造因子の係数は、i 原子の数 $c_i$ および中性子散乱長 $b_i$ を用いて $A_{Lij} = 2c_{Li}c_j(b_{6Li} - b_{natLi})b_j$, $B = c_{Li}^2(b_{6Li}^2 - b_{natLi}^2)$で表される。$Li^+$周囲の構造情報を求めるために、観測された $\Delta_{Li}(Q)$に対する最小二乗法解析を行った。$Li^+$の第一配位圏に存在するアルコール分子および $TFSA^-$について最近接 $Li^+\cdots O$ 距離、平均振幅および配位数を各々求めた。

ATR-IR スペクトル：$TFSA^-$の $\nu$ = 740 および 790 $cm^{-1}$ の振動モード(C-S 伸縮+$CF_3$ 変角)について Voigt 関数による最小二乗法解析を行い、free、bound および aggregate 状態にある $TFSA^-$の相対割合を求めた。

### ４．結果および考察

10 mol% LiTFSA-メタノールおよび-2 プロパノールについて観測された中性子差分干渉項 $\Delta_{Li}(Q)$を Fig. 1 に示す。$\Delta_{Li}(Q)$の最小二乗法解析より、$Li^+$の第一配位圏に関する構造パラメータを求めた。

10 mol% LiTFSA-メタノール溶液中では、$Li^+$周囲に 3.6(6)個のメタノール分子が O 原子を $Li^+$に向ける配向で配位している($r_{LiO}$ = 1.98(2) Å)事が明らかになった。一方、10 mol% LiTFSA-2-プロパノール溶液中では、$Li^+$の第一配位圏に存在する 2-プロパノール分子は 2 種類の異なるコンフォーメーションを取る($r_{LiO}$ = 1.93(4) Å)事が明らかになった。

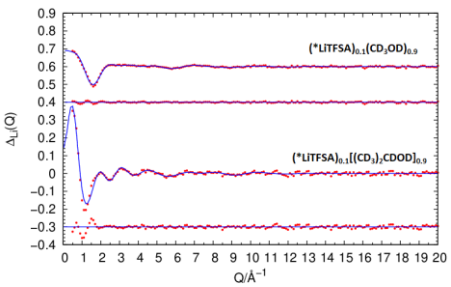



Fig. 1 Difference function $\Delta_{Li}(Q)$ observed for 10 mol% LiTFSA-methanol $d_4$ and -2-propanol $d_8$ solutions.

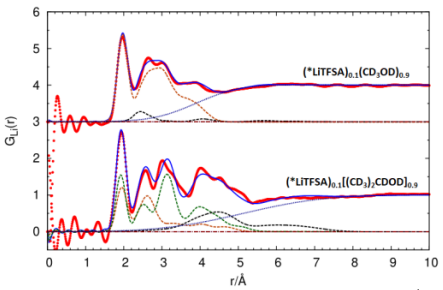



Fig. 2 Distribution function around $Li^+$ observed for 10 mol% LiTFSA-methanol $d_4$ and -2-propanol $d_8$ solutions.

(1) Y. Kameda, K. Sato, R. Hasebe, Y. Amo, T. Usuki, Y. Umebayashi, K. Ikeda, T. Otomo, *J. Phys. Chem. B*, **2019**, *123*, 4967.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1.溶液化学の新しい展開

## セッション3（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 14:00 ～ 14:30 A5会場(有機/有機/溶液) (2331)

主催：溶液化学懇談会

### [3E07(学生講演)] 溶融ナトリウム塩溶媒和物の液体構造と Naイオン輸率

○五十嵐 悠生[1]、西村 笙[1]、岡本 幸紘[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学、2. 京都大学　触媒・電池元素戦略ユニット）

14:00 ～　14:15

### [3E08(一般講演)] オペランドインピーダンス法による正極不溶型電解液を用いたリチウムー硫黄電池の研究：グライム系溶媒和イオン液体およびスルホラン系溶媒和溶融塩

○渡辺 日香里[1]、荒井 奈々[1]、上野 和英[2]、獨古 薫[2]、渡邉 正義[2]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学大学院、2. 横浜国立大学大学院）

14:15 ～　14:30

©公益社団法人 電気化学会

# 3E07

## 溶融ナトリウム塩溶媒和物の液体構造と Na イオン輸率

○五十嵐　悠生 [1], 西村 笙 [1], 岡本 幸紘 [1], 上野 和英 [1], 獨古 薫 [1,2], 渡邉 正義 [1]
(1.横浜国立大学、2.京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット)

Liquid structure and sodium ion transference number of molten sodium salt solvate
Yuki Igarashi,[1] So Nishimura,[1] Yukihiro Okamoto,[1] Kazuhide Ueno,[1] Kaoru Dokko,[1,2] and Masayoshi Watanabe[1]
(Yokohama National Univ.[1], ESICB Kyoto Univ.[2])

### １．目的

Li 塩を 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・電気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可能性が期待され、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(SL)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を発現することにより、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、スルホン系溶媒や γ-butyrolactone (GBL)に高濃度で Na 塩を溶解させた溶液の基礎物性・溶媒和構造および電気化学特性を評価した。

### ２．実験

NaFSA(FSA= bis(fluorosulfonyl)amide)と 3-メチルスルホラン(MSL)を様々なモル比で混合した。基礎物性として、得られた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、60 °C において[NaFSA]/[MSL] = 1/1, 1/2 の電解液を用いて Na 対称セルを作製し、直流分極法で輸率を評価した。さらに[NaFSA]/[MSL] = 1/3 電解液に低粘性フッ素系溶媒の HFE(1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether)を添加した溶液の粘度、導電率を測定した。

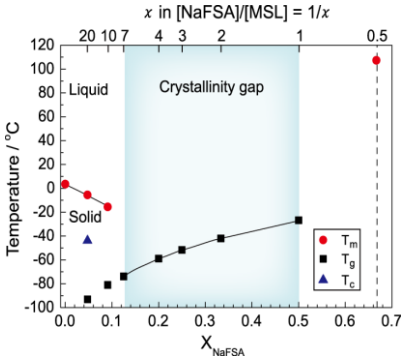



**Fig.1** DSC results of NaFSA/MSL.[3]

### ３．結果および考察

**Fig. 1**にDSC測定結果から得られる [NaFSA]/[MSL]混合物の転移温度を示す[3]。 [NaFSA]/[MSL] = 1/7,1/4, 1/3, 1/2($X_{NaFSA}$ = 0.125~0.333)では、ガラス転移点のみが-40 °C以下で観測され、30 °Cでは液体状態となった。

**Fig. 2** に[NaFSA]/[MSL] = 1/3 に HFE を添加した溶液の粘度、導電率を示す。HFE の添加によって粘度は低下し、イオン伝導率は[NaFSA]/[MSL]/[HFE] = 1/3/1 のの溶液で最大となった。

**Table 1**に基礎物性と$Na^+$イオン輸率を示す。[NaFSA]/[MSL] = 1/1, 2について、直流分極法から$Na^+$イオン輸率を見積もったところ、それぞれ$t_{Na+}$ = 0.74, 0.60という比較的高い値となった。この結果から、高濃度の電解液中において、$Na^+$イオンがアニオンよりも速く拡散すると特異な輸送機構が発現していることが示唆された。発表当日は、スルホン系溶媒に加え、GBLに高濃度でNa塩を溶解させた溶液の基礎物性、溶媒和構造、酸化･還元安定性評価、$Na^+$イオン輸率測定結果についても報告する。

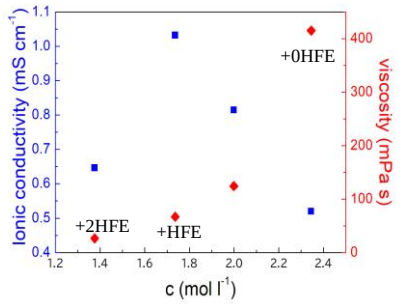



**Fig.2** Viscosity and ionic conductivity of [NaFSA]/[MSL]=1/3 with HFE.

### 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) 岡本 幸紘 他, “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”, 2019年 電気化学秋季大会要旨, 1K14.

**Table 1** Viscosity (η), density (ρ), NaFSA concentration (c), ionic conductivity (σ) and transference number ($t_{Na+}$) of NaFSA/MSL.

| | η /mPa s | ρ /g cm$^{-3}$ | c /mol dm$^{-3}$ | σ /mS cm$^{-1}$ | $t_{Na+}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1:1 | 650.15 | 1.6049 | 4.7579 | 0.48 | 0.74 |
| 1:2 | 124.56 | 1.4521 | 3.0797 | 1.58 | 0.60 |

**謝辞**
本研究は文部科学省の委託(元素戦略拠点形成型プロジェクト)を受けて実施したものである。関係各位に謝意を表する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3E08

## オペランドインピーダンス法による正極不溶型電解液を用いたリチウム－硫黄電池の研究：グライム系溶媒和イオン液体およびスルホラン系溶媒和溶融塩

○渡辺日香里[1]，荒井奈々[1]，上野和英[2]，獨古薫[2]，渡邉正義[2]，梅林泰宏[1]（新潟大[1]，横浜国大[2]）

Study on Lithium-Sulfur batteries using a positive electrode insoluble electrolyte solution by operando-impedance method: Li-glyme solvate ionic liquid and sulfolane solvated molten salt

Hikari Watanabe,[1] Nana Arai,[1] Kazuhide Ueno,[2] Kaoru Dokko,[2] Masayoshi Watanabe,[2] and Yasuhiro Umebayashi[1]
(Niigata Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

### １．目的

リチウム－硫黄 (Li-S) 電池はエネルギー問題解決に資する革新的蓄電デバイスとして注目されている。しかし、放電時に正極活物質の硫黄の還元化学種であるポリスルフィドが電解液へ溶出し、redox shuttle により劣化するという問題点がある。最近、オリゴエーテルであるグライム(G*n*)とリチウム塩からなる溶媒和イオン液体(SIL)や溶媒であるスルホラン(SL)がリチウム塩に対して 2～3 倍しか含まれていない超濃厚電解質溶液 (SCES) がポリスルフィド不溶性であり、これらを電解液として用いた正極不溶型リチウム－硫黄電池が提案された。SL 系 SCES は Li－G*n* 系 SIL よりもバルクにおけるイオン伝導率が小さいにもかかわらず、レート特性等の電池特性が優れている[1]。本研究では、これらの電解液を用いた Li-S 電池の放電時における挙動を検討するために定電流間欠滴定 (GITT) 測定およびオペランドインピーダンス (OEIS) 測定を試みた。

### ２．実験

正極は、ケッチェンブラックと硫黄を水性バインダーで結着させ、アルミニウム箔集電体に塗布して得た。負極に金属リチウム箔、セパレータに GA-50 ガラス濾紙を用いた。Li-G*n* 系 SIL は LiTFSA (TFSA：ビス-(トリフルオロメタンスルホニル)アミド) とテトラグライム(G4 : $CH_3O$-($CH_2CH_2O$)$_4$-$CH_3$)および 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2 ,3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (HFE)をモル比 1:1:4 で混合、SL 系 SCES は LiTFSA とスルホラン、HFE をモル比 1:2:2 で混合して電解液とした。これらを CR 2032 コイン電池とし、ミックラボ製カシメレスコイン電池ホルダーを改良した電池ホルダーに組み込み使用した。GITT 測定は定電流放電 1 時間、待ち時間 23 時間とした。OEIS 測定は Bio-logic 製電気化学測定システム VSP を用いて、1 MHz~10 mHz の周波数範囲を C レート 1/10 C で放電しながら測定した。開回路電位で 10 分間保持した後、充電過程の測定を行った。測定は 2 サイクル行った。

### ３．結果および考察

SL 系および G4 系を電解液に用いた Li-S 電池はいずれの系においても Li-S 電池によく見られる放電挙動を示した。すなわち、放電曲線には第一プラトーおよび第二プラトーが、それぞれ 0~150 mAh g$^{-1}$ および 200~600 mAh g$^{-1}$ と、20~250 mAh g$^{-1}$ および 400~700 mAh g$^{-1}$ に現れた。図 1 に GITT 測定により測定された SL 系および G4 系の容量密度に対する過電圧のプロットを示す。いずれの系も放電が進むにつれ、過電圧は増加、第二プラトーで一定値を与えたが、SL 系に比べ G4 系の過電圧はおよそ 2 倍の値を示した。これは、SL 系が G4 系 SIL に比べレート特性に優れることと一致する。OEIS 測定で得られたスペクトルを時間補間して得た瞬間インピーダンススペクトル [2, 3] は、SL 系および G4 系いずれも 2 つの容量性半円が観測され、それぞれ等価回路解析を行った。いずれも溶液抵抗と負極および正極の電荷移動抵抗に帰属される容量性半円で再現できた。SL 系では、放電に伴い、負極電荷移動抵抗はほとんど変化しないものの、正極電荷移動抵抗は増大し、第二プラトーで一定値をとった。これは過電圧の挙動と一致した。一方、G4 系では、負極および正極電荷移動抵抗は、いずれも放電に伴い増大した。SL 系と G4 系では、正極だけでなく負極における放電反応も異なることが示唆された。

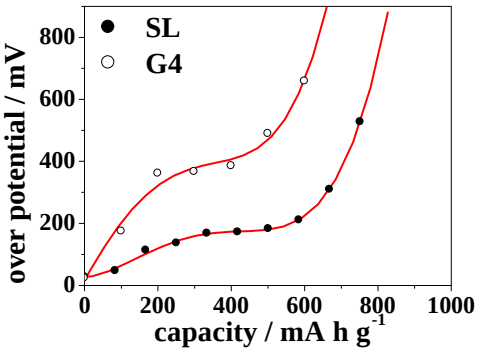


図 1　容量密度に対する過電圧の値

(1) A. Nakanishi et al., *J. Phys. Chem. C*, **123**, 14229 (2019). (2) Z. B. Stoynov et al., *J. Electroanal. Chem.*, **183**, 13 (1985). (3) M. Itagaki et al., *J. Power Sources*, **135**, 255 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# 【電池の新しい展開】

## セッション13（一般講演）

2020年3月19日(木) 09:00 ～ 10:00 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[3G01(一般講演)] $VS_4$/Li電池における金属 Li負極の電気化学特性(1) 金属リチウムの利用率とサイクル特性

○吉井 一記[1]、矢野 亮[1]、竹内 友成[1]、栄部 比夏里[1] （1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 ）

09:00 ～ 09:15

[3G02(一般講演)] $VS_4$/Li電池における Li金属負極の電気化学特性(2) 3電極セルによる評価と Li析出溶解挙動

○矢野 亮[1]、吉井 一記[1]、竹内 友成[1]、栄部 比夏里[1] （1. 産業技術総合研究所）

09:15 ～ 09:30

[3G03(一般講演)] 低温被覆によるバナジウム硫化物正極材料のサイクル容量劣化の抑制

○神田 北斗[1]、竹内 友成[1]、栄部 比夏里[1] （1. 産業技術総合研究所　関西センター）

09:30 ～ 09:45

[3G04(一般講演)] 有機電解液中におけるバナジウム系金属多硫化物の反応解析

○梅村 勇輝[1]、木内 久雄[2]、倉谷 健太郎[1]、竹内 友成[1]、栄部 比夏里[1] （1. 国立研開発法人 産業技術総合研究所、2. 京都大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3G01

## $VS_4$/Li 電池における金属 Li 負極の電気化学特性(1)
## 金属リチウムの利用率とサイクル特性

○吉井一記，矢野亮，竹内友成，栄部比夏里（産総研）

Electrochemical characteristics of Li metal anode in $VS_4$/Li battery(1) Utilization ratio of lithium and cyclability

Kazuki Yoshii, Akira Yano, Tomonari Takeuchi, and Hikari Sakaebe (AIST)

### １．目的

車載用電池の需要の高まりなどから 500 Wh $kg^{-1}$ のエネルギー密度を目指した次世代蓄電池の研究・開発が多く行われている。我々の研究グループでは金属多硫化物正極について検討しており、硫化バナジウム($VS_4$)正極を用いると電池のエネルギー密度を高くできる可能性を示してきた [1,2]。電池の高エネルギー密度化には負極に金属 Li を使用し、さらに高い Li 利用率で析出・溶解を行う必要があるが、Li 利用率に着目した研究例は少ない [3]。そこで本研究ではリン酸鉄リチウム(LFP)と金属 Li でセルを構築し、$VS_4$/Li 電池においてセルの劣化における負極の影響を把握するための準備として、金属 Li の利用率とサイクル特性の相関性および電解液組成依存性について検討した。

### ２．実験

LFP 電極は、LFP(粒径 20 μm)、導電助剤およびバインダーを 90:5:5(重量比)で混合してスラリーを調製し、アルミニウム集電体に塗布後、110℃で乾燥することで作製した。充放電試験には、正極に作製した LFP 電極、負極に金属 Li を用いた 2 電極式のフラットセルを使用した。アルゴン雰囲気のグローブボックス内で組み立てた後、2.0-4.5 V の電圧範囲、25℃で測定を行った。

### ３．結果および考察

LFP 正極の容量を 4.2 mAh $cm^{-2}$ に固定し、電解液に 1.0 mol $dm^{-3}$ LiTFSA/EC:PC(1:1 vol%)、負極に 50 μm から 400 μm の 5 種類の厚みの金属 Li を使用し、充放電試験を行った際のサイクル特性を Fig.1(a)、クーロン効率の変化を Fig.1(b)に示す。Li 利用率は LFP 正極と金属 Li 負極の容量比から算出した。Li 利用率 8%以下では 50 サイクルまで 99.5%以上のクーロン効率で充放電が進行した。一方、利用率 15%のセルでは 45 サイクル付近から、利用率 30%のセルでは 15 サイクル付近から容量低下がみられた。これは正極活物質の劣化ではなく、Li 負極上での Li の溶解時の過電圧の上昇、負極の消耗による基板の露出などが原因であると考えられる。Li 利用率を 30%とし、種々の電解液組成を検討したところフルオロエチレンカーボネート(FEC)やビニレンカーボネート(VC)を電解液に添加することでサイクル特性が改善することがわかった。当日は $VS_4$|Li セルを構築し、初期の Li 利用率を変えて充放電試験を行った結果についても併せて報告する。

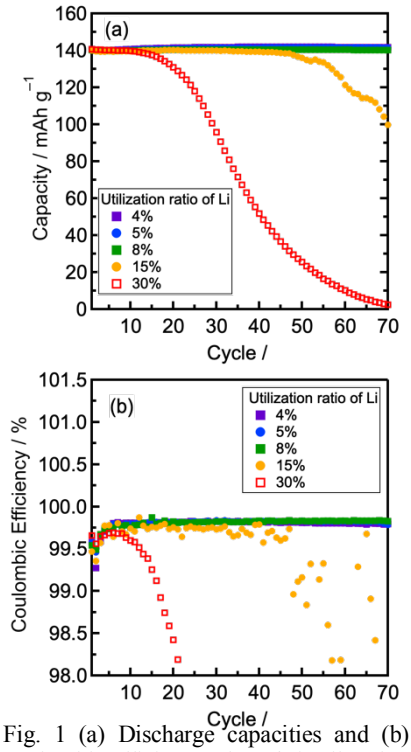



Fig. 1 (a) Discharge capacities and (b) coulombic efficiency of LFP|Li cells using 1.0 mol $dm^{-3}$ LiTFSA/EC:PC(1:1 vol%) at 25℃. Utilization ratio of Li in the cell were set to be 4%, 5%, 8%, 15%, and 30%. Current density was 1.0 mA $cm^{-2}$.

**謝辞**　本研究は本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構、革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)の支援を受けて行ったものである。

参考文献

(1) K. Koganei, et al., *Solid State Ionics*, **323**, 32 (2018).
(2) 梅村ら、2019年電気化学秋季大会要旨集, 1I09.
(3) S. Jiao et al., *Joule*, **2**, 110(2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G02

## $VS_4$/Li 電池における金属 Li 負極の電気化学特性(2)
## 3 電極セルによる評価と Li 析出溶解挙動

○矢野亮、吉井一記、竹内友成、栄部比夏里（産総研）

Electrochemical characteristics of Li metal anode in $VS_4$ / Li battery (2) Analysis using three electrode cell

Akira Yano, Kazuki Yoshii, Tomonari Takeuchi, and Hikari Sakaebe (AIST)

### １．目的

次世代蓄電池の有力候補として、硫黄系正極と金属 Li 負極を組み合わせた電池の研究が盛んに行われている。我々はこれまで金属多硫化物に着目して検討を行い、硫化バナジウム（$VS_4$）正極を用いることで高いエネルギー密度の電池を実現できる可能性を示してきた[1,2]。また負極の検討として、高エネルギー密度電池を設計する際の重要パラメータである Li 利用率が金属 Li 負極の容量可逆性に及ぼす影響を調べている[3]。本研究では、高い Li 利用率に設定した $VS_4$/Li 電池の、特に Li 負極側の劣化要因を明確にすることを目的とした。3 電極セルを用いることで正負極の影響を分離評価し、Li 析出溶解挙動との関係を検討した。

### ２．実験

$VS_4$ 活物質、導電助剤、結着剤から成る合剤正極（Al 集電箔）、50 μm 厚の金属 Li 負極（Ni 集電箔）、Li 参照極、およびポリプロピレン製セパレータを用いて 3 電極セルを作製した。正極活物質の目付量は 6.7 mg $cm^{-2}$ とした。正極初期放電容量（約 700 mAh $g^{-1}$）から電極面積当たりの初期容量は 4.7 mAh $cm^{-2}$ となり、その時の負極の Li 利用率は 46 %である。1 mol $dm^{-3}$ LiTFSA を塩として用い、電解液の溶媒と添加物を変えて充放電特性を評価した。電圧範囲を 1.5-2.6 V（正負極間）、電流を 1.6 mA $cm^{-2}$ とし、25℃でサイクル試験を行った。初期充放電後の Li 負極の表面および断面の形態を SEM で観察した。

### ３．結果および考察

溶媒として、PC、EC/PC（v/v=1/1）、FEC（5 vol%）添加 EC/PC を用いた場合のサイクル試験中の放電容量維持率を図 1 に、同試験中の放電端での負極電位（Vn）を図 2 に示す。PC と EC/PC では、容量の急激な低下に対応して Vn が急激に上昇した。Vn の大幅な上昇は放電（Li 溶解）時に負極の Li が枯渇したことを示すことから、電池容量の低下は主に負極起因と考えられる。一方 FEC 添加 EC/PC では、100 cycle まで Vn の上昇はみられず、Li の完全枯渇には至っていない。この場合の電池容量低下は主に正極劣化に起因すると考えられる。講演では、負極での Li 析出溶解形態の観察結果を報告し、容量可逆性との関係を議論する。

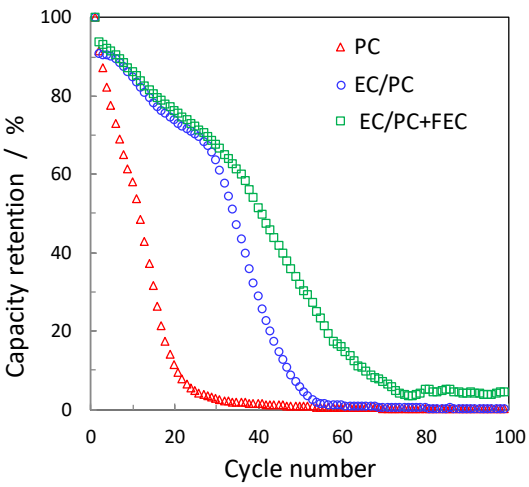



**Fig. 1 Capacity retention of $VS_4$/Li cells.**

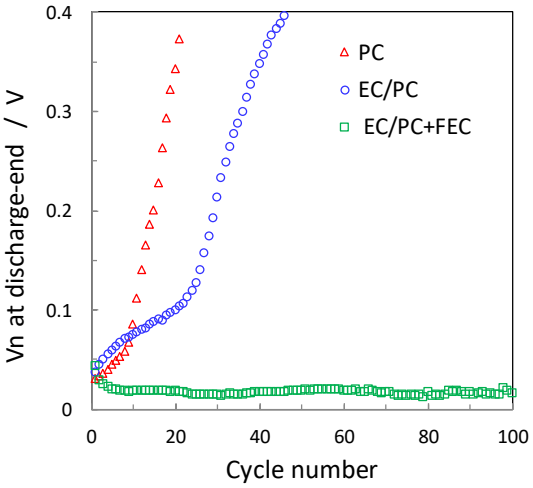



**Fig. 2 Change in Vn at discharge-end.**

**謝辞**

本研究は NEDO 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）にて実施された。

(1) K. Koganei, et al., *Solid State Ionics*, **323,** 32(2018).
(2) 梅村ほか, 2019 年電気化学秋季大会要旨集, 1I09.
(3) 吉井ほか, 電気化学会第 87 回大会, 講演番号 3G01.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G03

## 低温被覆によるバナジウム硫化物正極材料のサイクル容量劣化の抑制

○神田北斗[1]，竹内友成[1]，栄部比夏里[1]（産業技術総合研究所[1]）

Suppression of cycle capacity deterioration of vanadium sulfide cathode material by low temperature coating
Hokuto Kanda,[1] Tomonari Takeuchi,[1] and Hikari Sakaebe[1] (AIST[1])

### １．目的

バナジウム硫化物（$VS_4$）正極材料は、約 750mAh/g の高い放電容量を示すものの、サイクルに伴う容量劣化が問題になっている．これは正極材料と電解液との副反応によると考えられている．我々は活物質表面に無機系の被膜を形成させることにより副反応を抑制することを目的として、比較的低温下でのプロセスの検討を行った．

### ２．実験

原料となる $VS_4$ 粉末は、$V_2S_3$ と S を熱処理して作製した結晶性 $VS_4$ をメカノケミカル処理をすることにより作製した[1]．　Ar 雰囲気の GB 内にて $VS_4$ 粉末 0.25g をチタン含有有機系溶液 100ml 中に入れ、1 時間攪拌処理を行った後、濾過、洗浄、大気中加熱乾燥（50 or 80℃）させて $TiO_x$ 被覆 $VS_4$ を作製した．

上記にて作製した正極粉末を、活物質：KB：PTFE＝61.5：30.8：7.7（重量比）で混合し錠剤型正極を形成し、対極 Li 金属、電解液は 1M $LiPF_6$/EC+PC(1:9)もしくは 1M $LiPF_6$/EC+DMC(1:1)、セパレータはセルガード製 N720 にてセルを組立て、40mA/g（0.05C 相当）の予備放電後、充放電を実施した．また作製した粉末について、XRD、SEM/EDX、TEM/EDX 等を用い物性評価も行った．

### ３．結果および考察.

図 1 は処理前後の XRD 測定結果である．処理前後において XRD プロファイルはほぼ同様であり、チタン酸化物の生成は確認できない．しかし、SEM/EDX 測定によると点分析ではほぼすべての測定点において、チタンが検出されており、平均は 0.25～0.35％であった．

図 2 は処理前後のサイクル特性である．1M $LiPF_6$/EC+PC(1:9)電解液の 0.05C の結果であるが、放電容量比で数％程度の改善が見られた．詳細等については当日報告を行う予定である．

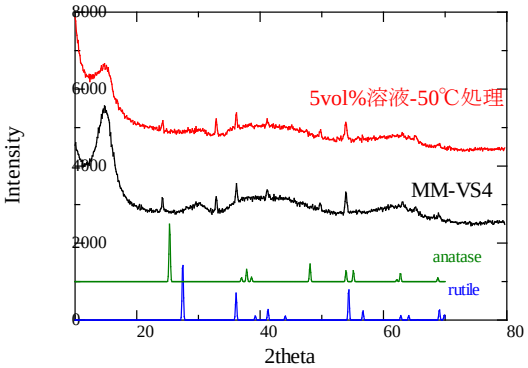



図１、XRDプロファイル

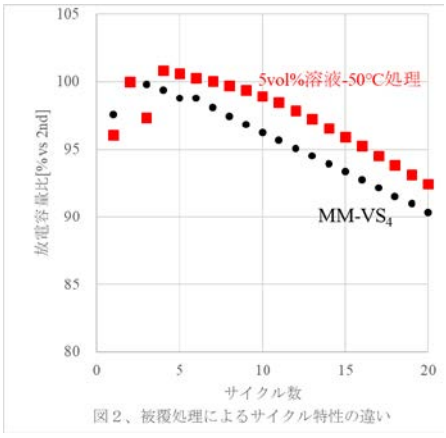



図２、被覆処理によるサイクル特性の違い

謝辞　本研究は．NEDO プロジェクト「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) K. Koganei, et al., *Solid State Ionics.* **323**, 33 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G04

## 有機電解液中におけるバナジウム系金属多硫化物の反応解析

○梅村勇輝[1]，木内久雄[2]，倉谷健太郎[1]，竹内友成[1]，栄部比夏里[1]（産総研[1]，京大[2]）
Reaction Analysis of Vanadium Metal Polysulfide in Organic Electrolyte
Yuki Umemura[1], Hisao Kiuchi[2], Kentaro Kuratani[1], Tomonari Takeuchi[1] and Hikari Sakaebe[1] (AIST[1], Kyoto University[2])

### 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（$Li_2Sn$，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（$VS_4$）に関する基礎検討や，$VS_4$ に典型元素を添加（$P_xVS_y$）することによる電池容量劣化の抑制に関する検討を行ってきた(2)．今回，更なる劣化抑制に向け，これらバナジウム系金属多硫化物系材料に対し，種々電解液中における劣化挙動の違いを調査した．

### ２．実験

$VS_4$ は，三硫化二バナジウム($V_2S_3$)と硫黄(S)を管状炉にて 400℃環境下で焼成後、ミリング処理を行うことにより作製した．合成した $VS_4$ と導電助剤とバインダを，85.3 : 10.7 : 4(wt%)となるように混合することで正極を作製した．作製した電極を，セパレータを用いて金属リチウム(Li)と対向させ，種々電解液中における電気化学特性評価(2.6-1.5V，0.2C) (1 C = 1197 mA $g^{-1}$)を行うことで劣化挙動の違いを調査した．

また，$VS_4$ と五硫化二リン($P_2S_5$)からメカノケミカル処理により，リン含有硫化バナジウム($P_xVS_y$)を合成し，正極活物質（$VS_4$ および $P_xVS_y$）と導電助剤とバインダを，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．作製したそれぞれの正極（$VS_4$ および $P_xVS_y$）を，セパレータを用いて Li と対向させることでセルを作製し，充放電試験を行った後，X 線全散乱測定により電解液の違いによる正極活物質の劣化挙動の違いを調査した．

### ３．結果および考察

Fig.1 に，種々電解液を用いた際の $VS_4$ の充放電サイクル特性結果を示す．比較する電解液として，EC+DMC，EC+PC，SL，DOL+TMU (TMU:tetramethylurea)(3)それぞれに電解質(LiTFSA)を 1M となるよう調整したものを用いた．測定の結果，カーボネート系電解液を用いた場合のサイクル特性が他の電解液種を用いた場合よりも良好であり、EC+PC 電解液で最も優れた結果を示した．

また，EC+DMC / EC+PC それぞれの電解液を用いて充放電させた $VS_4$ の X 線全散乱に基づく PDF 解析の結果，EC+DMC 電解液では，サイクルに伴い電気化学的に不活性な $Li_2S$ が正極活物質中に蓄積されていく様子が確認された．一方，EC+PC 電解液では，放電末端で形成された $Li_2S$ が充電後には消失している様子が確認された．この結果から，EC+PC 系では充放電の可逆性が向上し，サイクル特性が向上したことが示唆される．

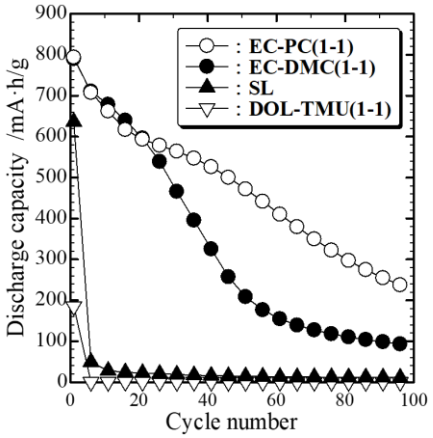



Fig.1 Cycle characteristics of $VS_4$ in various electrolytes.

その他，$VS_4$ と $P_xVS_y$ の解析結果比較や，電解液への添加剤検討，固体電解質を用いた際の充放電挙動等については，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) 梅村勇輝ら，電気化学会第 86 回大会要旨集, 1I09(2019)
(3) G. Zhang, et al., *Angew. Chem. Int. Ed*., 2018, 57, 16732-16736.

### 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。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション14（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 10:00 ～ 11:00 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [3G05(一般講演)] 金属多硫化物電極を用いた高エネルギー密度セルの開発

○竹内 友成[1]、梅村 勇輝[1]、河野 一重[1]、神田 北斗[1]、矢野 亮[1]、小金井 寿人[1]、倉谷 健太郎[1]、栄部 比夏里[1]（1. 産業技術総合研究所）

10:00 ～ 10:15

## [3G06(学生講演)] 岩塩型構造を有するリチウム過剰硫化物正極材料の合成および電気化学特性の評価

○篠田 美雪[1]、藪内 直明[1]（1. 横浜国立大学）

10:15 ～ 10:30

## [3G07(学生講演)] ミクロ多孔性カーボンの酸化処理によるリチウム-硫黄電池の高性能化

○吉田 瑠那[1]、石川 正司[1]（1. 関西大学）

10:30 ～ 10:45

## [3G08(学生講演)] Li-S電池のための硫黄高担持可能なミクロ多孔性活性炭・金属酸化物混合正極の開発

○殿納屋 剛[1]、日名子 英範[2]、石川 正司[1]（1. 関西大学、2. 旭化成株式会社）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3G05

## 金属多硫化物電極を用いた高エネルギー密度セルの開発

○竹内友成[1]，梅村勇輝[1]，河野一重[1]，神田北斗[1]，矢野亮[1]，小金井寿人[1]，倉谷健太郎[1]，栄部比夏里[1]（産総研[1]）

Development of high energy density cell with metal polysulfide cathode material

Tomonari Takeuchi,[1] Yuki Umemura,[1] Kazushige Kohno,[1] Hokuto Kanda,[1] Akira Yano,[1] Kazuto Koganei,[1] Kentaro Kuratani,[1] and Hikari Sakaebe[1] (AIST[1])

### １．目的

我々は NEDO RISING2 プロジェクトにおいて、金属多硫化物電極を用いた高エネルギー密度電池の開発を行っている。現在までに、高容量（＞700mAh/g）を示す候補材料[1-3]を複数見出してきており、それらの各種性能調査・改善を進めてきた。さらにこれらの調査結果に基づき実証セル用の電極材料を選定し、8Ah 級セルを構築するとともに 300Wh/kg を超える重量エネルギー密度を実証してきた。本発表では、これまで行ってきた材料特性改善の事例や劣化メカニズムならびに構築したセルの特性について報告する。

### ２．実験

従来開発してきた金属多硫化物（$VS_4$、$Li_8FeS_5$、$TiS_4$）を対象に、電解液探索や放射光を用いた劣化メカニズム解析など特性改善に向けた様々な検討を行った。あわせて、電極重量エネルギー密度や容量維持率といった各種電池性能バランスを検討することで、実証セルへ供する材料選定を行った。更に、選定した電極材料を用いて積層セルを構築し、重量エネルギー密度をはじめとする各種特性を検証した。

### ３．結果および考察

$Li_8FeS_5$ のサイクル特性改善に向けた検討については、電解液の溶媒を鎖状から環状カーボネートに変更することや表面被覆で特性が大きく改善することを報告している[4]。$Li_8FeS_5$ では電解液の分解による被膜形成が劣化要因として考えられているが、この結果は溶媒の組み合わせや活物質の表面状態を適切に制御することでこれらの課題を解決できる可能性を示した結果といえる。また、$TiS_4$ において 50 サイクル後の電解液中に硫黄成分はほとんど溶解していないことが確認できており[5]、金属多硫化物の劣化メカニズムが従来の Li-S 電池でいわれているそれと大きく異なっていることも明らかにしている。

今回構築したセルの充放電曲線ならびに外観を Fig.1a,b に示す。0.05C の充放電レートにおいて 8Ah の容量を達成しており、重量エネルギー密度として 314Wh/kg を実証した。これは、高目付電極を用いているにも関わらず電解液量を電池全重量の半分以下にまで低減できた効果が大きい。現在更なる高エネルギー密度化ならびに電池性能バランスの最適化に向けて検討を進めており、当日は最新の進捗状況もあわせて紹介する。

(1) K. Koganei et al., *Solid State Ionics*, **323**, 32 (2018). (2) T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1745 (2015). (3) A. Sakuda et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 8796 (2017). (4) 山内ら、2017 年電気化学秋季大会 2J0321 (2017). (5) 倉谷ら、第 60 回電池討論会 2MH21 (2019).

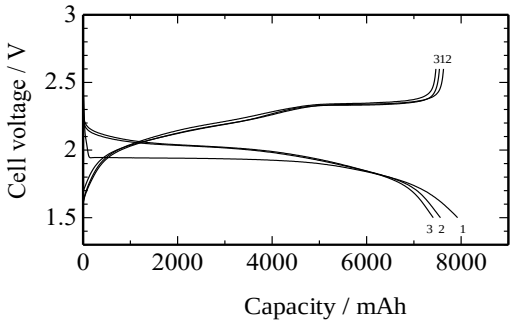



Fig.1a Charge/discharge curves of 8 Ah-class cell.



Fig.1b Appearance of 8 Ah-class cell.

**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（RISING2 project）により実施いたしました。関係各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G06

## 岩塩型構造を有するリチウム過剰硫化物正極材料の合成および電気化学特性の評価

○篠田美雪，藪内直明（横浜国立大学）

Synthesis and Electrode Performance of Li-excess Rocksalt-type Sulfides

Miyuki Shinoda and Naoaki Yabuuchi (Yokohama National Univ.)

### １．目的

近年、リチウムイオン電池の需要が世界中で急速に増加している。それに伴い、正極材料の更なるエネルギー密度の向上が求められており、高容量化が期待できる Li 過剰型材料の研究が活発に行われている。その中で Li 過剰硫化物系材料である $Li_2TiS_3$ は価電子を持たない $Ti^{4+}$から構成されているにも関わらず、高い電子伝導性を示すことが知られている。[1] これは酸化物である $Li_2TiO_3$ とは全く異なる硫化物系材料の特徴であるといえる。また、硫黄系材料としても比較的高い密度を有することも特徴の一つである。本研究では、Li 過剰材料として $Li_2TiS_3$ に着目し、酸化物系 Li 過剰材料との比較を通して、硫化物系材料の可能性について検討を行った。

### ２．実験

原料の $Li_2S$ と $TiS_2$ を混合後、遊星型ボールミル装置を用いメカニカルミリングにより $Li_2TiS_3$ を合成した。合成した試料は X 線回折測定を用いて結晶構造を確認した。合成した試料を正極活物質として用い、導電材にアセチレンブラック、バインダーに PVdF、集電体にはアルミ箔を用いて合材電極を作成した。電気化学特性は二極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験により評価した。電解液には 1 M $LiPF_6$/EC:DMC = 30:70 vol%を用いた。

### ３．結果および考察

Figure 1 に原料に用いた試料とメカニカルミリング後に得られた試料の X 線回折図形を示す。Fig. 1 より、メカニカルミリングを行った試料は原料に由来する回折線は見られず、カチオンが不規則配列した岩塩型構造を有することが確認された。Figure 2 に得られた試料に対し、30 mA $g^{-1}$ の電流密度で定電流充放電試験を行った結果を示す。$Li_2TiO_3$ は電気化学的に不活性であるが、$Li_2TiS_3$ は 300 mA h $g^{-1}$ を超える初回放電容量と高い可逆性を示すことが確認された。Figure 3 には $Li_2TiS_3$ のレート特性評価を行った結果を示す。$Li_2TiS_3$ は非常に優れたレート特性を示すことが確認され、1920 mA $g^{-1}$ という電流密度でも 250 mA h $g^{-1}$ の容量が得られることが確認された。

当日はこれらの結果を元に Li 過剰系硫化物材料における特異的なアニオンレドックスの可逆性と電池材料への応用の可能性について議論する。

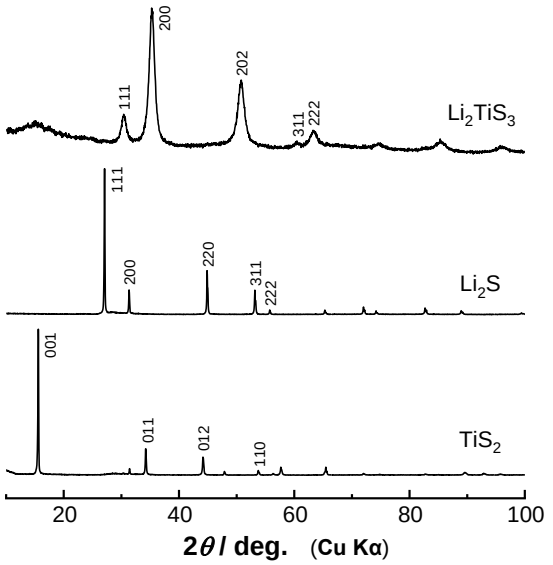



Fig. 1. XRD patterns of $TiS_2$, $LiS_2$, and $Li_2TiS_3$.

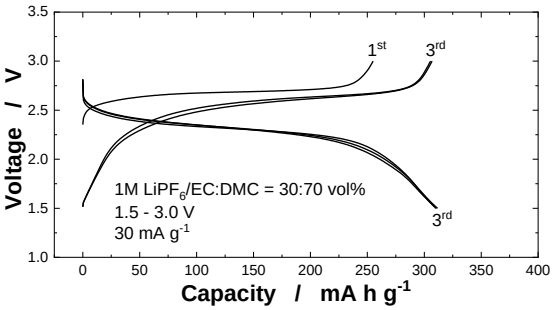



Fig. 2. Charge and discharge curves of $Li_2TiS_3$ at a rate of 30 mA $g^{-1}$ in a Li cell.

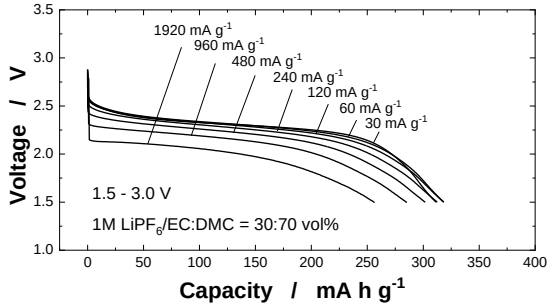



Fig. 3. Rate-capability of $Li_2TiS_3$.

### ４．参考文献

(1) A. Sakuda *et al.*, *Scientific Reports.* **8**, 15086 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G07

## ミクロ多孔性カーボンの酸化処理によるリチウム-硫黄電池の高性能化

○吉田瑠那，石川正司（関西大学）

Oxidized Microporous Activated Carbon for High Performance Lithium Sulfur Batteries

Luna Yoshida and Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

### １．目的

硫黄は理論容量が非常に高く (1672 mA h $g^{-1}$) 、また資源が豊富で安価なことから次世代型二次電池の正極材料として注目されている。しかし、硫黄は低電子伝導性、最大 180% に及ぶ体積膨張、充放電時に生成する反応中間体 $Li_2S_n$ (n= 4 – 8) が電解液に溶出する点が問題となる。本研究グループでは、ミクロ多孔性カーボン (AC) の細孔内に硫黄を担持することでこれらの問題を解決し、安定して充放電を行うことに成功した[1]。また、AC に希硝酸を用いた酸化処理を施すことで硫黄の利用率が向上することも報告した[2]。本研究では、酸化剤として過酸化水素、濃硝酸、過マンガン酸カリウムを使用し、各酸化処理 AC を作製し、物性評価を行った。またそれぞれの酸化処理 AC を用いて硫黄正極を作製し、電気化学評価を行った。

### ２．実験

各酸化処理 AC を作製するため、30 wt.% $H_2O_2$ と AC を混合し、48 時間攪拌することで $H_2O_2$ AC を得た。69 wt.% $HNO_3$ と AC を混合し、120ºC で 2 時間還流することで $HNO_3$ AC を得た。硫酸酸性 $KMnO_4$ 溶液と AC を混合し、2 時間攪拌することで $KMnO_4$ AC を得た。また、比較系として還元処理を行った AC を作製するため、Ar 雰囲気下にて AC を 1000ºC で 1 時間加熱し、1000ºC AC を得た。各 AC の表面酸素量の割合は XPS で測定した。得られた各 AC と硫黄を 52 : 48 (by wt.) の割合で混合し、155ºC で 5 時間加熱することで各 AC-硫黄 (S) 複合物を得た。各 AC-S 複合物、アセチレンブラック、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴムを 89 : 5 : 3 : 3 の重量比で混合し、Al 箔集電体に塗布し正極とした。また、電気化学試験は電解液に LiTFSI : tetraglyme (G4) : hydrofluoroether (HFE) = 10 : 8 : 40 (by mol) 、セパレーターにポリエチレン系微多孔膜、負極に Li 箔を用いた 2 極式セルを構築し、充放電挙動の評価を行った。

Table 1 XPS composition ratio of various functionalized AC.

| | C [atom.%] | O [atom.%] |
|---|---|---|
| 1000ºC AC | 93.9 | 6.13 |
| AC | 89.6 | 10.4 |
| $H_2O_2$ AC | 85.7 | 14.3 |
| $HNO_3$ AC | 79.8 | 20.2 |
| $KMnO_4$ AC | 68.4 | 31.6 |

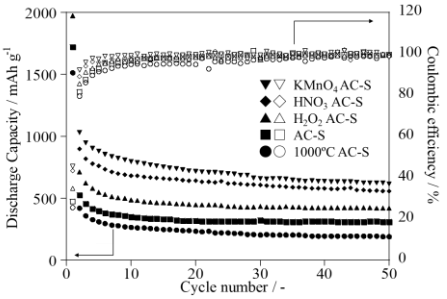



Fig. 2 Discharge capacities and coulombic efficiency vs. cycle number of Li-S cells assembled with AC-S, HNO3 AC-S, H2O2 AC-S, KMnO4 AC-S and 1000°C AC-S positive electrodes.

### ３．結果および考察

C1s、O1s スペクトルのピーク面積から算出した各 AC 表面の元素比の結果を Table 1 に示す。未処理である AC と比較して、各酸化処理 AC は表面酸素量の割合が増加した。また、各酸化処理 AC は $H_2O_2$ AC、$HNO_3$ AC、$KMnO_4$ AC の順に表面酸素量の割合が増加した。これは酸化力の強さの順に一致している。このことから、より強い酸化剤を用いるほど多くの酸素官能基が生成することが示唆された。また、1000 ºC AC は AC と比較すると表面酸素量の割合が減少しており、これは加熱処理により表面酸素官能基が還元されたためと考えられる。次に Fig. 2 に各 AC-S 正極の充放電特性を示す。表面酸素量の割合が多い AC を用いた硫黄正極ほど、より高い放電容量を示す結果が得られた。この理由として酸素官能基を導入することで AC 表面は極性を帯びるため、より多くの酸素官能基を有する AC ほどイオン性の $Li_2S_n$ との親和性が向上することが原因と考えられる。発表ではさらに詳細な物性評価についても報告する。本研究発表は ALCA-SPRING 次世代電池プロジェクトの成果であり謝意を表する。

(1) T. Takahashi et al., *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **25**, 612 (2015).
(2) S. Okabe et al., *Electrochemistry*, **85**, 671 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G08

## Li-S 電池のための硫黄高担持可能なミクロ多孔性活性炭・金属酸化物混合正極の開発

○殿納屋剛[1]，日名子英範[2]，石川正司[1]（関西大学[1]，旭化成株式会社[2]）

Development of high sulfur carrying microporous activated carbon and metal oxide mixed cathode for Li-S battery
Takeshi Tonoya,[1] Hidenori Hinago,[2] and Masashi Ishikawa[1]
(Kansai Univ.,[1] Asahi Kasei Corporation[2])

### １．目的

リチウム硫黄 (Li-S) 電池はリチウムイオン電池の約 10 倍 (1672 mAh $g^{-1}$) の高い理論正極容量を有しており、資源的に豊富な材料であるために次世代型二次電池として期待されている。しかしながら、本電池における硫黄は充放電時に生成する反応中間体 $Li_2S_n$ (n=4 – 8) が電解液中に溶出してしまい、容量減衰につながる問題を抱えている。この問題解決手段として、硫黄をミクロ孔 (< 2 nm) 活性炭細孔内に充填することで $Li_2S_n$ の溶出を抑制でき、細孔径が小さいほど溶出抑制効果が高いことを報告してきた[1]。しかし、ミクロ孔活性炭に担持可能な硫黄量が少なく (< 30 wt.%) 、電極のエネルギー密度が低いという問題があった。本研究室は窒素含有活性炭であるアズルミン酸由来活性炭をアルカリ賦活することにより、窒素を選択的に脱離させることで硫黄担持量が 55 wt.% を超えるミクロ多孔性活性炭 (AZC) の開発に成功した[2]。本研究では硫黄担持量増加に伴う硫黄利用率及びサイクル安定性向上のため、AZC 硫黄複合材料に金属酸化物を混合し Li-S 電池を作製し充放電挙動を調査した。

### ２．実験

AZC、硫黄、$MnO_2$ を 40 : 60 : 20 (by wt.) の比にてメノウ乳鉢で均一になるまで混合し大気中にて熱処理を行うことにより AZC-硫黄-金属酸化物複合体 (AZC-S-$MnO_2$) を得た。また、金属酸化物を含まないAZC-硫黄複合体は 40:60 (by wt.) にて同様に作製した。これらを活物質とし、導電助剤アセチレンブラック、結着剤を 84 : 10 : 6 (by wt.%) で混合したスラリーをAl集電箔上に塗布し硫黄正極とした。硫黄正極、リチウム金属負極、電解液として lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI) : tetraglyme (G4) : hydrofluoroether (HFE) = 10 : 8 : 40 (by mol) およびポリオレフィン系微多孔膜セパレータを用いて二極式ハーフセルを構築した。充放電試験条件は 167.2 mA $g^{-1}$ (0.1 C-rate)、電圧範囲 1.0 – 3.0 V、室温 25°C 環境下にて測定した。

### ３．結果および考察

AZC-S および AZC-S-$MnO_2$ を正極活物質とした Li-S 電池の充放電曲線とサイクル特性を Fig.1 に示す。初期の放電曲線は AZC-S および AZC-S-$MnO_2$ ともに大きな差は確認されないが、充電曲線では AZC-S-$MnO_2$ にて 2.2V 以降に容量の伸びが確認される。AZC-S-$MnO_2$ を混合することでサイクルに伴う容量減衰が改善されており、その結果 80 サイクル目にて AZC-S 388 mAh (g-sulfur)$^{-1}$ に対して、 AZC-S-$MnO_2$ 601 mAh (g-sulfur)$^{-1}$ の放電容量を示し、$MnO_2$ を混合することで 200 mAh (g-sulfur)$^{-1}$ もの発現容量の向上に成功した。これは正極中に $MnO_2$ を加えることで反応中間体の電解液への溶出を抑制し、安定したサイクル挙動になることが考えられる。このように硫黄正極の材料設計が硫黄の利用率や安定性に強く影響することが示唆された。

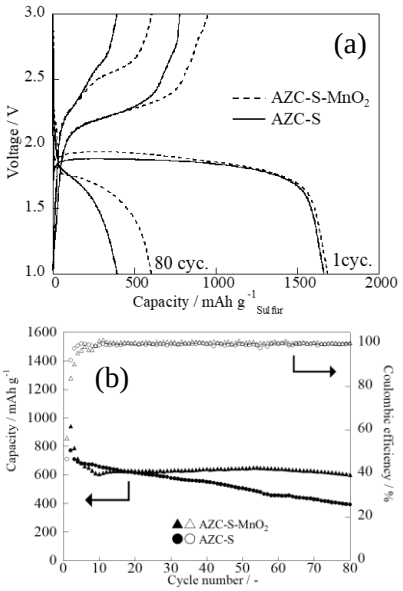



**Fig. 1** Discharge-charge curves (a) and cycle performance (b) of AZC-S-$MnO_2$ (▲△) and AZC-S (●○) cathodes for lithium sulfur batteries.

(1) T. Takahashi et al., *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **25** (2015) 612.
(2) S. Usuki et al., *Electrochemistry*, **85** (2017) 650.
本研究発表は ALCA-SPRING 次世代電池プロジェクトの成果であり謝意を表する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション15（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 11:00 ～ 12:00 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [3G09(学生講演)] Li塩/ジニトリル系高濃度電解液の基礎物性と Li-S電池への適用

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

11:00 ～ 11:15

## [3G10(学生講演)] 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]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

11:15 ～ 11:30

## [3G11(一般講演)] $Li_2S$/C複合正極を用いたリチウムイオン硫黄電池の特性

○浅野 日花莉[1]、笹川 祥平[1]、清田 大勝[1]、劉 佳麗[1]、多々良 涼一[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

11:30 ～ 11:45

## [3G12(一般講演)] リチウム硫黄電池の高エネルギー密度化の方法と課題

○野村 奈央[1]、李 尚霖[1]、劉 佳麗[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3G09

## Li 塩/ジニトリル系高濃度電解液の基礎物性と Li-S 電池への適用

○宇賀田洋介 [1]，上野和英 [1]，獨古薫 [1]，渡邉正義 [1]，（横浜国大院工 [1]）

Fundamental properties and Li-S battery application of highly concentrated Li salt/dinitrile electrolytes

Yosuke Ugata,[1] Kazuhide Ueno,[1] Kaoru Dokko,[1] and Masayoshi Watanabe[1] (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おり、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、ケトエステル、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 塩高濃度電解液中において、配位子交換による $Li^+$イオンの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、LiTFSA 塩/ジニトリル二元混合物の液体構造や輸送特性、電気化学特性を評価し、Li-S 電池への適用可能性についても検討したので報告する。

### ２．実験

アルゴン雰囲気グローブボックス内でLiTFSA(TFSA=bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)とGlutaronitrile(GN)を任意のモル比([LiTFSA]/[GN] = 1/*x*, *x* = 1~20)で混合し、試料を調製した。調製した溶液中での$Li^+$イオンの配位構造を調べるために、Ramanスペクトル測定を行った。いずれの試料においても測定は30 °Cで行った。

### ３．結果および考察

**Fig.1a**に様々なモル比で混合した[LiTFSA]/[GN]二元混合物のRamanスペクトルの結果を示す。2249 $cm^{-1}$付近のRamanスペクトルはGN分子のニトリル基の伸縮振動に由来する。Li塩濃度の増大に伴って、低波数側の$Li^+$イオンに配位していないfree ニトリル基のピークが減衰し、高波数側のboundニトリル基のピークの強度が増大した。それぞれのピーク面積比を用いて、$Li^+$–ニトリル配位数を算出した(**Fig.1b**)。一般的に、有機電解液中での$Li^+$イオンの配位数は4–5であるので、 [LiTFSA]/[GN] < 1/20 (0.05)の希薄領域では$Li^+$イオンは主にGN分子によって溶媒和されており、$[Li(GN)_n]^+$を形成している。[LiTFSA]/[GN] ≥ 1/15 (0.067)の領域では、$Li^+$–ニトリル配位数は4未満であり、contact ion pair (CIP)の形成が進んでいることが示唆された。さらに、[LiTFSA]/[GN] ≥ 1/2 (0.5)の高濃度溶液中では、$Li^+$–ニトリル配位数は3を下回り、GN分子だけでは$Li^+$イオンの配位数を満たすことができない。このことから、$TFSA^-$アニオンが二座配位や架橋型の配位構造($[Li(TFSA)_2]^-$やAGG-II)をとりながら、$Li^+$イオンの配位に参加していることが示唆された。発表当日は、より詳細な液体構造の検討に加えて、[LiTFSA]/[GN]二元混合物の輸送特性、電気化学特性、Li-S電池性能などに関しても報告する。

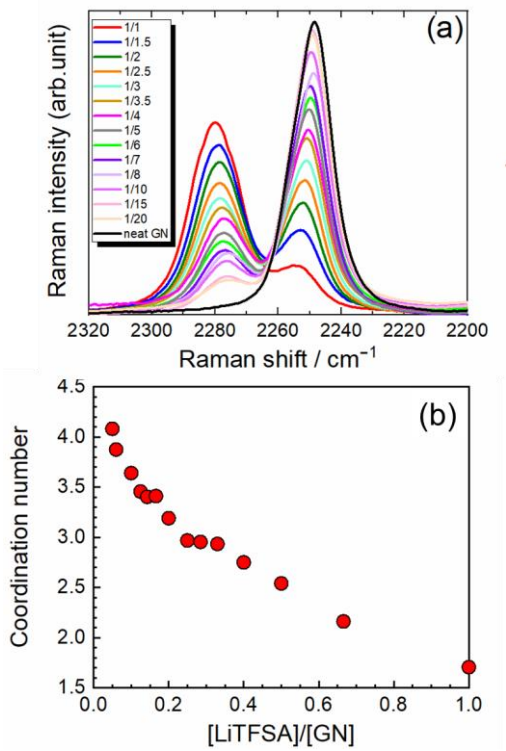



**Fig. 1.** (a) Raman spectra of nitrile group of GN in the [LiTFSA]/[GN] electrolytes measured at 30 °C. (b) $Li^+$-nitrile coordination number in the LiTFSA/GN solutions.

### 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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G10

## 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]([TFSA] = $[N(SO_2CF_3)_2]$) 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 (1.1 mS $cm^{-1}$)が比較的高かった 1 M Li[TFSA] / *n*-butyl methyl ether (*n*-BME), 及び, 塩濃度の最適化を行った *n*-BME 系電解液について, Li-S 電池の適用を行った．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 バインダーを任意の重量比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 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ものの，充電時にデンドライト形成が確認された．当日は，組成の最適化を行った電解液を用いた Li-S 電池特性についても議論する．

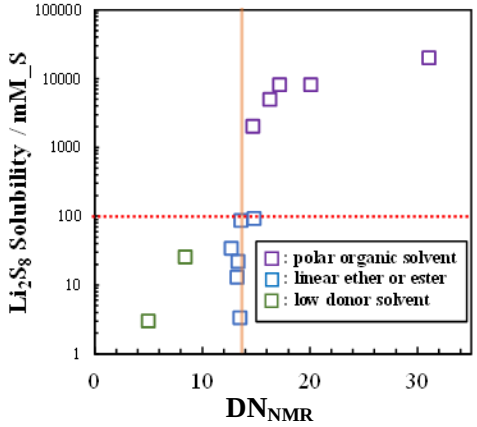



**Fig. 1** Correlation between $DN_{NMR}$ of 1 M Li[TFSA] electrolytes estimated from $^{23}Na$ NMR and $Li_2S_8$ solubility.

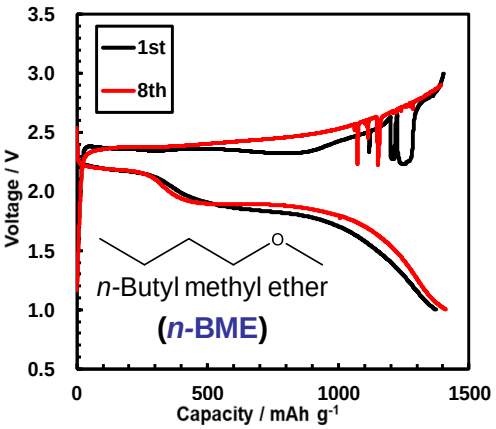



**Fig. 2** Charge and discharge curves of [Li|1 M Li[TFSA]/ *n*-BME|$S_8$:KB:CMC = 6:3:1] cell with a current density of 60 μA $cm^{-2}$ (1/48 C) operated at 30 °C. Voltage range is 1.0 -3.3 V.

### 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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G11

## $Li_2S$/C 複合正極を用いたリチウムイオン硫黄電池の特性

○浅野 日花莉，清田 大勝，笹川 祥平，多々良 涼一，劉 佳麗，
上野 和英，獨古 薫，渡邉 正義（横浜国大院理工）

Performance of Lithium Sulfur Batteries using $Li_2S$/Carbon Composite Cathode

Hikari Asano, Taisho Seita, Shohei Sasagawa, Ryoichi Tatara,
Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe (Yokohama National Univ.)

### １．目的

リチウム硫黄電池は正極活物質に硫黄、負極に金属リチウムを用いた二次電池であり、理論エネルギー密度が大きいなどの多くのメリットを持つ反面、いくつかの問題点が存在する。その一つに、リチウムの溶解析出に伴う電解液の枯渇、リチウムデンドライトの形成がある。硫黄の放電生成物である $Li_2S$ を正極活物質として用いることで、リチウム金属フリーな負極と組み合わせた高容量リチウム硫黄電池の実現が可能となり、リチウムデンドライト問題が解決できる。これまで我々のグループでは $Li_2S$ 電極の集電体としてカーボンペーパーや発泡アルミを用いてきた [1] が、更なるエネルギー密度向上のためには、軽くて安価なアルミ箔を集電体とした $Li_2S$ 電極を用いることが望ましい。そこで本研究では、$Li_2S$ 電極スラリーの組成最適化を検討し、アルミ塗付電極を用いた良好な $Li_2S$ 電極を作製し、その充放電特性を評価することを目的とした。

### ２．実験

$Li_2SO_4$-KB (KB：Ketjen Black) 混合物を高温処理して KB で硫酸イオンを還元し $Li_2S$-KB 複合体を得た [1]。分散助剤とバインダーに分子量の異なる poly(*N*-vinyl pyrrolidone) (PVP)を用い、溶媒に *N*-methyl pyrrolidone (NMP)を使用して、$Li_2S$：炭素：分散助剤：バインダー = 45 : 55 : 6 : 14 の重量比でスラリーを作製し、アルミ箔への塗付・乾燥により $Li_2S$-炭素複合正極を作製した。負極に Li 金属、電解液として lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (Li[TFSA])と sulfolane (SL)を 1:2 の割合で混合した電解液をハイドロフルオロエーテル (HFE)で希釈した$[Li(SL)_2][TFSA]$ : HFE = 1 : 2 を用いてセルを作製した。初期充電時は $Li_2S$ 活性化のために 1/60 C、それ以降のサイクルでは 1/12 C、30℃で充放電試験を行った。

### ３．結果および考察

これまで用いてきた従来の $Li_2S$ 電極スラリー[2] をアルミ箔上に塗布した場合、炭素の著しい凝集により、均質な電極を作製することが困難であった。分散助剤として比較的分子量の小さい PVP を用いることで、炭素種を NMP に良好に分散させることが可能となり、アルミ箔上に均一にスラリーを塗布することが可能であった。このスラリーを用いることで $Li_2S$ の担持量は 3 mg $cm^{-2}$ 程度の電極をアルミ箔集電体上に形成可能であった。これは従来の発泡アルミ集電体を用いた電極と同程度である [2]。**Fig. 1** に $Li_2S$ 担持量 2.1 mg $cm^{-2}$ の電極を用い、対極に金属 Li を用いたハーフセルの充放電曲線を示す。初期サイクルでは $Li_2S$ の活性化と考えられる過電圧が観察された [3]。従来の発泡アルミを用いた系では放電容量は最大で 850 mAh $g^{-1}$ であるのに対し、アルミ箔を用いた本系の発現容量は 700 mAh $g^{-1}$ 程度であった。クーロン効率は 98 %を超え、比較的安定したサイクル特性が得られた。発泡アルミ電極と比較してアルミ箔電極の発現容量が低い理由として、電子伝導パスの形成が不十分のために、活物質利用率が低くなったと考えられる。講演では、電極構造と充放電特性の相関を、電極放電容量の向上の観点から議論する。

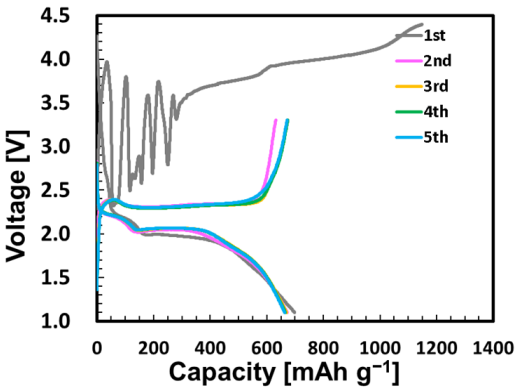



**Fig. 1** Charge discharge curves for a half cell with $Li_2S$ cathode coated on Al foil.

**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。また $Li_2S$ 塗付電極を作製するにあたり、および、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(LIBTEC)から指導を受けた。関係各位に謝意を表す。

**参考文献**

(1). Z. Li *et al.*, *Nanoscale*, 7, 14385-14392 (2015)
(2). Taisho Seita *et al.*, *ACS Energy Lett*, 5, 1-7 (2020)
(3). Yuan Yang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc*. 134, 15387-15394 (2012)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G12

## リチウム硫黄電池の高エネルギー密度化の方法と課題

○野村 奈央，李 尚霖，多々良 涼一，劉 佳麗，上野 和英，獨古 薫，渡邉 正義（横浜国大院理工）

Strategy and Issue for Li-S Batteries with High Energy Density

Nao Nomura, Shanglin Li, Ryoichi Tatara, Jiali Liu, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe(Yokohama National Univ.)

### １．目的

リチウム硫黄(Li-S)電池の高エネルギー密度化には、硫黄担持量の増加と電解液の削減が必須である。リチウムポリスルフィド溶出型の汎用有機電解液を用いた場合、電解液量と硫黄担持量の比(E/S[$\mu L_{\text{-electrolyte}}/mg_{\text{-sulfur}}$])が低下するにしたがって容量が著しく減少してしまう[1]。一方、リチウムポリスルフィド難溶出型の電解液を用いた際には、E/S を小さくしても容量が減少しにくく、高エネルギー密度化に有利であることが報告されている[2,3]。しかし、従来用いられるコインセルにはデッドスペースが多く存在し、過剰量の電解液を用いる必要がある。そこで、デッドスペースの少ないパウチセルを作製し Li-S 電池の高エネルギー密度化を図った。

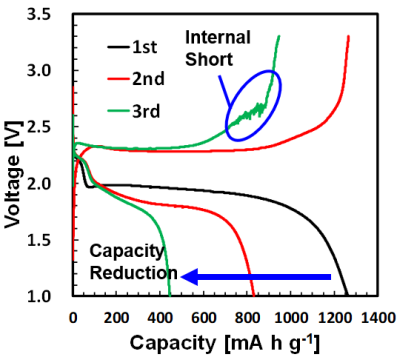



**Fig. 1** Charge and discharge curves of a Li-S pouch cell using SIL-based sparingly solvating electrolytes under lean electrolyte conditions (E/S=3.4).

### ２．実験

溶媒にsulfolane (SL) を用いて、lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (Li[TFSA])と1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (HFE).をモル比2:1:4で混合した溶液$[Li(SL)_2][TFSA]$+4HFEを調製した。硫黄とケッチェンブラック(KB)を3:1で混合し、溶融含浸法（155 ℃、12 h）により複合化した。バインダーとしてカルボキシメチルセルロース（CMC）とスチレンブタジエンゴム(SBR) の混合バインダーを用いてスラリーを調製し、カーボンコートアルミ箔に塗布・乾燥することで正極を得た。負極にLi金属を用いてパウチセルを作製し、電流密度 0.02 C、カットオフ電圧 1.0-3.3 V、30 ℃で充放電試験を行った。

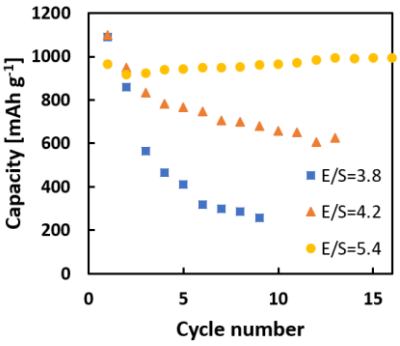



**Fig. 2** Cycle performance of Li-S pouch cells under different E/S.

### ３．結果および考察

今回作製した Li-S パウチセルでは、積層構造により総硫黄担持量を増加させ、かつ真空封止しデッドスペースを削減することで電解液量の削減を可能にし、300 Wh/kg 程度の高エネルギー密度化を達成できた(**Fig. 1**)。しかし、E/S を非常に低くした際には、サイクル安定性が著しく低下する。Li-S パウチセルに用いる電解液量が充放電サイクル安定性に及ぼす影響を検討した結果を **Fig. 2** に示す。E/S ≤ 5 の場合、放電容量がサイクルとともに急激に低下することがわかる。これは、電解液と Li 負極の副反応による電解液の消費により、電池内部で電解液が欠乏することで内部抵抗が増大したことが原因であると考えられる。また、数サイクルで Li デンドライト析出による内部短絡が起きることが確認された。一方、E/S>5 の場合、内部短絡が生じにくくなり、かつ、高い容量を維持できることが確認された。今後、電池内部における電解液の分解反応の抑制を検討する必要がある。

### 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) M.Hagen *et al.*, *J. Power Sources*, **2014**, *264*, 30-34.(2) K.Dokko *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, Al304.
(3) L. Cheng, *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **2016**, *1*, 503-509.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション16（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 13:00 ～ 14:00 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[3G13(一般講演)] 電気化学インピーダンス法によるポリスルフィド溶解性DOL/DMEを電解液としたリチウム硫黄電池正極の放電挙動解析

○橋都 宏汰[1]、門間 聰之[1]、横島 時彦[1]、戸ヶ崎 徳大[1]、中尾 愛子[1]、奈良 洋希[1]、逢坂 哲彌[1]、家路 豊成[2] （1. 早稲田大学、2. 立命館大学）

13:00 ～ 13:15

[3G14(学生講演)] 電気化学インピーダンス法によるポリスルフィド難溶性溶媒和イオン液体を電解液としたリチウム硫黄電池正極の放電挙動解析

平柳 朋恵[1]、橋都 宏汰[1]、門間 聰之[1]、○横島 時彦[1]、戸ヶ崎 徳大[1]、中尾 愛子[1]、奈良 洋希[1]、逢坂 哲彌[1]、家路 豊成[2] （1. 早稲田大学、2. 立命館大学）

13:15 ～ 13:30

[3G15(一般講演)] 硫黄高密度充填した3D-Alフォームを用いた高エネルギー密度 Li-S電池研究開発

○三栗谷 仁[1]、潮崎 文史[1]、Ahn Seongki[1]、奈良 洋希[1]、中村 夏希[1]、逢坂 哲彌[1] （1. 早稲田大学）

13:30 ～ 13:45

[3G16(学生講演)] ルイス酸性 $AlCl_3$–$[C_2mim]Cl$イオン液体中における硫黄系正極の電気化学的挙動

○上村 祐也[1]、佐々木 淳也[1]、辻 優人[1]、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3G13

# 電気化学インピーダンス法によるポリスルフィド溶解性 DOL/DME を電解液としたリチウム硫黄電池正極の放電挙動解析

○橋都 宏汰[1]，門間 聰之[1]，横島 時彦[1]，戸ヶ崎 徳大[1]，中尾 愛子[1]，奈良 洋希[1]，逢坂 哲彌[1]，家路 豊成[2](1.早稲田大学，2.立命館大学)

Electrochemical Impedance Analysis for Discharging Process of Sulfur Cathode in Polysulfide Soluble DOL/DME-based Electrolyte

Kota Hashizume[1], Toshiyuki Momma[1], Tokihiko Yokoshima[1], Norihiro Togasaki[1], Aiko Nakao[1], Hiroki Nara[1], Tetsuya Osaka[1], Toyonari Yaji[2] (1.Waseda Univ., 2.Ritsumeikan Univ.)

## １．目的

リチウム硫黄電池は従来のリチウムイオン電池に比べ高い理論容量密度を持つが，反応中間生成物であるポリスルフィドの電解液への溶出等の問題点により，実用化には至っていない．我々はこれまでにポリスルフィド難溶性の Glyme 系溶媒和イオン液体の使用や，イオン液体含有ポリピロール膜 [1]の使用によるポリスルフィド溶出抑制を検討してきた．一方，正極反応についての詳細な評価は充分に行われていない．そこで，本検討では，特に，ポリスルフィドが溶解して溶出する DOL/DME 系電解液中での硫黄正極の放電反応について，電気化学インピーダンス法を用いて解析した．

## ２．実験

正極には，ケッチェンブラックと硫黄を 1:1 で混合，155 ℃で複合化して S/KB とし，この S/KB とポリフッ化ビニリデン(PVDF)を 9:1 で混合，N-メチル-2-ピロリドン(NMP)で分散させたスラリーをアルミ箔上に塗布したもの(S 担持量:約 0.3 mg $cm^{-2}$ )を使用した。また，負極にはリチウム金属箔，電解液には 1,3-ジオキソラン(DOL)，ジメトキシエタン(DME)を 1:1 で混合した溶媒にビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム(LiTFSI)を 1 mol/$dm^3$ 溶かしたものを使用し，Li-S ハーフセルを作製した．電気化学的測定には放充電サイクル試験及び電気化学インピーダンス法(EIS)を用い，EIS の測定条件は，0.1 C で放電を行い，各 DOD において放電を停止し，100 kHz から 1 mHz の周波数範囲で振幅は 10 mV とした． 測定前には硫黄の活性化を目的として 0.1 C (167.2 mA $g^{-1}$)で 1 cycle プレ放充電を行った．

## ３．結果および考察

放電曲線と DOD ごとに測定したインピーダンスのナイキストプロットをそれぞれ Fig. 1(a), (b)に示す．図より，100 kHz から 10 Hz までの高周波側半円はプレ放充電前に比べ充電後(PEIS1)では大きくなり，その後 DOD 約 40 %(PEIS5)では小さくなり，以降変化がない．また，プレ放充電前の開回路電圧は 2.5 - 2.9 V 程度であり，充電後の開回路電圧は $S_8/S_8^{2-}$反応電位とされる 2.4 - 2.3 V で，PEIS5 の開回路電圧が $S_4^{2-}/S_2^{2-}$などの反応電位とされる 2.1 – 2.2 V であったことから，プレ放充電前，PEIS5 では $S_8/S_8^{2-}$など $S_8$ に由来する反応が EIS に現れていないと考えられる．つまり，放電初期の高周波側半円は負極側に由来する成分など DOD によらない成分と，$S_8/S_8^{2-}$の反応に由来すると考えられる．なお, PEIS10 からさらに 1.5 V にて 10 h の定電圧(CV)放電を行うことで，低周波側の半円の拡大が確認されることから，この低周波数側半円が，$S_4^{2-}/S_2^{2-}$や $S_2^{2-}/S^{2-}$のような放電後期に起こる反応に由来すると考えられる．

また X 線吸収端近傍構造(XANES)を DOD ごとに測定し，ピーク強度から $S_8$ の量が 2nd プラトー(2.1 – 2.2 V)の中盤までに減少したことが示唆された．発表では XANES と電気化学測定結果について議論する．

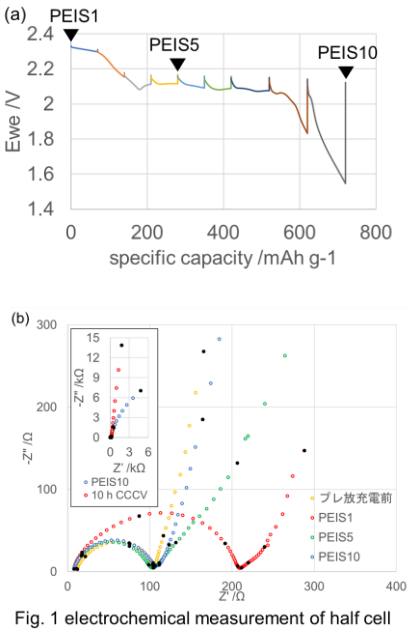



Fig. 1 electrochemical measurement of half cell (a) discharge curve (b) Nyquist plot

(1) Natsuki Nakamura et al., J Power Sources, **274**, 1263-1266 (2015).

**謝辞**　本研究は一部 JST 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)にて行われた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G14

# 電気化学インピーダンス法によるポリスルフィド難溶性溶媒和イオン液体を電解液としたリチウム硫黄電池正極の放電挙動解析

平柳朋恵[1]，橋都宏汰[1]，門間聰之[1]，○横島時彦[1]，　戸ヶ崎徳大[1]，中尾愛子[1]，奈良洋希[1]，逢坂哲彌[1]，家路豊成[2]
（早稲田大学[1]，立命館大学[2]）

Electrochemical Impedance Analysis for Discharging process of Sulfur Cathode in Ionic Liquid Electrolyte
Tomoe Hirayanagi,[1] Kota Hashizume,[1] Toshiyuki Momma,[1] Tokihiko Yokoshima,[1] Norihiro Togasaki,[1] Aiko Nakao,[1] Hiroki Nara,[1] Tetsuya Osaka,[1] and Toyonari Yaji[2] (Waseda Univ.,[1] Ritsumeikann Univ. [2])

## １．目的

硫黄は，その理論容量の高さやエネルギー密度の観点から次世代正極材料として注目を集めている．しかし，中間体であるポリスルフィドの電解液への溶出によるサイクル特性低下のため，実用化には至っていない．この課題に対し，ポリスルフィド難溶性の溶媒和イオン液体を電解液に適用する試みが為されている．[1] しかし，溶媒和イオン液体を電解液とした際の放電挙動は充分には明らかにされていない．そこで，電気化学インピーダンス法を用いて放電時における内部状態の解析を試みた．

## ２．実験

硫黄と ketjen black(KB)を重量比 1:1 で混合し，硫黄を加熱溶融させることで，S/KB 複合体を作製した．バインダーには polyvinylidene difluoride(PVdF)を用い，重量比 S/KB:PVdF=9:1 として，S/KB 複合体正極(硫黄担持量：0.29 mg $cm^{-1}$)を作製した．イオン液体は，Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Lithium(LiTFSI)を Triglyme(G3)にモル比で 1:1 になるように溶解させた[Li(G3)][TFSI]を作製した．これを Hydrofluoroether(HFE)で 5 倍に希釈したものを電解液に用いた．負極に Li foil を使用してコインセルを作製し，1.5-3.0 V のカットオフ電圧のもと，0.1 C で 1 cycle エイジングを行ってから，インピーダンス測定を行った．インピーダンスの測定の測定箇所は，放電前・放電後と各プラトーの開始及び終了時とした．インピーダンスの測定条件は，周波数範囲：100 kHz-1 mHz，振幅電圧：10 mV とした．

## ３．結果および考察

各 DOD においてインピーダンスを測定した際の放電曲線を Fig.1，得られたナイキストプロットを Fig.2 に示す．放電前①のナイキストプロットにおいて，100 kHz-10 Hz と 10 Hz-1 Hz の 2 か所に円弧が現れた．Li 対称セル及び KB 対称セルの結果より，Fig.2 中の高周波側の円弧はリチウム電荷移動抵抗及び KB 由来の抵抗であることが示唆された．低周波側の円弧に関して，コインセルを作製しエイジングを行わずに 2 h のレストを置いた後のインピーダンスでは低周波側に円弧が現れなかったことを鑑みると，Fig.2 中の低周波の円弧は硫黄の反応に由来すると考えられる．低周波側の円弧は，②から⑥へと放電を進めるに伴い，頂点周波数が徐々に低周波側に移動するように拡大していることが確認された．これより，放電深度が深い部分の反応ほど，時定数が大きいことが示唆された．発表では，X 線吸収端近傍構造(XANES)測定による硫黄の状態と電気化学測定結果について併せて議論する．

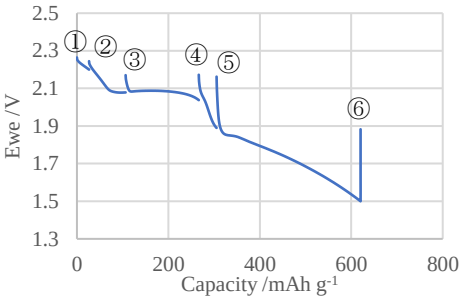


Fig.1 Discharge curve

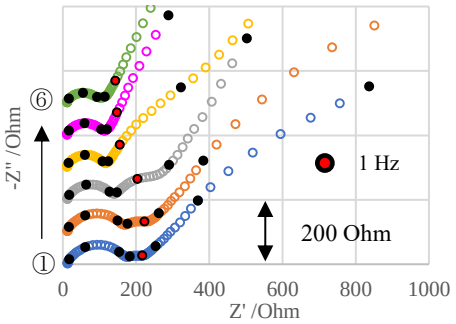


Fig.2 Nyquist plot at various DOD

(1) Kazuhide Ueno et al, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 40, 20509-20516

**謝辞**　本研究は一部 JST 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)にて行われた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G15

## 硫黄高密度充填した 3D-Al フォームを用いた高エネルギー密度 Li-S 電池研究開発

○三栗谷 仁[1]，潮崎 文史[1]，Ahn Seongki[1]，奈良 洋希[1]，中村 夏希[2]，逢坂 哲彌[1,2]
（早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構[1]，早稲田大学先進理工学部[2]）

Research and development of high energy density Li-S battery with high sulfur loading cathode using 3D-Al foam
Hitoshi Mikuriya,[1] Ayahito Shiosaki,[1] Seongki Ahn,[1] Hiroki Nara ,[1] Natsuki Nakamura ,[2] and Tetsuya Osaka[1,2]
(Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University[1])
(School of Advanced Science and Engineering, Waseda University[2])

### 1．目的

近年高エネルギー密度が期待できるリチウム硫黄電池の開発が広く行われており、懸念事項とされる正極活物質の電解液への溶出現象は、不溶性電解液である溶媒和イオン液体の活用や選択透過膜の活用[1)]による改善が報告されている。その正極の集電体としてアルミニウム箔を用いて、S/KB 複合体をコーティングする方法が従来から用いられてきたが、塗工量増加による硫黄担持量の増加は、Li イオンや電子のパスの長距離化による分極の増大のため比較的高いレートを維持することは容易ではない。この課題を解決するため、一般的なアルミ箔に比べて 10 倍以上の硫黄担持量でも十分機能する 3D-Al フォームを用いた電極を報告してきた[2)3)]。本検討では 3D-Al フォームに硫黄を高坦持する工法の最適化を図り、高エネルギー密度の Li-S ラミネート電池の作製を試みた。

### 2．実験

硫黄 S:Ketjenblack (KB) = 6 : 4 wt%で混合・加熱浸透し、12 h ボールミルで分散した S/KB 複合体：バインダー = 96.5 : 3.5 wt%の処方にてスラリーを作製した。このスラリーを厚さ 1 mm の 3D-Al フォーム(セルメット)に S=15.1～15.4 mg/cm$^2$ 担持させた後に、プレス(t=0.4 mm)した正極電極(6 層)と負極 Li/Cu 箔(7 層)、そして LiTFSI と monoglyme : triglyme = 1 : 1(vol%)とからなる混合溶媒和イオン液体を hydrofluoroether で希釈した電解液(LiTFSI : G1/G3 : HFE = 1 : 1 : 4 (molar ratio))を用いて、5 Ah (70 mm×70 mm) クラスのラミネートセルを作製した。セル作製直後の Li ドープ処理として、C レート=0.01、下限電圧 1.0 V で放電し、以降 C レート=0.01、カットオフ電圧 1.0 V-3.3 V の充放電を行い評価した。

### 3．結果および考察

セル設計する場合、電解液が電極およびセパレータの空孔をどれくらい満たすかという電解液空孔充填率の指標が重要である。Fig.1 に E/S（硫黄 1 mg 当たりの電解液量(μℓ)）および電解液空孔充填率(%)と重量エネルギー密度 (Wh/kg) の関係を示す。電解液空孔充填率が 100%未満、つまり E/S=1.7 未満の場合は電池として成り立たたない。E/S を 1.7 に近づけるための施策の一つとして、3D-Al フォームに均一に塗布し、Al フォームの孔を塞がないことでイオン導伝性を向上させる工法を用い、E/S=2.3 でも初期容量 1090 mAh/g-S が得られることを確認した。Fig.2 に作製した Li-S ラミネート電池の充放電曲線を示す。高担持高効率(S=15.4 mg/cm$^2$、1167 mAh/g-S)で容量 5.3 Ah のセルが得られ、エネルギー密度(ラミネート、タブを除く)は 269 Wh/kg、430 Wh/ℓ を達成した。

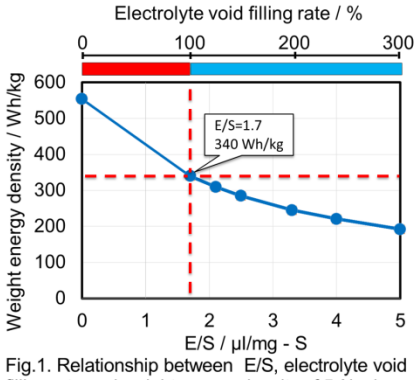



Fig.1. Relationship between E/S, electrolyte void filling rate and weight energy density of 5 Ah class large scale Li-S laminated cell (70 mm × 70mm).

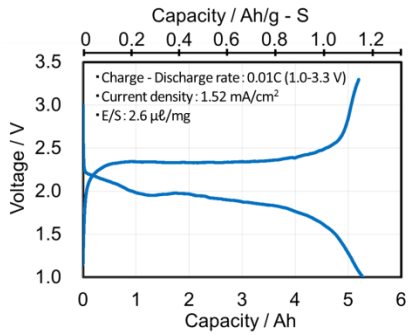



Fig.2. Charge-Discharge curves of 5 Ah class large scale Li-S laminated cell (70 mm×70 mm).

**参考文献**

(1) N.Nakamura et al., *J. Power Sources*, **274**, 1263-1266 (2015).
(2) H.Mikuriya et al., PRiME, A03-0444 (2016).
(3) T. Yokoshima et al., 第 57 回電池討論会要旨集, 3B25 (2017).

**謝辞**

本研究は一部 JST 戦略的創造研究推進事業 ALCA-SPRING の一環として行われたものである。ALCA 並びにセルメットを提供して頂いた住友電気工業㈱の関係各位に深謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G16

## ルイス酸性 $AlCl_3$–[$C_2$mim]Cl イオン液体中における硫黄系正極の電気化学的挙動

○上村祐也[1]，佐々木淳也[1]，辻　優人[2]，津田哲哉[1]，桑畑　進[1]（阪大院工[1]，阪大工[2]）

Electrochemical Behavior of Cathodes with Sulfur in a Lewis Acidic $AlCl_3$–[$C_2$mim]Cl Ionic Liquid
Yuya Uemura,[1] Junya Sasaki,[1] Yuto Tsuji,[2] Tetsuya Tsuda,[1] and Susumu Kuwabata[1]
(Graduate School of Engineering,[1] and School of Engineering,[2] Osaka Univ.)

### １．目的

アルミニウムアニオン二次電池は，負極に金属アルミニウムを利用する新しい電池として期待されている。正極には，高容量な負極に適した性能が求められることから，我々は高容量化が期待できる硫黄系材料に注目している[1]。この電池系では，塩化アルミニウム系イオン液体を電解液として用いることが一般的であるが[2]，このイオン液体中の硫黄の電気化学的挙動についての調査は十分に行われていない。本研究では，硫黄系合材電極を作製し，ルイス酸性 $AlCl_3$–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([$C_2$mim]Cl)イオン液体中における電気化学的挙動の解明を試みた。

### ２．実験

電解液には $AlCl_3$ と[$C_2$mim]Cl を 60.0 : 40.0 のモル比になるよう混合して得られたイオン液体[2]，負極及び参照極には金属アルミニウムを用いた。正極には，硫黄または $Al_2S_3$ を活物質とする合材電極を使用した。合材電極は活物質材料とカーボンナノチューブ， PTFE を 50 : 45 : 5 wt%の比率で混合・混錬し，シート状にしたものを Mo 板に圧着することで作製した。$Al_2S_3$ 合材電極の作製については，全ての作業を大気非暴露条件下で行った。

### ３．結果および考察

60.0–40.0 mol% $AlCl_3$–[$C_2$mim]Cl イオン液体に硫黄及び $Al_2S_3$ 合材電極を浸漬し，開回路電位を測定したところ，それぞれ 1.13 V，0.68 V を示した。後者の電位がよりネガティブになったのは，硫黄の価数が−2 であることが理由だと考えられる。Fig. 1a は硫黄合材電極のサイクリックボルタモグラムである。開回路電位から貴な方向へ電位を掃引すると，1 サイクル目において 0.60 V 付近に還元波が確認され，2 サイクル目は 1.60 V 付近に酸化波が現れたことより，両者が電気化学対であることが分かった。$Al_2S_3$ 合材電極で同様の測定を行うと，1 サイクル目から酸化波が現れ，その電気化学挙動は硫黄合材正極の 2 サイクル目のものと酷似していた (Fig. 1b) 。塩化アルミニウム系イオン液体中での硫黄の電気化学反応として，次のものがこれまでに提案されているが[3]，$Al_2S_3$ を用いた報告例はなかった。

$$3S + 8\,[Al_2Cl_7]^- + 6e^- \rightleftarrows Al_2S_3 + 14[AlCl_4]^-$$

$Al_2S_3$ が電極反応に直接関与することを実験的に確認したことで，硫黄系材料を活物質とする新たなアルミニウムアニオン二次電池用正極の開発に繋がる知見が得られた。

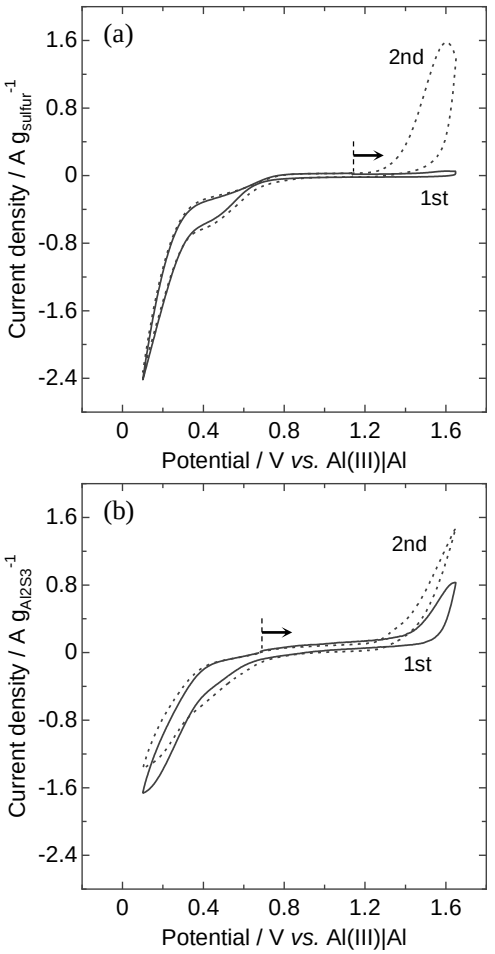



Fig. 1 Cyclic voltammograms recorded at (a) sulfur and (b) $Al_2S_3$ composite cathodes. The scan rate was 1 mV $s^{-1}$. The experiments were conducted at 298 K. (—) 1st cycle, (- - -) 2nd cycle.

(1) 上村祐也, 津田哲哉, 松本 一, 桑畑 進, 電気化学会第 56 回大会要旨集, 1G22 (2019).
(2) T. Tsuda, G. R. Stafford, and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H5007 (2017).
(3) T. Gao, X. Li, X. Wang, A. J. Peares, S. B. Lee, M. Noked, C. Wang, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 9898 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション17（一般講演）

2020年3月19日(木) 14:00 ～ 14:45 B1会場(電池) (5111)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[3G17(一般講演)] 硫黄変性ポリアクリロニトリル「 SPAN」を適用したリチウム-硫黄二次電池の特性

○撹上 健二[1]、君島 孝一[1] （1. 株式会社ADEKA）

14:00 ～ 14:15

[3G18(一般講演)] リチウム過剰系正極に対するアニオン欠陥導入と電気化学特性

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

14:15 ～ 14:30

[3G19(一般講演)] Oxygen release behavior of $Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$ cathode materials

○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

©公益社団法人 電気化学会

# 3G17

## 硫黄変性ポリアクリロニトリル「SPAN」を適用したリチウム - 硫黄二次電池の特性

○撹上健二，君島孝一（株式会社 ADEKA）

Characteristics of Lithium-Sulfur (Li-S) Secondary Battery using Sulfurized Polyacrylonitrile (SPAN)

Kenji Kakiage and Kouichi Kimijima (ADEKA Corp.)

### １．目的

高容量かつレアメタルフリーな硫黄系活物質を用いたリチウム - 硫黄二次電池（Li-S 電池）は、次世代蓄電池の 1 つとして期待されている [1]．しかしながら、充放電を行った際に生成するリチウムポリスルフィド（$Li_2S_x$）が電解液に溶出または電解液と副反応を起こすため、現行のリチウムイオン二次電池（LIBs）に比べて電池寿命が大幅に短いなどの課題があり、Li-S 電池は本格的な実用化に目処が立っていないのが現状である．

硫黄変性ポリアクリロニトリル（sulfurized polyacrylonitrile：SPAN）は、硫黄成分の電解液への溶出が抑制された硫黄系活物質であり [2-4]、我々は SPAN の量産化検討を行っている [5-7]．今回は、当社の SPAN を活物質として用いた Li-S 電池のポテンシャルを明らかにすることを目的として、各種充放電特性を評価した．

### ２．実験

当社にて合成した SPAN（硫黄含有量：37-38 wt%，活物質容量：520-545 mAh/g）を活物質として使用し、SPAN 正極（SPAN / AB / SBR / CMC-Na = 92.0 / 5.0 / 1.5 / 1.5, wt%；カーボンコート Al 集電体；1-5 mAh/cm$^2$）を作製した．この SPAN 正極と Li 金属負極から構成される Li-S セル（CR2032 コイン型ならびに 100-300 mAh ラミネート型；1.0 M $LiPF_6$ in EC-$DEC_{50/50(vol.\%)}$）を組立て、各種充放電特性を評価した．

### ３．結果および考察

図 1 に、SPAN 正極を用いた Li-S セルの初期作動（1.0-3.0 V, 0.2C-rate, 30 ºC, 10 サイクル）後に行った充放電サイクル試験（1.0-3.0 V, 0.5C-rate, 30 ºC）の結果を示す．SPAN 以外の正極を用いたセルにおいては、明確な容量低下が観測された．一方で、SPAN 正極セルは優れた充放電サイクル寿命を示し、300 サイクル後も容量維持率は 100%であった．また、SPAN 正極の安定性評価を目的として、約 200 サイクル毎に Li 金属負極と電解液を新品に交換して充放電サイクル試験を行った場合には、SPAN 正極は 2,500 サイクル後であっても 95%を超える容量維持率を示した．図 2 には、60 ºC で充放電サイクル試験（0.2C-rate）を行った結果を示す．高温条件であるにも関わらず、250 サイクルでの容量低下は見られなかった．以上の結果は、SPAN 正極を用いた Li-S セルにおいては、汎用のカーボネート系電解液への硫黄成分の溶出や副反応が抑制されたため、また上限電圧が低いために電解液の酸化分解も抑制されたため、と考えられ、長寿命な Li-S 電池を実現できる可能性を示した．当日は、280 Wh/kg 以上の高エネルギー密度な Li-S セルを試作した結果についても発表する．

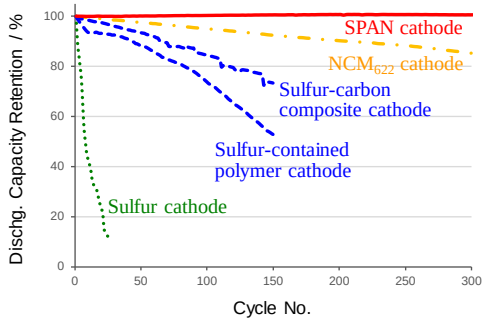



Fig. 1. Cycle performance (0.5C-rate, 30 ºC) of the CR2032 coin-type cells with various cathodes / Li-metal anode.

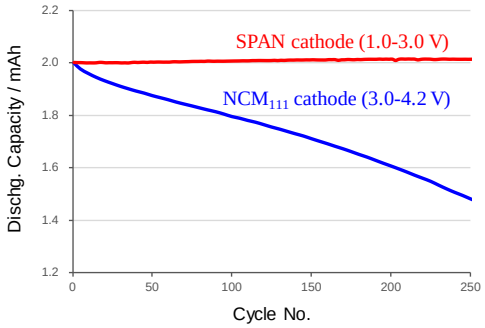



Fig. 2. Cycle performance at high temperature (0.2C-rate, 60 ºC) of the CR2032 coin-type cells with SPAN and $NCM_{111}$ cathodes / Li-metal anode.

(1) A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, and Y.-S. Su, *Chem. Rev.* **114**, 11751 (2014). (2) J. Wang, J. Yang, J. Xie, and N. Xu, *Adv. Mater.* **14**, 963 (2002). (3) S. S. Zhang, *Energies* **7**, 4588 (2014). (4) T. Miyuki, T. Kojima, and T. Sakai, *The Latest Technological Trend of Rare Metal-Free Secondary Batteries*, CMC Publishing, Tokyo (2013). (5) 株式会社 ADEKA，プレスリリース（2018 年 12 月 17 日）. (6) 撹上健二，月刊 JETI, 2019 年 4 月号（Vol. 67, No. 4）, 52 (2019). (7) 撹上健二，月刊車載テクノロジー, 2019 年 7 月号（Vol. 6, No. 10）, 42 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G18

## リチウム過剰系正極に対するアニオン欠陥導入と電気化学特性

○中村崇司[1]，太田健斗[1]，木村勇太[1]，鶴田一樹[2]，為則雄佑[2]，雨澤浩史[1]（東北大学[1]，JASRI[2]）

Introduction of anion defects into Li-rich cathodes and their influences on electrochemical properties
Takashi Nakamura,[1] Kento Ohta,[1] Yuta Kimura,[1] Kazuki Tsuruta,[2] Yusuke Tamenori,[2] Koji Amezawa[1]
(Tohoku Univ.,[1] JASRI[2])

### 1．目的

Li 過剰系正極は 250 mAh $g^{-1}$ 以上の高エネルギー密度を実現できることから次世代 Li イオン電池正極として注目されている。本材料では酸素脱離を伴う「活性化」や、事前の部分還元処理により電極特性を改善できることが報告されている[1,2]。これらの報告は、Li 過剰系正極の電極特性と酸素欠損が密接に結びついていることを示唆している。しかしながら、材料中に存在する酸素欠損を定量的に制御することが困難であるため、これまで酸素欠損が Li 過剰系正極の電気化学特性に与える影響は適切に評価されてこなかった。以上の背景を踏まえ、本研究では固体電解質リアクターを活用して Li 過剰系正極 $Li_{1.2}Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ の酸素欠損量を精密に定量制御し、同材料における酸素脱離の挙動とそれが電気化学特性に与える影響を明らかにする。

### 2．実験

$Li_{1.2}Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ は、LiOH・$H_2O$ と Ni-Co-Mn 複合炭酸塩の固相反応法により合成した。酸化物イオン伝導体（Y 添加 $ZrO_2$: YSZ）保護管に正極活物質を封入し、YSZ 管の内外に Pt 電極を設置することで固体電解質リアクターを構成した。YSZ はほぼ純粋な酸化物イオン伝導体であるため、セルに流した電気量からサンプルの酸素脱離量を推算することが可能となる。酸素脱離による電荷補償機構を明らかにするため、任意の酸素組成を持つサンプルの電子構造を軟 X 線吸収分光測定（BL27SU、SPring-8）により評価した。ま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 $LiPF_6$-EC/EMC を用いて電気化学セルを作製し、電極特性の評価を行った。

### 3．結果および考察

Figure 1 に $Li_{1.2}Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ の酸素脱離挙動を示す。縦軸 O/M はサンプル中の酸素と全金属イオンのモル比であり、1 は定比組成を、1 より小さい領域は酸素欠損組成であることを示している。また横軸は、酸素組成に対応する平衡 $P(O_2)$である。X 線回折測定の結果、$Li_{1.2}Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ は、①もとの結晶構造を維持したまま約 3 mol%の酸素欠損を受け入れられること、②それ以上の酸素欠損をサンプルに導入すると還元分解すること、が分かった。また酸素量の異なるサンプルの X 線吸収分光スペクトルより、酸素脱離初期では Ni が、後期では Co が選択的に還元されることが分かった。以上の結果は、材料に酸素欠損を導入する際の“設計図”となる重要な基礎科学的知見である。

また酸素欠損が電池特性に与える影響を評価するため、pristine, 1 mol%酸素脱離サンプル、3 mol%酸素脱離サンプルの電極特性を評価した。発表では、酸素脱離サンプルの電気化学応答、X 線吸収分光測定、TEM 微細構造観察の結果などを考慮して、酸素欠損が充放電プロセスや酸化還元機構に与える影響について議論する。

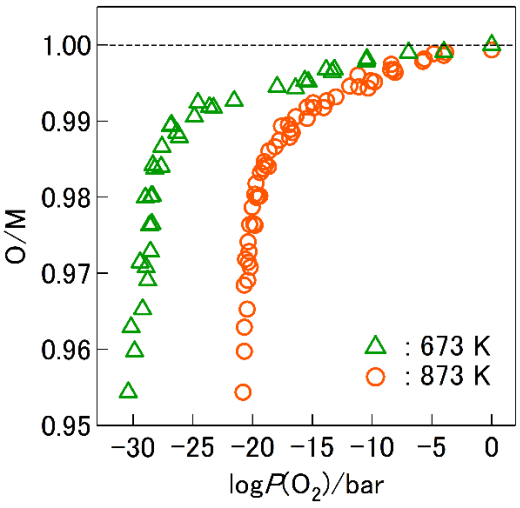



Figure 1. Oxygen content variation of $Li_{1.2}Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ evaluated by thermogravimetry and coulometric titration.

**謝辞**:本研究は JSPS 科研費（JP18K05288）の助成を受けたものです。

(1) D. Ye, G. Zeng, K. Nogita, K. Ozawa, M. Hankel, D. J. Searles, L. Wang, *Adv. Funct. Mater*. 2015, **25**, 7488.
(2) K. Kubota, T. Kaneko, M. Hirayama, M. Yonemura, Y. Imanari, K. Nakane, R. Kanno, *J. Power Sources* 2012, **216**, 249.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3G19

## Oxygen Release Behavior of Li(Ni,Co,Mn)$O_2$ Cathode Materials

Xueyan Hou,[1] Kento Ohta,[1] Takashi Nakamura,[1] Yuta Kimura,[1]
Yusuke Tamenori,[2] Kazuki Tsuruta,[2] and Koji Amezawa[1] (Tohoku Univ.,[1] JASRI[2])

### 1. Introduction

It is a pressing mission to build reliable energy storage devices with both high energy density and safety for our sustainable society. One essential strategy is to establish the next-generation Li ion batteries. To solve safety problem, understanding the mechanism of oxygen release from cathode active materials is of vital importance, because exothermic reactions between organic liquid electrolytes and oxygen from cathode materials may trigger thermal runaway[1]. In this work, we investigated the oxygen release behaviors of cathode materials Li($Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}$)$O_2$ (NCM111) and Li($Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}$)$O_2$ (NCM523) by coulometric titration. Charge compensation and crystal structure changes due to the oxygen release were also studied by soft X-ray absorption spectroscopy and XRD.

### 2. Experimental

NCM powders were synthesized by solid state reaction between precursors and LiOH • $H_2O$. Oxygen release behavior was evaluated by coulometric titration using yttria stabilized zirconia as oxide ion conductor. Samples with different oxygen extraction were also prepared by coulometric titration method. XRD and soft X-ray absorption spectroscopy (SXAS) by the fluorescence yielding (FY) mode were carried out on the pristine and the oxygen extracted samples.

### 3. Results and discussion

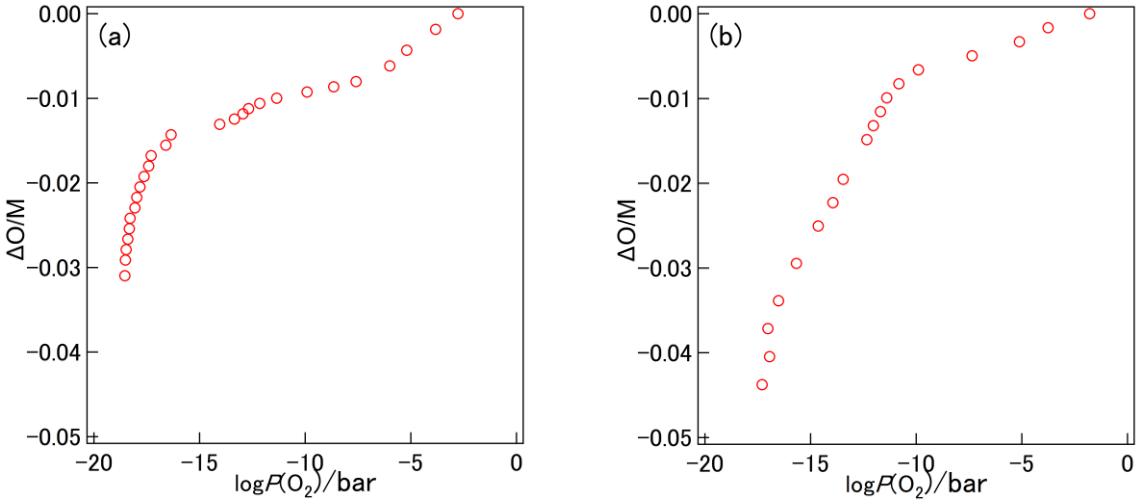



Fig. 1. Oxygen content variation with log$P(O_2)$ of NCM111 (a) and NCM523 (b) at 873K.

Oxygen release behavior, the nonstoichiometric variation of oxygen, of NCM111 and NCM523 is shown as a function of log$P(O_2)$ in Fig. 1-a and b. In these graphs, the vertical axis represents the molar ratio of the extracted oxygen and the sum of metals (Li, Ni, Co and Mn). The oxygen nonstoichiometric behavior of these cathode materials are different. For NCM111, the slope of the oxygen content variation is steep in the higher $P(O_2)$ region, moderate in the intermediate $P(O_2)$ region and becomes steep again in the lower $P(O_2)$ conditions. For NCM523, the overall slope of the oxygen variation is steeper than NCM111. In the measurement process, NCM111 underwent 3.1% oxygen extraction, and NCM523 underwent 4% oxygen extraction without reduction decomposition. For further investigation, the oxygen extracted samples with different oxygen deficiency were prepared, and their crystal structures and charge compensation were investigated by XRD and SXAS. In the presentation, influences of the oxygen deficiency on crystal and electronic structures will be discussed.

**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.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# 【電池の新しい展開】

## セッション13（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 09:00 ～ 10:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[3H01(一般講演)] ソフトカーボン電極のリチウム・ナトリウム・カリウムインサーション特性

○久保田 圭[1]、齋藤 陸遙[1]、伊藤 祐司[2]、猪瀬 耐[2]、井上 浩文[2]、武内 正隆[2]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学、2. 昭和電工株式会社）

09:00 ～ 09:15

[3H02(一般講演)] イオン液体一水溶液複合電解質中におけるナトリウムイオン電池に関する基礎検討

○稲澤 信二[1]、山田 泉[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[2,1]、安部 武志[2,1]（1. 京都大学 大学院 工学研究科、2. 京都大学 大学院 地球環境学堂、3. 京都大学 産官学連携本部）

09:15 ～ 09:30

[3H03(学生講演)] マンガン系ナトリウム過剰酸フッ化物材料の結晶構造及び電気化学特性

○小林 朗生[1]、藪内 直明[1,2]（1. 横浜国立大学、2. 京都大学 ESICB）

09:30 ～ 09:45

[3H04(学生講演)] ジグザグ層状型 $NaMn_{1-x}Me_xO_2$ (Me = Mn, Cu, Zn)の合成と電気化学特性

○三浦 佑介[1]、藤谷 尚也[1]、佐藤 周平[1]、熊倉 真一[1]、久保田 圭[1]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3H01

## ソフトカーボン電極のリチウム・ナトリウム・カリウムインサーション特性

○久保田 圭[1]，齋藤 陸遙[1]，伊藤 祐司[2]，猪瀬 耐[2]，井上 浩文[2]，
武内 正隆[2]，駒場 慎一[1]（東京理科大[1]，昭和電工 (株)[2]）

Electrochemical Li, Na, and K Insertion Properties of Soft Carbon Negative Electrodes
Kei Kubota,[1] Takasumi Saito,[1] Yuji Ito,[2] Tsuyoshi Inose,[2] Hirofumi Inoue,[2] Masataka Takeuchi,[2] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo Univ. Sci.,[1] Showa Denko K.K.[2])

### 1．目的

炭素材料へのアルカリ金属の挿入反応はアルカリ金属蒸気を利用して古くから研究されてきた。それを基に、リチウムやナトリウムイオン二次電池の負極活物質として、黒鉛や難黒鉛性炭素への電気化学的リチウム・ナトリウム挿入脱離反応が研究されてきた。電気化学的なカリウム挿入脱離反応は、2015 年に我々と Ji らが黒鉛を用いて報告している[1,2]。Ji のグループは易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）が黒鉛よりも優れたカリウム電池出力特性と充放電寿命特性を示すと述べている[2]。本研究では、この高特性がカリウムに限った特有現象に由来するか、更にはアルカリ金属の電気化学的挿入脱離反応を系統的に理解するため、ソフトカーボンを様々な熱処理温度で合成し、リチウム、ナトリウム、カリウムイオンの電気化学的挿入脱離挙動を調べた。

### 2．実験

石油系ニードルコークス粉末を 800 – 2800 ºC で 2 時間、Ar もしくは N2 雰囲気下で熱処理することでソフトカーボンを合成した。得られたソフトカーボンを電極活物質とし、ポリアクリル酸ナトリウムおよびアセチレンブラックと 85: 5: 10 の重量比でイオン交換水と混合し、銅もしくはアルミ箔上に塗布･乾燥することで作製した合剤電極を作用極として用い，対極および参照極にはリチウム、ナトリウムもしくは金属カリウム箔、電解液にはビス(フルオロスルホニル)アミドのリチウム、ナトリウム、カリウム塩 (AFSA (A = Li, Na, K )) を炭酸エステル系溶媒に 1 mol $dm^{-3}$ それぞれ溶解した溶液を用い、コインセルもしくは三極式セルを利用して電気化学特性を評価した。

### 3．結果および考察

リチウム、ナトリウム、カリウムセルにおけるソフトカーボン電極の可逆容量と熱処理温度との関係を Figure 1 に示す。リチウムセルでは、熱処理温度が 800 から 1900 ºC に上昇すると、可逆容量が 700 から 250 mAh $g^{-1}$ に減少し、1900 ºC 以上で増加している。これは Dahn らによる結果と一致する[3]。ナトリウムセルでは、熱処理温度の上昇に伴って可逆容量が単調に減少している。これは黒鉛化の進行によって構造中の欠陥が減少し、Na 吸蔵サイトが減少したためだと考えられる。カリウムセルでは、可逆容量が 1900 ºC までわずかに減少し、1900 ºC 以上ではわずかに増加している。熱処理温度の上昇に伴う可逆容量の減少増加傾向はリチウムセルと類似しているが、その変化量はリチウムセルよりも非常に小さい。可逆容量と炭素の微細構造は密接に関係しており、X 線回折、小角 X 線散乱、ラマン分光、によってソフトカーボン試料の初期構造およびアルカリ金属挿入後の構造を詳細に調べた。当日はその微細構造と電気化学的なリチウム・ナトリウム・カリウムイオンの挿入特性との相関についても発表する。

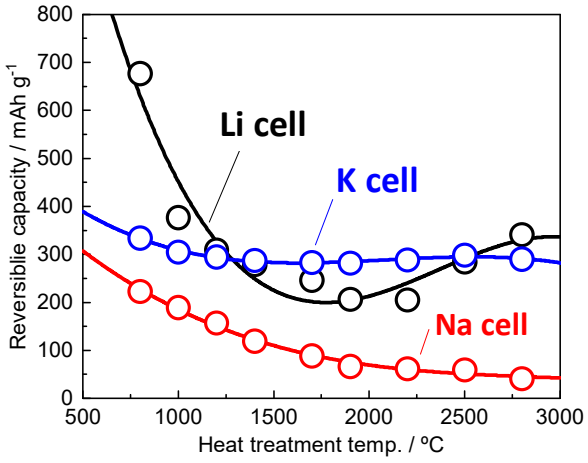



**Figure 1.** Plots of reversible capacity of soft carbon electrodes vs. heat-treatment temperature of coke to synthesize the soft carbon samples.

### 参考文献

1. S. Komaba, K. Kubota, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **60**, 172 (2015).
2. Z. Jian, W. Luo and X. Ji, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11566 (2015).
3. J. R. Dahn, *et al., Science*, **270**, 590 (1995).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H02

## イオン液体―水溶液複合電解質中における負極へのナトリウムイオン挿入脱離挙動の検討

山田 泉[1], ○稲澤 信二[1], 近藤 靖幸[2], 横山 悠子[3], 宮原 雄人[1], 宮崎 晃平[1,2], 安部 武志[1,2]（京大院工[1], 京大院地球環境[2], 京大産官学[3]）

## Sodium ion Insertion and Extraction Behavior of Negative electrodes in Ionic liquid / Water bilayer electrolyte

Izumi Yamada[1], Shinji Inazawa[1], Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[3], Yuto Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1,2] and Takeshi Abe[1,2] ([1] Graduate School of Engineering, Kyoto University, [2] Hall of Global Environmental Research, Kyoto University, [3]Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510, Japan)

Recently, the study on high voltage batteries with an aqueous solution has attracted attentions due to their retardancy and fire extinguishing properties. However, available electrode active materials are limited by the electrochemical window of water. To overcome this advantage, we have adopted ionic liquid / water bilayer composite electrolytes. The binder-free $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) thin films as a negative electrode were fabricated by sol-gel method and they showed good responses to sodium ion insertion / extraction.

In this presentation, sodium ion insertion/extraction behavior of LTO thin films with composite electrolyte are reported. In addition, the effect of gel electrolyte and the time dependency of water decomposition evaluated by chronoamperometry will be also reported.

### １．目的

電解質として、難燃性および消火性に優れた水溶液を用いた高電圧電池の研究が近年注目を集めている。しかし、水の電位窓により、水溶液電解質中で作動可能な電極活物質が制限されるという問題がある。そこで、三輪らはイオン液体の疎水性に着目し、イオン液体と水溶液からなる複合電解質を提案した[1]。 今回、我々はこの複合電解質における負極へのナトリウムイオン挿入脱離挙動に影響を及ぼす因子を明らかとすべく、リチウムイオンに配位し泳動する水分子など分け、負極反応に対する影響を検討した。キャリアイオンに配位可能なクラウンエーテルの添加が水の影響を緩和することが明らかとなり、また、大きな水素過電圧を持つ集電体の適応や、負極表面に金属イオン伝導性のクロメートを被覆することが水の影響を遅延させ得ると判明した[2,3]。以上の知見をナトリウムイオン電池負極に応用するにあたって、ナトリウムイオンのカウンターアニオンとして、TFSA と FSA に注目し LTO へのナトリウムイオンの挿入脱離挙動についても検討した。

### ２．実験方法

グローブボックス内で Polyvinylpyrrolidone（PVP、東京化成工業 K30）を 2-Propanol（富士フイルム和光純薬）に溶解させ、Lithium acetate（富士フイルム和光純薬）、Titanium(IV) isopropoxide（Sigma Aldrich）を順次加え、最後に Acetic acid（ナカライテスク）を添加し LTO ゾル液を得た。なお、PVP: 2-Propanol: Li:Ti:Acetic acid= 1: 70: 1: 1: 20 の混合比で実施した。次に白金基板上にゾル液をスピンコート後、大気雰囲気下において 600℃1 時間焼成により LTO 薄膜を得た。得られた薄膜はキャラクタリゼーションとして XRD 測定を行った。

電気化学測定には三極式セルを用い、試験極に薄膜電極、参照極に $Ag/Ag^+$ダブルジャンクション電極、対極に白金、電解質として 1.0 mol $dm^{-3}$ NaFSA / EC+DMC (vol.1:1) を用い、ナトリウムイオンの挿入脱離挙動について調べた。また、水溶液系の電極反応の検討には、複合電解質として 0.3 mol $kg^{-1}$ NaTFSA を溶解したイオン液体 PP13-TFSA と 1.0 mol $dm^{-3}$ 硫酸ナトリウム水溶液を用い、水溶液｜イオン液体｜薄膜電極の積層界面を構築した。電極配置は、対極と参照極は水溶液中に浸漬するように設置し、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を実施した。

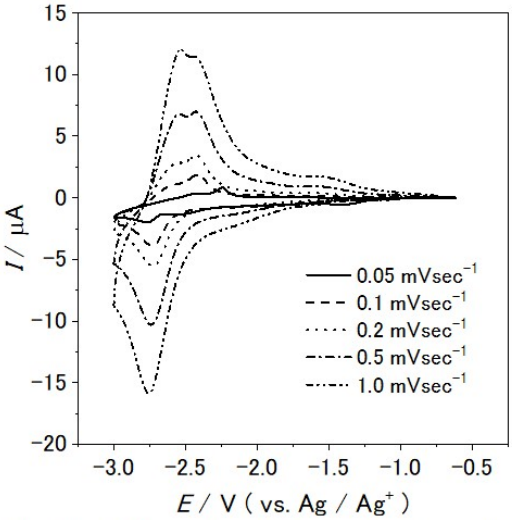



Fig. The LTO on the platinum substrate cyclic voltammograms in the electlyte of 1.0 mol $dm^{-3}$ NaFSA / EC+DMC at various scans rate from 0.05 to 1 mV $sec^{-1}$.

### ３．結果および考察

得られた LTO 薄膜のサイクリックボルタモグラムを図に示す。−2.75 から−2.25V (vs. $Ag/Ag^+$)付近に酸化還元ピークが観測され、これらは LTO へのナトリウムイオンの挿入脱離に起因する電流であると考えられる。さらに走査速度を 0.05 $mVsec^{-1}$から 1 $mVsec^{-1}$まで変化させた場合、走査速度の平方根とピーク電流値の間に直線関係が認められたことから、この LTO 薄膜電極におけるナトリウムイオンの挿入脱離挙動がほぼ可逆的であることが示唆される。発表では、ナトリウムイオンのカウンターアニオンによる差異やキャリアイオンへの配位する添加剤の効果についても述べる。

### 参考文献

(1)T. Fukutsuka, Hiroshi Miwa, K. Miyazaki, T. Abe, J. of Electrochem. Soc., 163 (13) A2497-A2500 (2016)
(2)宮崎晃平、福塚友和、稲澤信二、安部武志、電池討論会 2E01(2015)
(3)山田泉、稲澤信二、安部武志、電気化学春季大会 1O02(2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H03

## マンガン系ナトリウム過剰酸フッ化物材料の結晶構造及び電気化学特性

○小林朗生[1]，藪内直明[1,2]（横国大[1]，京大 ESICB[2]）

Crystal Structures and Electrochemical Properties of Sodium-Excess Manganese Oxyfluorides

Tokio Kobayashi,[1] and Naoaki Yabuuchi[1,2] (Yokohama National Univ.,[1] Kyoto Univ. ESICB[2])

### 1．目的

ナトリウムイオン蓄電池用の正極材料として、化学量論組成である $NaMO_2$ に加えナトリウム過剰組成となる $Na_2MO_3$ が高容量電極材料として期待されている。しかし、この組成では利用できる遷移金属は 4 価のカチオンになってしまい、材料設計の観点からは利用できる元素が限られることになる。そこで 2 価のアニオンである酸化物イオンを 1 価のフッ化物イオンで置換することでナトリウム過剰の組成においても 2 価や 3 価の遷移金属イオンを用いた材料の設計が可能になる。[1] 一方で、化学量論組成においても 2 価の遷移金属イオンを用いた $NaMOF$ が存在することが考えられる。そこで、本研究では Fig. 1 に示したような相図に基づいてナトリウム含有マンガン系酸フッ化物材料の系統的な探索を行った。

### 2．実験

原料に $NaMnO_2$, MnO, NaF を用いて、遊星型ボールミルを用いたメカニカルミル法により材料の合成を行った。得られた試料の結晶構造解析は粉末 X 線回折装置、粒子形態の観察は走査型電子顕微鏡を用いて行った。さらに二極式電気化学セルを作成し、定電流充放電試験により電気化学特性を評価した。

### 3．結果および考察

Figure 1 に示した相図において NaMnOF, $Na_2MnO_2F$, $Na_2MnOF_2$ それぞれをエンドメンバーとする三角相図において材料探索を行った。Fig. 2 に実際に試料を合成したエンドメンバーの X 線回折図形を示す。Fig. 2 より 3 価のマンガンのみから構成される $Na_2MnO_2F$ はカチオンとアニオンが共に不規則配列した低結晶性の岩塩型構造となることが確認された。一方で 2 価のマンガンのみを含む NaMnOF および $Na_2MnOF_2$ では単相試料は得られなかった。

Figure 3 に得られた試料の定電流充放電試験の結果を示す。この結果より単相となった $Na_2MnO_2F$ では 200 mA h $g^{-1}$ を超える容量を示していることが確認された。一方で NaMnOF および $Na_2MnOF_2$ では単相は得られなかったものの 100 mA h $g^{-1}$ 程度の可逆容量を示していることが確認された。

当日は、これらの結果を元に高容量ナトリウム電池用正極材料の可能性について議論する。

### 参考文献

(1) N. Yabuuchi, *The Chemical Record*, **19**, 690 (2019).

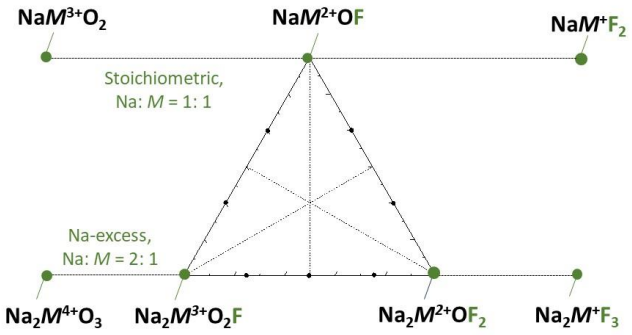



**Figure 1**. A phase diagram for Na metal oxyfluorides.

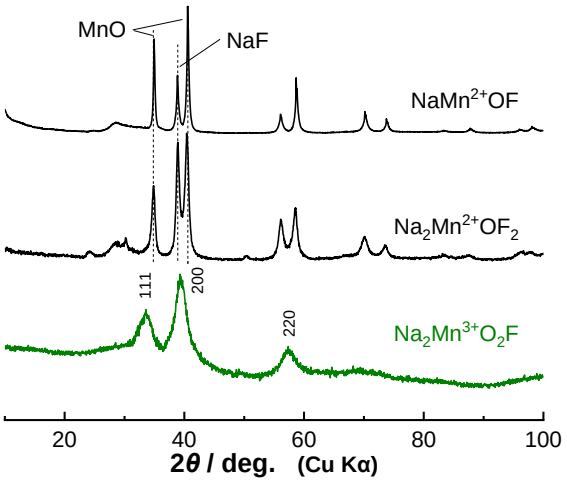



**Figure 2**. XRD patterns of Na-excess manganese oxyfluorides prepared by mechanical milling.

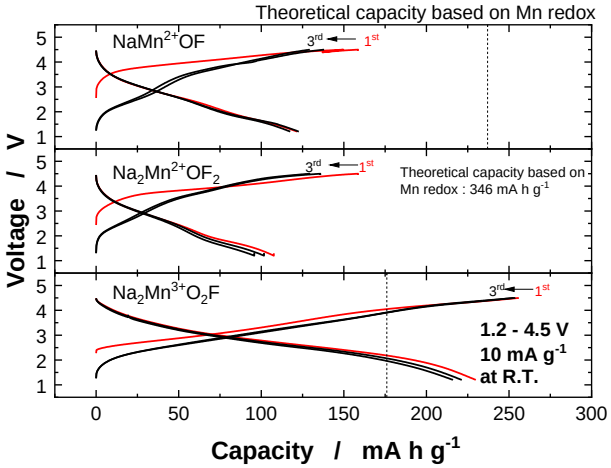



**Figure 3**. Charge/discharge curves of Na-excess manganese oxyfluorides at a rate of 10 mA $g^{-1}$ at R.T.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H04

## ジグザグ層状 $NaMn_{1-x}Me_xO_2$ (Me = Mn, Cu, Zn) の合成と電気化学特性

○三浦佑介，藤谷尚也，佐藤周平，熊倉真一，久保田圭，駒場慎一（東京理科大）

Synthesis and Electrochemical Properties of Zigzag Layered $NaMn_{1-x}Me_xO_2$ (Me = Mn, Cu, Zn)

Yusuke Miura, Naoya Fujitani, Syuhei Sato, Shinichi Kumakura, Kei Kubota, and Shinichi Komaba (Tokyo Univ. Sci.)

### 1．目的

$NaMnO_2$ は資源量が豊富なナトリウム，マンガンで構成され，ナトリウムイオン電池用正極材料として広く研究されている。$NaMnO_2$ には多形が存在し，ジグザグ層状構造 (*S.G., Pmmn*) および層状岩塩型構造 (*S.G., C2/m*) の 2 つが知られている[1]。しかし，ジグザグ層状相は層状岩塩型相の双晶界面の繰り返しによって形成されるため，完全なジグザグ層状相の合成は難しい[2], [3]。本研究では，ジグザグ層状相を安定化して得るため，$NaMnO_2$ の Mn の一部を Cu や Zn で置換し，結晶構造および電気化学特性への影響を調べた。

### 2．実験

$NaMn_{0.9}Me_{0.1}O_2$ (Me = Mn, Cu, Zn) の合成には，$Na_2CO_3$，$Mn_2O_3$，CuO または ZnO を出発物質として用い，ボールミルで湿式混合後，ペレット成型し，空気もしくは酸素気流中において 1050 °C で焼成し，急冷して合成した。なお，一回の焼成で層状岩塩型相が 2 相目として残存した場合には，焼成後の試料をグローブボックス内で粉砕後に再度ペレット成型して焼成という工程を複数回繰り返し，最終目的物を得た。合成した試料は粉末 X 線回折測定などにより評価した。電気化学特性は，正極には活物質:AB:PVdF を 8:1:1 の重量比で混合した合剤電極，負極には金属 Na 箔，電解液には 1.0 mol $dm^{-3}$ $NaPF_6$/PC を用いて評価した。

### 3．結果および考察

Figure 1 に $NaMn_{0.9}Me_{0.1}O_2$ (Me = Mn, Cu, Zn) の X 線回折図形を示す。いずれの試料においても，ほぼすべての回折線は空間群 *Pmmn* で帰属可能であり，ジグザグ層状構造の単相が得られた。しかし，無置換体および Zn 置換体は 101 回折線がブロードであることから，既報の通りジグザグ層状構造の結晶内に層状岩塩型ドメインが存在している[3]と考えられる。また Zn 置換体では，出発物質である ZnO の回折線が観測され，格子定数も無置換体とほぼ等しいため，Zn の固溶量は非常に小さいことが分かった。Figure 2 に $NaMn_{0.9}Me_{0.1}O_2$ の初回充放電曲線を示す。充電容量に違いはあるものの，無置換体および Zn 置換体はほぼ同じ形状の充放電曲線を示した。一方 Cu 置換体では，放電過程の 3.3 V 付近に無置換体および Zn 置換体では見られない電位平坦部が現れており，無置換体および Zn 置換体とは相転移が異なる可能性が高い。当日は，充放電中の構造変化やサイクル特性も合わせて発表する。

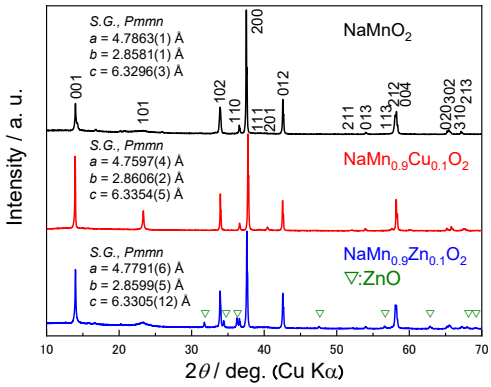



Figure 1. XRD patterns of $NaMn_{0.9}Me_{0.1}O_2$ (Me = Mn, Cu, Zn).

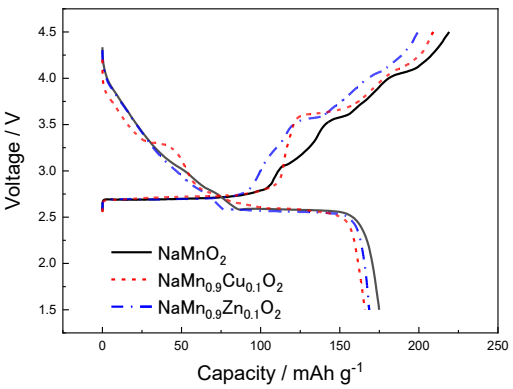



Figure 2. Initial charge-discharge curves of $NaMn_{0.9}Me_{0.1}O_2$ (Me = Mn, Cu, Zn) at a rate of 12 mA $g^{-1}$.

[1] J. P. Parant *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **3**, 1 (1971).
[2] J. Billaud *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 17243 (2014).
[3] A. M. Abakumov *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 3306 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション14（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 10:00 ～ 11:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [3H05(一般講演)] ナトリウムイオン電池正極用新規ポリアニオン材料の合成と電気化学特性評価

○岡田 昌樹[1]、千葉 和幸[1]、松永 修[1]、小林 渉[1]、高原 俊也[1]、高橋 健一[2]、岡田 重人[3] （1. 東ソー(株)、2. 高橋技術士事務所、3. 九州大学先導物質化学研究所）

10:00 ～ 10:15

## [3H06(一般講演)] ナトリウムイオン電池正極用 $Na_3Fe_3(PO_4)_3$の合成と電気化学特性評価

○岡田 昌樹[1]、千葉 和幸[1]、松永 修[1]、小林 渉[1]、高原 俊也[1]、高橋 健一[2]、岡田 重人[3] （1. 東ソー(株)、2. 高橋技術士事務所、3. 九州大学先導物質化学研究所）

10:15 ～ 10:30

## [3H07(学生講演)] NASICON型 $Na_3V_2(PO_4)_3$正極からの3Na引き抜きに関する検討

○伊舎堂 雄二[1]、猪石 篤[2]、岡田 重人[2] （1. 九州大学 総合理工学府、2. 九州大学 先導物質化学研究所）

10:30 ～ 10:45

## [3H08(学生講演)] Naイオン電池用フルオロフォスフェート系高電位正極材料の充放電特性

○西尾 陽[1]、坂本 遼[1]、伊舎堂 雄二[1]、中本 康介[1,2]、南 浩成[3]、泉 博章[3]、猪石 篤[1,2]、岡田 重人[1,2] （1. 九州大学、2. 京都大学 ESICB、3. スズキ株式会社）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3H05

## ナトリウムイオン電池正極用新規ポリアニオン材料の合成と電気化学特性評価

○岡田昌樹[1]，千葉和幸[1]，松永 修[1]，小林 渉[1]，高原俊也[1]，高橋健一[2]，岡田重人[3]
（東ソー[1]，高橋技術士事務所[2]，九州大[3]）

Synthesis and Electrochemical Characterization of New Polyanionic Compounds for Sodium Ion Battery Cathode
Masaki Okada,[1] Kazuyuki Chiba,[1] Osamu Matsunaga,[1] Wataru Kobayashi, [1] Toshiya Takahara [1], Ken-ichi Takahashi, [2] and Shigeto Okada [3] (TOSOH Corp.,[1] Takahashi PE Office,[2] Kyusyu Univ.[3])

### １．目的

資源・コスト面から、ナトリウムを用いる二次電池の実用化が期待されている。現在検討されているナトリウムイオン電池用正極の候補材料としては、酸化物や硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩及びこれらの複合塩並びにフッ化リン酸塩やフッ化物など多岐に及ぶ。ナトリウム系材料の持つ資源的・コスト的メリットを十分に生かすためには、合成に用いる原料や合成方法も重要と言える。これまで我々は、①汎用基礎化学品を用い、②溶解度差による高純度化、③副生物回収の容易性、④低温プロセスの環境低負荷等を考慮して、様々な正極候補材料の水熱法による直接合成を試みてきた[1]。

検討を進める中で、これまで報告されていない新規な鉄リン酸塩系化合物を見出した。本発表では、新規鉄リン酸塩系化合物の合成とその電気化学特性評価の結果を報告する。

### ２．実験

原料にリン酸鉄（Ⅲ）($FePO_4$ $nH_2O$)、リン酸ナトリウム（$Na_3PO_4$ $12H_2O$)、水を用いて、原料組成、水熱処理温度、反応時間を変化させて鉄リン酸塩系化合物を合成した。pH調整を行う場合には、リン酸水溶液（85% $H_3PO_4$）または水酸化ナトリウム水溶液（40wt% NaOH）を使用した。

得られた化合物の同定は、粉末 X 線回折測定と Rietveld 解析により行い、電気化学特性評価は既報[2]の方法で行った。

### ３．結果および考察

合成結果の一例として、原料組成をモル比で $FePO_4$ : $Na_3PO_4$=1：1 として、$H_3PO_4$ を加えた酸性条件下、150℃で16時間水熱処理することで得られた化合物の粉末X線回折パターンを Fig. 1 に示した。Rietveld 解析の結果、鎖状構造を持つ多孔体の $Na_3Me(OH)(HPO_4)(PO_4)$(Me=V, Al, Ga) [3,4] に類似の結晶構造を持つ新規鉄リン酸塩化合物であることが分かった。

$Na_3Fe(OH)(HPO_4)(PO_4)$ を正極活物質に用いて、電解液に17m $NaClO_4$ 水溶液を、対極に亜鉛（Zn）板を用いたハーフセルを構成して充放電試験を行った。結果を Fig.2 に示した。140～150 mAh $g^{-1}$ 程度の放電容量が得られ、容量から算出される Na の移動量 X の値は 2 程度であることが分かった。

発表では、合成条件と得られる化合物の関係と得られた化合物の電気化特性詳細を報告する。

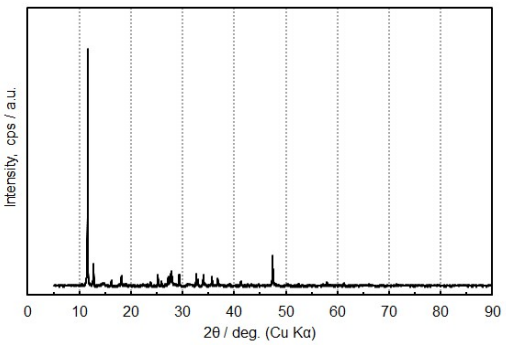



Fig.1 XRD patter of hydrothermal synthesis $Na_3Fe(OH)(HPO_4)(PO_4)$ at 150°C-16h.

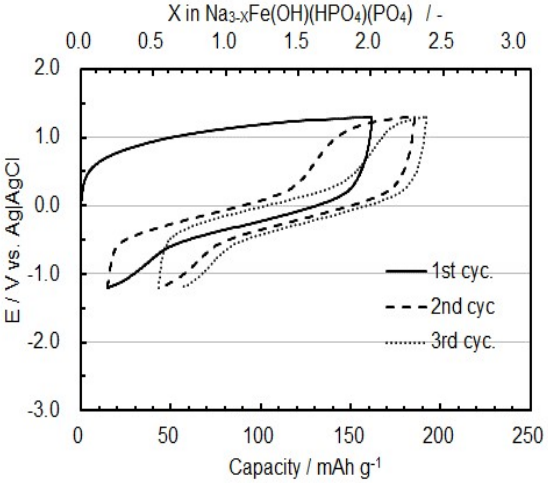



Fig.2 CD profiles of $Na_3Fe(OH)(HPO_4)(PO_4)$ with 17m $NaClO_4$ aq. electrolyte at 0.2mA $cm^{-2}$.

(1) 高橋ら，第 58 回電池討論会講演要旨集, 2D01, 2017.
(2) Baowei Xie ら，第 60 回電池討論会講演要旨集, 2E16, 2019.
(3) Stanlslav Ferdov et.al., Inorganic Chemistry, **47**, 10062, 2018
(4) Journal of Solid State Chemistry, **128**, 21, 1997.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H06

## ナトリウムイオン電池正極用 $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ の合成と電気化学特性評価

○岡田昌樹[1]，千葉和幸[1]，松永 修[1]，小林 渉[1]，高原俊也[1]，高橋健一[2]，岡田重人[3]
（東ソー[1]，高橋技術士事務所[2]，九州大[3]）

Synthesis and Electrochemical Characterization of $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ for Sodium Ion Battery cathode

Masaki Okada,[1] Kazuyuki Chiba,[1] Osamu Matsunaga,[1] Wataru Kobayashi, [1] Toshiya Takahara [1], Ken-ichi Takahashi, [2] and Shigeto Okada[3] (TOSOH Corp.,[1] Takahashi PE Office,[2] Kyusyu Univ.[3])

### １．目的

資源・コスト面で優れるナトリウムを用いる二次電池は、材料費や環境負荷への影響が大きくなる大型電源への適用が期待される。現在検討されているナトリウムイオン電池用正極の候補材料の中で、コストや安全性の面から $NaFePO_4$、$Na_2FePO_4F$、$Na_3Fe_3(PO_4)_4$ などの鉄リン酸塩系材料の実用化が期待されている。これら材料の持つ資源的・コスト的メリットを十分に生かすためには合成に用いる原料や合成方法も重要であり、我々は水熱法による直接合成を試みている[1]。

本発表では、鉄リン酸塩系材料の $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ の合成とその電気化学特性評価の結果について報告する。

### ２．実験

原料に硫酸鉄（Ⅱ）($FeSO_4$ $7H_2O$)、リン酸とナトリウム源に各種リン酸ナトリウム塩及び水を用いて、原料組成、水熱処理温度、反応時間を変化させて合成を行った。反応を制御する目的で、酸化剤または還元剤を加えた条件での合成も行った。

得られた化合物の同定は、粉末 X 線回折測定と Rietveld 解析により行い、電気化学特性評価は既報[2]により実施した。

### ３．結果および考察

検討結果の一例として、リン酸とナトリウム源にリン酸ナトリウム（$Na_3PO_4$ $12H_2O$)、リン酸二水素ナトリウム ($NaH_2PO_4$ $2H_2O$) を用いて、ペルオキソ二硫酸ナトリウム ($Na_2S_2O_8$) を加えた条件で、200℃で 16 時間水熱処理することで得られた化合物の粉末 X 線回折パターンを Fig. 1 に示した。Rietveld 解析の結果、層状構造の $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ であることが分かった。

得られた $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ を正極活物質に用いて、電解液には 17m $NaClO_4$ 水溶液を、対極に亜鉛 (Zn) 板を、参照極に塩化銀電極を用いたハーフセルを構成して充放電試験を行った。結果を Fig.2 に示した。ここでは、充放電試験始時の電気化学容量をゼロとして示している。初回の放電電気量は充電電気量を上回り、$Na_3Fe_3(PO_4)_4$ への Na 挿入が生じている可能性が示唆される。160～170 mAh $g^{-1}$ 程度の充放電容量が得られていることから、容量から算出される Na 移動量 X の値は 3～4 程度であると見積もられる。

発表では、合成条件が $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ 物性に与える影響と得られた化合物の電気化特性の詳細を報告する。

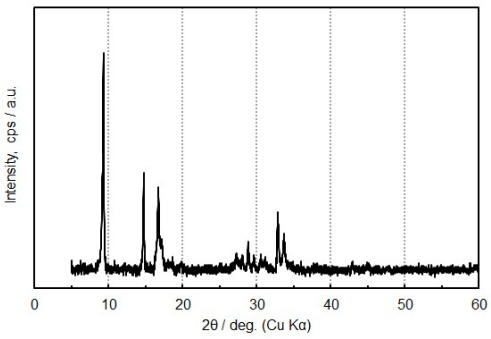



Fig.1 XRD pattern of hydrothermal synthesis $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ at 200℃-16hr.

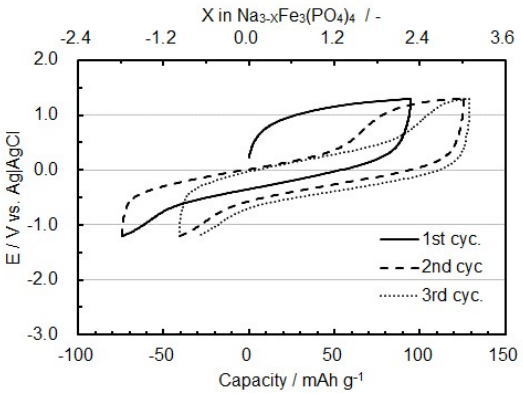



Fig.2 CD profiles for $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ with 17m $NaClO_4$ aq. electrolyte at 0.2mA $cm^{-2}$.

(1) 高橋ら，第 58 回電池討論会講演要旨集, 2D01, 2017.
(2) Baowei Xie ら，第 60 回電池討論会講演要旨集, 2E16, 2019.
(3) Ganesh S Shinde et.al., Mater. Res. Express 7 (2020) 014001.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H07

## NASICON 型 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 正極からの 3 Na 引き抜きに関する検討

○伊舎堂 雄二[1]，猪石 篤[1,2]，岡田 重人[1,2]（九大[1]，京大 ESICB[2]）

Investigation of Three Na Extraction from NASICON-type $Na_3V_2(PO_4)_3$ Cathode

Yuji Ishado[1], Atsushi Inoish[1,2], and Shigeto Okada[1,2] (Kyushu Univ.[1], ESICB, Kyoto Univ.[2])

### 1．目的

NASICON 型 $Na_3V_2(PO_4)_3$[1] は Na イオン電池用正極活物質の中でも比較的高いエネルギー密度を有するが、その Li カウンターパートである $Li_3V_2(PO_4)_3$ からは対 Li 4.8 V 充電により 3Li の引き抜きが報告[2]されているのに対し、$Na_3V_2(PO_4)_3$ の場合は $NaV_2(PO_4)_3$ までの 2 Na の脱離・挿入反応しか報告されておらず、その容量は 118 mAh/g に留まる。NASICON 構造には Na1 と Na2 の 2 つの Na サイトが存在し、2Na 引き抜き後の $NaV_2(PO_4)_3$ において Na イオンは全て Na1 サイトを占有しているが[3]、Na1 サイトからの Na イオンの引き抜きが制限されている理由は未だ解明されていない。本研究では、$Na_3V_2(PO_4)_3$ からの 3Na 引き抜きの制限要因を実験および第一原理計算により検討した。

### 2．実験

$Na_3V_2(PO_4)_3$ および $Na_3V_{1.5}Al_{0.5}(PO_4)_3$ はゾル-ゲル法により合成した。合成した試料とアセチレンブラック、PVdF の重量比が 80:10:10 となる電極を作製し、Na 金属対極、セパレーター（GA-55 および Celgard）、1 M $NaPF_6$/EC+DMC (1:1 in vol.) 電解液という構成で 2032 コインセルを組み電気化学測定を行った。

DFT 計算は VASP を用いて PAW 法により行い、得られたエネルギーから充放電電圧を算出した。交換相関汎関数に GGA を使用し、V について Hubbard U 補正 (5.0 eV)を適用した。

### 3．結果および考察

$Na_{3-x}V_2(PO_4)_3$ と $Na_{3-x}V_{1.5}Al_{0.5}(PO_4)_3$ の充放電プロファイルの実験値および計算値を Fig. 1 に示す。$Na_{3-x}V_2(PO_4)_3$ と $Na_{3-x}V_{1.5}Al_{0.5}(PO_4)_3$ の両者とも 3.4 V に $V^{3+}/V^{4+}$の酸化還元反応に由来する電位平坦部を示した。Fig. 1a において、$Na_{3-x}V_2(PO_4)_3$ は $2 \leq x \leq 3$ の範囲で 4.7 V 以上の電圧を示すことが予測された。しかし、実際には約 4.2 V 以上で電解液の酸化分解が優先して生じるため 3 つ目の Na の引き抜きは観察されなかった。Fig. 1b に示されるように、$Na_{3-x}V_{1.5}Al_{0.5}(PO_4)_3$ に関しては先行研究[4]と同様に $1.5 \leq x \leq 2$ の範囲で 3.9 V 付近に $V^{4+}/V^{5+}$の酸化還元反応が観察された。また、$Na_{3-x}V_2(PO_4)_3$ の場合と同様に 3Na の脱離は観察されなかった。$1.5 \leq x \leq 3$ の範囲では $V^{4+}/V^{5+}$の酸化還元反応が生じるが、興味深いことに $x = 2$ にて電圧が約 3. 8 V から 4.5 V 以上まで上昇することが DFT 計算より予測された。また、$1.5 \leq x \leq 2$ の範囲では Na2 サイトから Na イオンが脱離し、$2 \leq x \leq 3$ では Na1 サイトの Na イオンが脱離すると予測された。すなわち、Na1 サイトから Na イオンを完全に脱離させるのに 1 M $NaPF_6$/EC+DMC (1:1)電解液の電位窓を超える対 Na で 5 V 程度の充電電圧が必要であり、これが 3Na 引き抜きの制限要因になっていることが明らかとなった。

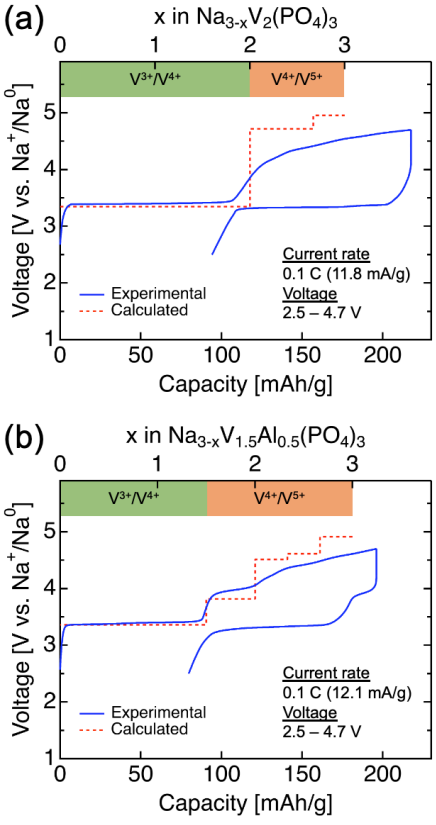



Fig. 1. Experimental and calculated voltage profiles of (a) $Na_{3-x}V_2(PO_4)_3$ and (b) $Na_{3-x}V_{1.5}Al_{0.5}(PO_4)_3$. Redox couples corresponding to each region are labeled on the top of the graphs.

(1) L.S. Plashnitsa, E. Kobayashi, Y. Noguchi, S. Okada, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) A536-A543.
(2) H. Huang, S-C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, L. F. Nazar, *Adv. Mater.*, **14** (2002) 1525-1528.
(3) Z. Jian, C. Yuan, W. Han, X. Lu, L. Gu, X. Xi, Y-S. Hu, H. Li, W. Chen, D. Chen, Y. Ikuhara, L. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **24** (2014) 4265-4272.
(4) F. Lalère, V. Seznec, M. Courty, R. David, J. N. Chotard, C. Masquelier, *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 16198-16205.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H08

## Na イオン電池用フルオロフォスフェート系高電位正極材料の充放電特性

○西尾 陽[1]、坂本 遼[1]、伊舎堂 雄二[1]、中本 康介[1,2]、南 浩成[3]、泉 博章[3]、猪石 篤[1,2]、岡田 重人[1,2]
(九大[1]、京大 ESICB[2]、スズキ株式会社[3])

Akira Nishio,[1] Ryo Sakamoto,[1] Yuji Ishado,[1] Kosuke Nakamoto,[1,2] Hironari Minami,[3] Hiroaki Izumi,[3]
Atsushi Inoishi[1,2] and Shigeto Okada[1,2]
(Kyushu Univ.,[1] ESICB, Kyoto Univ,[2] Suzuki Motor Corporation[3])

### 1．目的

近年、大型二次電池の需要の高まりとともに原材料コストと環境負荷の低減が求められており、Li イオン電池の代わりに Na イオン電池が注目されている。しかし、Na の標準電極電位は Li に比べ 0.33 V 程貴な電位であり、セル電圧はその分低くなる。また、Li イオンの 2 倍イオン体積を持つ Na イオンの出入りに最適化した結晶骨格が望まれる。それらの課題を解決するため、インダクティブ効果で高電位が期待でき、頂点共有骨格で Na の拡散ボトルネックを大きく確保できる NASICON 構造を有するポリアニオン系材料がこれまで種々検討されてきた。中でも $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ において Na 系 NASICON 型材料の中で最も高電位である 4.5 V vs. $Na/Na^+$を示すことが報告されている[1]。一方、以前我々のグループでは、リン酸ポリアニオンの一部を電気陰性度の高いフッ素に置換したフルオロフォスフェート $Na_3M_2(PO_4)_2F_3$ [M = Ti, Fe, V][2] にて充放電電位の引き上げに成功している。そこで、今回 $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ をベースに $PO_4^{3-}$の一部を $F^-$に置換したフルオロフォスフェート $Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$ の合成を試み、その高電圧放電の充放電試験を行なった。

### 2．実験

$Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$ は NaF と $CrPO_4$ をモル比 3:2 で混合し、ペレット成型後 750˚C で Ar 中にて焼成することにより得た。$CrPO_4$ は $Cr(NO_3)_3$ と $(NH_4)_2HPO_4$ をモル比 1:1 で混合し、水中にて 80˚C で加熱攪拌後、蒸発乾固したものを大気中において 400˚C の仮焼成と 1000˚C の本焼成により得た。電極は $Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$:導電助剤:結着材=70:25:5（重量比）で混合し、Al 箔に塗布することにより作製した。$Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$ の正極特性は、電解液に 1 M $NaPF_6$ in EC:DEC＝1:1 in vol.、負極に Na 金属を用いた 2032 コインセルで評価した。

### 3．結果および考察

粉末 X 線回折とその Rietveld 解析の結果より、未反応の $CrPO_4$ の回折ピークが若干見られたものの、主な回折ピークは空間群 I4/mmm の正方晶 $Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$ と同定された。

次に、得られた $Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$ 正極の充放電測定を行なった（Fig. 1）。高電圧充電での電解液の電気分解が予想されたため、最大充電容量は $Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$ の理論容量（$Cr^{3+}/Cr^{4+}$の 2 電子反応分）である 127.6 mAh/g に規制した。0.1C（0.01~0.02 $mA/cm^2$）、及び 0.05C での低いレートでの充放電において、約 4.7 V vs. $Na/Na^+$の充放電プラトーが観測された。一方で、0.5C、及び 1C での高レート充放電では過電圧が大きくなり、放電過程において明瞭なプラトーは観測されなかったが、可逆容量は増大した。低レートで不可逆容量が増加したのは、過電圧が減少し、実質的により高電圧が印加されたため、電解液の酸化分解が促進されたためと思われる。現状、可逆容量は $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ の文献値、80 mAh/g に満たないものの、放電平坦電圧に関してはフッ素導入により、0.2 V 強の高電圧化が認められた。

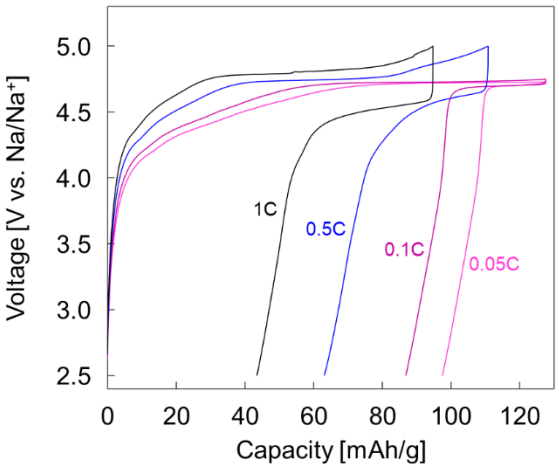



Fig. 1. Charge-discharge profiles of the obtained $Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$ cathode for each rates at 25˚C. The charge capacity was regulated by 127.6 mAh/g which is the theoretical capacity. The voltage range was 4.9-2.5 V. 1 M $NaPF_6$ in EC:DEC (1:1 in vol.) was employed as the electrolyte.

(1) K. Kawai, W. Zhao, S. Nishimura, A. Yamada, *ACS Appl. Energy Mater.* **1** (2018) 928-931.
(2) K. Chihara, A. Kitajou, I. D. Gocheva, S. Okada, J. Yamaki, *J. Power Sources* **227** (2013) 80-85.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション15（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 11:00 ～ 12:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [3H09(学生講演)] Cr(III)フッ化リン酸塩の高電位正極特性

○川合 航右[1]、朝倉 大輔[2]、西村 真一[1,3]、山田 淳夫[1,3] （1. 東京大学大学院、2. 産業技術総合研究所、3. 京都大学ESICB）

11:00 ～ 11:15

## [3H10(一般講演)] グラフェン/$MnO_2$交互積層膜の電気化学形成と水系 Znイオン二次電池への応用

石田 智也[1]、Kumbhar Vijay[1]、○中山 雅晴[1,2] （1. 山口大学、2. ブルーエナジーセンター）

11:15 ～ 11:30

## [3H11(一般講演)] $K_xMn_{1-y}Fe_y[Fe(CN_6)]$の合成とカリウム電池正極特性

○野呂 宣仁[1]、深堀 大河[1]、小嶋 はるか[1]、保坂 知宙[1]、久保田 圭[1]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学）

11:30 ～ 11:45

## [3H12(学生講演)] ヘキサシアノ鉄酸マンガンのカリウム電池正極特性に影響する諸因子の検討

○保坂 知宙[1]、深堀 大河[1]、久保田 圭[1]、小嶋 はるか[1]、伊藤 祐司[2]、猪瀬 耐[2]、井上 浩文[2]、武内 正隆[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 昭和電工株式会社）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3H09

## Cr(III)フッ化リン酸塩の高電位正極特性

○川合航右[1]、朝倉大輔[2]、西村真一[1,3]、山田淳夫[1,3]（東京大学[1]，産業技術総合研究所[2]，京都大学 ESICB[3]）

High-voltage cathode property of Cr(III)-based fluorophosphate
Kosuke Kawai,[1] Daisuke Asakura,[2] Shin-ichi Nishimura[1,3] and Atsuo Yamada[1,3]
(The Univ. of Tokyo,[1] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,[2] ESICB Kyoto Univ.[3])

### １．目的

蓄電池の市場拡大および大型化に伴い、更なる低コスト化が必要とされている。それを実現する有力な候補の一つとしてナトリウムイオン電池が研究されている。ナトリウム金属の溶解析出電位は、リチウム金属より約 0.3 V 高いことから、高電位で作動する正極材料の開発が望まれる。しかし既報の高電位正極材料には高価なコバルト Co が主に使用されているため、より安価な元素を利用した材料設計が必要である。

近年、$Cr^{4+}/Cr^{3+}$酸化還元対に基づく NASICON 型 $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ の充放電反応が 4.5 V（vs. $Na/Na^+$）で生じることが報告された[1]。本研究では、高い誘起効果が期待されるフッ素の導入により、$Cr^{4+}/Cr^{3+}$酸化還元反応のさらなる高電圧化を試みた。$Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$（NCPF）の電極特性評価および反応機構解析を行った。

### ２．実験

固相法により合成した NCPF/graphitized Ketjenblack（GKB）混合粉末を用いて正極を作製した。電解液に 1 mol $dm^{-3}$ $NaPF_6$/propylene carbonate を用いたハーフセルで電極特性評価を行った。粉末 X 線回折（XRD）および軟 X 線吸収分光法（XAS）により、反応過程の解析を行った。

第一原理計算には Vienna Ab initio Simulation Package を使用した。交換相関汎関数は一般化勾配近似に基づく Perdew-Burke-Ernzerhof 汎関数を用い、Cr に対して有効ハバード項 $U_{\mathrm{eff.}}$ = 3.50 eV を適用した[2]。単位胞として $Na_xCr_4(PO_4)_4F_6$（x = 6, 4, $Z$ = 2）に対応する超格子モデルを用いてクーロン相互作用に由来するエネルギーが低い上位約 10%の Na 配列について構造緩和を行い、全エネルギーが最も低い構造を解析対象とした[3]。

### ３．結果および考察

得られた粉末の XRD で観測された Bragg 反射は、既報と同様に $\beta_1$ 型に帰属され、空間群 $P4_2/mbc$ (*tP*144) の構造モデルで解析可能であった[4]。電気化学測定により、NCPF は 4.7 V（vs. $Na/Na^+$）で可逆的に作動することが確認された（Fig. 1）。また組成式当たり 0.8 電子反応に相当する可逆容量（45 mAh $g^{-1}$）が観測された。電極の粉末 XRD 図形に対する Rietveld 解析により、満充電状態の組成は $Na_2Cr_2(PO_4)_2F_3$ であることが示唆された。XAS の結果、充放電により Cr の電子状態が可逆的に変化すると共に、Cr 3*d*-O 2*p* 間の共有結合性が増減することが示唆された。

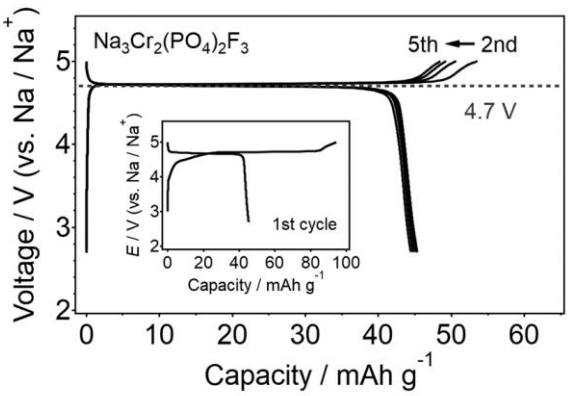



Fig. 1 Galvanostatic charge/discharge curves of NCPF/GKB electrode at C/10 in Na half-cell.

第一原理計算により電子状態を評価したところ、フェルミ準位近傍は Cr 3*d*-O 2*p* 反結合性軌道が支配的であった。また $Na^+$脱離前後の各原子の電子密度および磁気モーメントを解析したところ、$Na^+$脱離により生じる正孔は Cr 3*d* 軌道と O 2*p* 軌道に同程度分布していた。したがって、$Na^+$挿入脱離反応に伴う電荷補償は Cr 3*d*-O 2*p* 反結合性軌道が担うことが示唆されたと同時に、さらなる高電圧化の可能性が示唆された。

(1) K. Kawai, *et al. ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 928-931 (2018).
(2) A. Jain, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 5942–5953 (2015).
(3) K. Okhotnikov, *et al. J. Cheminform.* **8**, 17 (2016).
(4) J.-M. Le Meins, *et al. J. Solid State Chem.* **148**, 260-277 (1999).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H10

## グラフェン/$MnO_2$ 交互積層膜の電気化学形成と水系 Zn イオン二次電池への応用

○中山雅晴[1,2]，石田智也[1]，Vijay S. Kumbhar[1]（山口大院創成科学[1]，ブルーエナジーセンター[2]）

Electrosynthesis of Alternately Laminated Film of Graphene and $MnO_2$ and Its Application to Aqueous Zn Ion Batteries

Masaharu Nakayama,[1,2] Tomoya Ishida,[1] and Vijay S. Kumbhar[1]
(Yamaguchi Univ.,[1] Blue Energy Center for SGE Technology[2])

**1．目的**　水系で動作する Zn イオン二次電池(ZIB)は，安全で大型用途に適した次世代電池として注目されている。ZIB のエネルギー貯蔵性能は正極反応に依存するため，可逆な $Zn^{2+}$の輸送を可能にするホスト材料の開発が望まれる。前回，Zn をインターカレートした積層 $MnO_2$ を窒素ドープカーボンクロス(N-CC)に電析させることによって作製した正極が，理論値に近い放電容量(~300 mA $g^{-1}$)を示すことを報告した。しかし，このときの活物質量は 0.3 mg と小さい。体積当たりの性能向上にはローディング量の増大が必須であり，その際，体積増加を伴わないことが好ましい。今回，導電性の低い $MnO_2$ とグラフェン(GR)をナノレベルで交互積層させ，質量当たりの放電容量を維持したまま $MnO_2$ ローディング量を大幅に増大させること(=セル当たりの性能向上)に成功したので報告する。

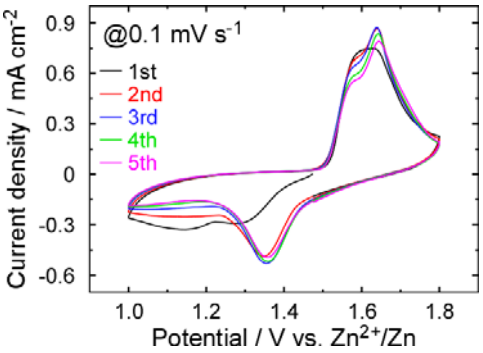



**Fig. 1.** CV of the coin cell with GR/Co-$MnO_2$ /N-CC at a scan rate of 0.1 mV $s^{-1}$.

**2．実験**　N-CC をテフロンホルダー(1×1 $cm^2$ の窓を有する)にセットし，ポリジアリルジメチルアンモニウム(PDDA)を修飾した正荷電グラフェンコロイド(PDDA-$GR^+$)と 1 mM $CoSO_4$ を含む 2 mM $MnSO_4$ 水溶液に浸漬し，浴温を 70℃に保ちながら+1.0 V (vs. Ag/AgCl)で分極することで PDDA-$GR^+$と $MnO_2$ の交互積層構造からなる薄膜を N-CC 上に電析させた。$Mn^{2+}$酸化に要した電気量は 10 C $cm^{-2}$ であり，ICP-AES に基づいて決定した $MnO_2$ ローディング量は 1.3 mg $cm^{-2}$ であった。$MnO_2$ 骨格は Co によってドープされている(PDDA-$GR^+$/Co-$MnO_2$)。その後，ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(NaPSS)中に 24 h 浸漬することによって PDDA を抽出し，GR/Co-$MnO_2$/N-CC を得た[1]。これを正極，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，電気化学測定を行った。比較のため，GR 無しの Co ドープ積層 $MnO_2$ 薄膜(Co-$MnO_2$/N-CC，$MnO_2$ ローディング量は同じ)を用いて同様の実験を行った。

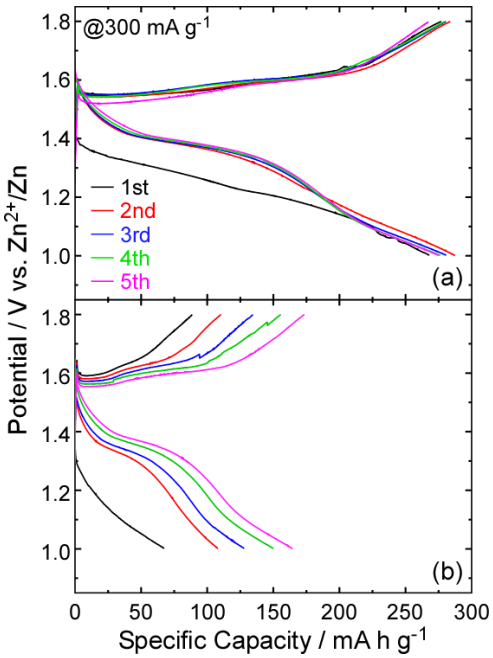



**Fig. 2.** Charge/discharge curves of (a) GR/Co-$MnO_2$/N-CC and (b) Co-$MnO_2$/N-CC at a potential range of 1.0 to 1.8 V vs. $Zn^{2+}$/Zn.

**3．結果および考察**　Fig. 1 に掃引速度 0.1 mV $s^{-1}$ での GR/Co-$MnO_2$/N-CC の CV を示す。1.65 V にアノードピーク，1.6 V 付近にショルダーが観察された。逆掃引では 1.38 V にカソードピーク，1.0~1.2 V にブロードな電流が観察された。カソードピークは Mn(Ⅳ)から Mn(Ⅲ)への還元と $H^+$，$Zn^{2+}$の $MnO_2$ への挿入に対応する。一方，アノードピークは Mn(Ⅲ)から Mn(Ⅳ)への酸化と $MnO_2$ からの $Zn^{2+}$，$H^+$の脱離を表している。この応答は $ZnSO_4$ 中での $MnO_2$ のレドックスに典型的であり，GR や Co による新たなピークは観察されなかった。

Fig. 2 に電流密度 300 mA $g^{-1}$ での GR/Co-$MnO_2$/N-CC(a)と Co-$MnO_2$/N-CC(b)の充放電試験の結果を示す。a では 2 サイクル目以降，1.4 V 付近でプラトーが観察された。この結果は CV のカソードピークと一致している。5 サイクル目において GR /Co-$MnO_2$/N-CC の放電容量は 290 mA h $g^{-1}$ であった。この値は同じ $MnO_2$ ローディング量で GR 無しのそれ(160 mA $g^{-1}$)よりもはるかに大きい。この結果は GR とナノレベルで複合化することにより，$MnO_2$ の粒子間抵抗が小さくなり，析出した $MnO_2$ の利用率が大幅に増大したことを反映している。

(1) M. Nakayama *et al.*, *RSC Adv.*, **6**, 23377–23382 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H11

## $K_xMn_{1-y}Fe_y[Fe(CN)_6]$の合成とカリウム電池正極特性

○野呂宣仁，深堀大河，小嶋はるか，保坂知宙，久保田圭，駒場慎一（東京理科大）

Synthesis and Cathode Performance of $K_xMn_{1-y}Fe_y[Fe(CN)_6]$ for K-Ion Batteries

Nobuhito Noro, Taiga Fukabori, Haruka Kojima, Tomooki Hosaka, Kei Kubota, and Shinichi Komaba
(Tokyo Univ. Sci.)

### １．目的

カリウムは資源が豊富であり、その標準電極電位は炭酸エステル電解液中ではリチウムよりも約 0.1 V 低いことから、高電圧カリウムイオン電池の実現が期待される [1]。カリウムイオン電池用正極材料として、$K_xMn[Fe(CN)_6]$や $K_xFe[Fe(CN)_6]$は高容量を示し、特に $K_xMn[Fe(CN)_6]$は約 3.8 V の高い作動電圧を示すため有望材料である [2]。このようなシアノ架橋錯体は、ナトリウム電池では $Na_xMn[Fe(CN)_6]$の Mn の一部を他の遷移金属に置換することで高出力特性が得られており、カリウム電池においても元素置換によって高出力化が期待できる [3, 4]。本研究では、$K_xMn[Fe(CN)_6]$の Mn の一部を Fe で置換した試料を合成し、カリウム電池正極特性を評価した。

### ２．実験

$MnCl_2{\cdot}4H_2O$ と $FeCl_2{\cdot}4H_2O$ を所定のモル比で溶解させた 1.0 mol $dm^{-3}$ KCl 水溶液と、$K_4[Fe(CN)_6]{\cdot}3H_2O$ を溶解させた 1.0 mol $dm^{-3}$ KCl 水溶液を液温 80 °C、窒素雰囲気下で混合し、生成した沈殿を遠心分離し、水とエタノールで洗浄・乾燥することで $K_xMn_{1-y}Fe_y[Fe(CN)_6]$ ($y$ = 0, 0.25, 0.50, 1.0)を合成した。試料は粉末 X 線回折測定や元素分析などによって評価した。電気化学特性は、正極には $K_xMn_{1-y}Fe_y[Fe(CN)_6]$: KB: PVdF を 70: 20: 10 の重量比で NMP と混合してアルミニウム箔上に塗布・乾燥した合剤電極、負極には金属カリウム箔を用い、電流密度を 0.1 C (= 15.5 mA $g^{-1}$)、電圧範囲を 2.5-4.3 V として定電流充放電試験によって評価した。

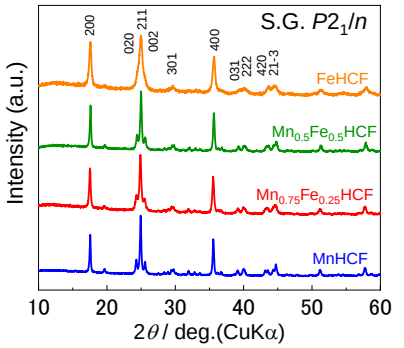



Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $K_xMn_{1-y}Fe_y[Fe(CN)_6]$ ($y$ = 0, 0.25, 0.50, 1.0).

### ３．結果および考察

Figure 1 に合成した $K_xMn_{1-y}Fe_y[Fe(CN)_6]$ ($y$ = 0, 0.25, 0.50, 1.0, それぞれ MnHCF, $Mn_{0.75}Fe_{0.25}$HCF, $Mn_{0.5}Fe_{0.5}$HCF, FeHCF と表記）の X 線回折図形を示す。全ての試料において、全ての回折線は単斜晶系空間群 $P2_1/n$ で指数付け可能であった。MnHCF と FeHCF の格子定数も既報の値とほぼ一致し、$Mn_{0.75}Fe_{0.25}$HCF と $Mn_{0.5}Fe_{0.5}$HCF は MnHCF-FeHCF 固溶体である可能性が示唆された。Figure 2 に各試料の初回放電曲線を示す。MnHCF では 4.0 V 付近と 3.8 V 付近に N-$Mn^{2+/3+}$と C-$Fe^{2+/3+}$に対応する電位平坦部 [2] が、FeHCF では 4.0 V 付近と 3.4 V 付近に C-$Fe^{2+/3+}$、N-$Fe^{2+/3+}$に対応する電位平坦部 [2] が観測された。一方、中間組成の $Mn_{0.75}Fe_{0.25}$HCF と $Mn_{0.5}Fe_{0.5}$HCF では 3 つの電位平坦部が観察され、N-$Mn^{2+/3+}$、C-$Fe^{2+/3+}$、N-$Fe^{2+/3+}$還元反応対に対応すると考えられる。N-$Fe^{2+/3+}$に対応すると予想される放電電位は FeHCF よりも高いものの、この電位領域での放電容量は Fe 量の増加に伴って増加しており、N に配位された Mn が Fe に置換されたことを示唆している。Figure 3 に各試料のレート特性を 0.1C での放電容量で割った百分率で示す。MnHCF と FeHCF は 10C でほとんど容量を示さないのに対し、$Mn_{0.75}Fe_{0.25}$HCF と $Mn_{0.5}Fe_{0.5}$HCF は容量を比較的維持しており、優れたレート特性を示した。

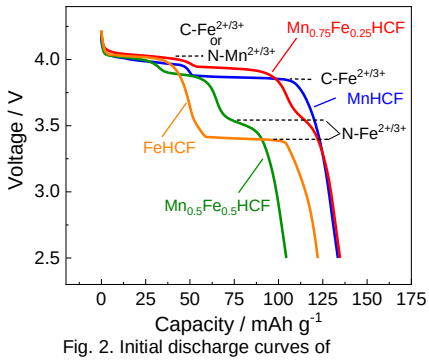



Fig. 2. Initial discharge curves of $K_xMn_{1-y}Fe_y[Fe(CN)_6]$ ($y$ = 0, 0.25, 0.50, 1.0).

当日は、サイクル特性や充放電中の構造変化への Fe 置換による影響も発表する。

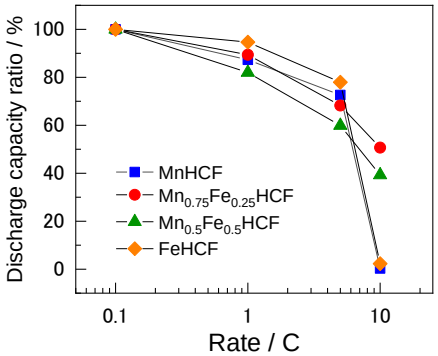



Fig. 3. Capacity retention of discharge capacities for $K_xMn_{1-y}Fe_y[Fe(CN)_6]$ ($y$ = 0, 0.25, 0.50, 1.0) at different C-rates.

(1) S. Komaba *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **60**, 172 (2015).
(2) X. Bie, S. Komaba, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4325 (2017).
(3) M. Pasta, Y. Cui, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 4211 (2016).
(4) M. O-Tolentino, G. R-Sanchez, *et al.*, *Dalton Trans.*, **47**, 16492 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H12

## ヘキサシアノ鉄酸マンガンのカリウム電池正極特性に影響する諸因子の検討

○保坂 知宙[1]，深堀 大河[1]，久保田 圭[1]，小嶋 はるか[1]，伊藤 祐司[2]，猪瀬 耐[2]，井上 浩文[2]，
武内 正隆[2]，駒場 慎一[1]（東京理科大[1]，昭和電工 (株)[2]）

Study on Factors Affecting Electrochemical Performances of Potassium Manganese Hexacyanoferrate for Potassium-Ion Batteries
Tomooki Hosaka,[1] Taiga Fukabori,[1] Kei Kubota,[1] Haruka Kojima,[1] Yuji Ito,[2] Tsuyoshi Inose,[2] Hirofumi Inoue,[2] Masataka Takeuchi,[2] and Shinichi Komaba[1] (Tokyo Univ. Sci.,[1] Showa Denko K.K.[2])

### １．目的

我々は希少元素、有毒元素を使わないカリウムイオン電池に注目している [1]。その正極材料として $K_xMn[Fe(CN)_6]_{1-y}\square_y \cdot nH_2O$ (KMnHCF) は約 3.8 V の高い作動電位を示すため有望である [2]。これまで種々の KMnHCF が報告されているが、それらの可逆容量やレート特性は大きく異なり、その原因も未解明である [1]。$Fe[Fe(CN)_6]_{1-y}\square_y \cdot nH_2O$ において、$[Fe(CN)_6]^{n-}$ 欠陥の少ない試料と比較して、欠陥の多い試料でカリウムイオンが拡散しやすいことが報告されているため [3]、KMnHCF においても欠陥量の違いは電池特性が異なる一因であると考えられる。本研究では、KMnHCF の電池特性への影響因子の特定のため、粒子径と $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 欠陥量が異なる KMnHCF を合成してそれらの電池特性を調査した。

### ２．実験

KMnHCF は、キレート剤を用いた直接沈殿法または Na 体からのイオン交換法によって合成した。キレート剤であるクエン酸カリウムの濃度を 0.2 M または 1 M として粒径の小さな試料 (S-KMnHCF) と大きな試料 (L-KMnHCF)、イオン交換法により欠陥量の異なる試料 (IE-KMnHCF) を得た。試料は、粉末 X 線回折、誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-AES)、走査型電子顕微鏡 (SEM) 、定電流充放電等の測定によって評価した。

### ３．結果および考察

Figure 1 に合成した S-, L-, IE-KMnHCF の X 線回折図形および SEM 像を示す。リートベルト解析の結果、すべての試料の回折図形は空間群 $P2_1/n$ で良好にフィッティングでき、不純物はみられなかった。また、リートベルト解析・ICP-AES・熱重量測定より、S-KMnHCF の組成は $K_{1.9}Mn[Fe(CN)_6]_{1.0} \cdot 0.28H_2O$、L-KMnHCF は $K_{1.8}Mn[Fe(CN)_6]_{0.99}\square_{0.01} \cdot 0.18H_2O$、IE-KMnHCF は $Na_{0.10}K_{1.6}Mn[Fe(CN)_6]_{0.85}\square_{0.15} \cdot 0.92H_2O$ であった。したがって、S-と L-KMnHCF は $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 欠陥量が無視できる程度であり、IE-KMnHCF には多くの欠陥があることがわかった。また、Fig. 1 の SEM 像において、S-KMnHCF の粒子径は 100–200 nm だったのに対し、L-と IE-KMnHCF の粒子径は約 1–2 μm と大きかった。

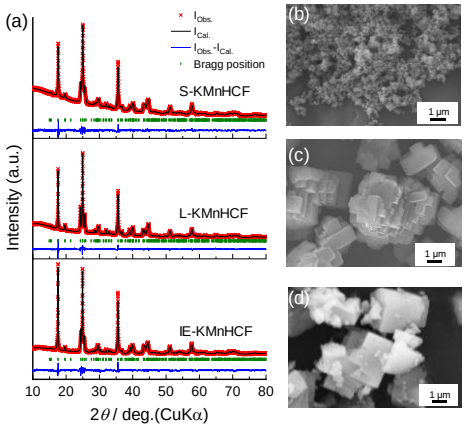



**Fig. 1** (a) XRD patterns of S-, L-, and IE-KMnHCFs. SEM images of (b) S-, (c) L-, and (d) IE-KMnHCFs.

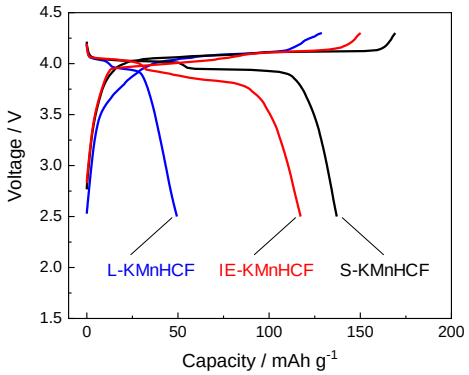



**Fig. 2** Initial charge/discharge curves of S-, L-, and IE-KMnHCFs in K cells filled with 7 mol $kg^{-1}$ $KN(SO_2F)_2$/1,2-dimethoxyethane electrolyte.

S-, L-, IE-KMnHCF のカリウムセルにおける初回充放電曲線を Fig. 2 に示す。S-KMnHCF は 137 mAh $g^{-1}$ の大きな可逆容量を示したのに対し、L-KMnHCF は 49 mAh $g^{-1}$ の小さな可逆容量を示した。一方、IE-KMnHCF は粒径が大きいにもかかわらず 117 mAh $g^{-1}$ の可逆容量を示した。これは、$[Fe(CN)_6]^{4-}$ 欠陥によりカリウムイオン拡散が促進されたためと考えられる [3]。発表では、他の因子の影響や充放電中の構造変化についても議論する。

1. T. Hosaka, K. Kubota, A. S. Hameed and S. Komaba, *Chem. Rev.*, DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00463, **in press** (2020).
2. X. Bie, K. Kubota, T. Hosaka, K. Chihara and S. Komaba, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4325 (2017).
3. M. Ishizaki, H. Ando, M. Kurihara *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 4777 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

## セッション16（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 13:00 ～ 14:00 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[3H13(学生講演)] Mg二次電池正極材料 $MgCo_{2-x-y}Ni_xMn_yO_4$の合成と電池特性の評価、結晶・電子構造解析

○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）

13:00 ～ 13:15

[3H14(一般講演)] 第一原理計算を用いたマグネシウム二次電池正極材料 $MgCo_{2-x}Mn_xO_4$系酸化物の充電時の結晶構造と電子状態の解明

○石橋 千晶[1]、一山 舞[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

13:15 ～ 13:30

[3H15(一般講演)] Mg二次電池用スピネル型正極材料 $Mg_{1+y}Co_{2-x-y}Mn_xO_4$の電池特性と量子ビームを用いた充放電機構の解明

一山 舞[1]、石橋 千晶[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、○井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

13:30 ～ 13:45

[3H16(学生講演)] Mg二次電池正極材料$\alpha$ $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$-(1-$\alpha$)$Mg(Mg_{0.33}V_{1.57}Ni_{0.1})O_4$の固溶比の検討及び電池特性の評価と結晶・電子構造解析

○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）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3H13

## Mg 二次電池正極材料 $MgCo_{2-x-y}Ni_xMn_yO_4$ の合成と電池特性の評価、結晶・電子構造解析

○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 and electronic structure of Mg secondary battery cathode material $MgM_2O_4$(M=Co, Ni, Mn)

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スピネル型構造の $MgM_2O_4$(M=Co, Ni, Mn)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、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 $MgCo_{2-x-y}Ni_xMn_yO_4$ 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。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℃, 参照極: Ag, 負極: AZ31, 電解液:0.3 M [Mg(G4)][TFSA]$_2$/P13TFSA, セパレーター: glass fiber filter)により評価し、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、$MgCo_{2-x-y}Ni_xMn_yO_4$ について Co, Ni, Mn の組成比を変化させ合成した。合成した各試料について粉末 X 線回折を行った結果、立方晶（*Fd*-3*m*)のスピネル型構造に帰属された。ICP-AES より、おおよ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。Ni, Mn の置換量を増やしていくと格子定数は増加していった。これはイオン半径の大きい 6 配位サイトに 2 価の Ni が置換したためと考えられる。Ni 置換体の Rietveld 解析の結果、置換された Ni は Mg の拡散経路の 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、放電容量が低下したと考えられる[1)]。酸化耐性の高い [Mg(G4)][TFSA]$_2$/P13TFSA で試験した結果、2 サイクル以降の充放電容量が増加した。中性子回折データを用いた平均構造解析により遷移金属の占有率がより精密化されて、Co, Ni, Mn の 8a サイトへのミキシングが定量化できた。Ni は 16d サイトに置換される傾向があり、それに比べて Mn は 8a サイトに置換される傾向があった。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。その中で Mn は 4+から 3+へと大きく価数変化していた。そこで Mn 組成を 1 とした $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}MnO_4$ 合成、評価したところ 200mAh/g の初回放電容量を示した(Fig. 1)。しかしサイクル特性は良くなかった。そこで初回充電で Mg がほとんど抜けない事は分かっているので、$MgCo_{0.4}Ni_{0.4}Mn_{1.2}O_4$ 正極で放充電試験をしたところ、放電容量は減少したがサイクル特性は大幅に向上した。

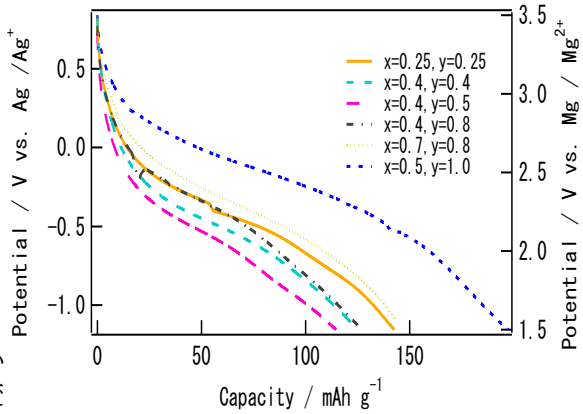



Fig.1　$MgCo_{2-x-y}Ni_xMn_yO_4$ の初回放電曲線の比較

**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)、

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H14
# 第一原理計算を用いたマグネシウム二次電池正極材料 $MgCo_{2-x}Mn_xO_4$ 系酸化物の充電時の結晶構造と電子状態の解明

○石橋 千晶(PD, ishichia@rs.tus.ac.jp)，一山 舞，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康（東理大理工）

Investigation of Crystal and Electronic Structures of $MgCo_{2-x}Mn_xO_4$ as Cathode Material for Magnesium Secondary Battery in Charge Process using First-Principle Calculation.

Chiaki Ishibashi, Mai Ichiyama, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Sci.)

## １．目的

マグネシウム二次電池はリチウムイオン電池を超える高体積エネルギー密度をもつ次世代電池材料としての期待が高く、当研究室では、以前よりスピネル型 $MgCo_2O_4$ および $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ の合成と電池特性の検討を行ってきた [1]。更に、第一原理計算を用いて充放電前 [2]および放電時の安定構造の探索を行い、放電時にスピネルから岩塩型構造へと変化することを明らかにした。しかし、$MgCo_2O_4$ および $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ の放充電時の局所構造や Mg の脱離プロセスについては未解明である。そこで、本研究では、$MgCo_2O_4$ および $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ の放電後の安定構造から Mg を脱離した放充電時の安定な局所構造を第一原理計算によって求め、Mg の脱離プロセスを明らかにすることを目的とする。

## ２．計算方法

GGA+U 法を用いて放充電時の $MgCo_2O_4$ および $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ の安定構造の構造緩和計算を行った(VASP code)。構造緩和は共役勾配法によって行い、エネルギー変化量が $2.0\times10^{-2}$eV/Å 以下の収束条件下で行った。

## ３．結果および考察

Fig. 1 にスピネル型 $MgCo_2O_4$ へ Mg を 0.615 挿入した放電後の安定構造($Mg_{1.615}Co_2O_4$)から Mg を 0.615 脱離した放充電時のモデルの初期構造と構造緩和後の(a)最安定構造と(b)準安定構造をそれぞれ示す。放電時の $Mg_{1.615}Co_2O_4$ は一部の Mg が 8*a* サイトに存在し、大部分の Mg は 16*c* サイトへ移動する不完全な岩塩型構造である。$Mg_{1.615}Co_2O_4$ から Mg を 0.615 脱離した放充電後の $MgCo_2O_4$ の構造緩和計算後の最安定構造は Fig. 1 (a)に示すように全ての 16*c* サイトの Mg が 8*a* サイトへ移動し、完全なスピネル型構造に戻ることが明らかになった。この最安定構造は充放電前の total energy とほぼ同じであり可逆的な構造変化が可能であることが明らかになった。一方、最安定構造とは異なるパターンで Mg を脱離した、Fig. 1 (b)に示す準安定構造では一部の Mg が 16*c* サイトに位置したままである、不完全なスピネル型構造である。この準安定構造の total energy は最安定構造よりも 1.56eV 高く、充放電前の安定構造よりも不安定である。最安定構造と準安定構造は共に $MgCo_2O_4$ でありながら、幾何構造と安定性に大きな違いがあり、その原因は Mg を脱離したときの空孔 8*a* サイトと 16c サイトに占有している Mg の位置関係にある。Fig. 2 に 8*a* サイトとその周辺の 16*c* サイトの位置関係を示す。Fig. 2 より 8*a* サイトは 4 つの 16*c* サイトに囲まれており、充電時、16*c* サイトに配位していた Mg が 8*a* サイトに移動することで岩塩型構造からスピネル型構造へ変化する。この法則は $MgCo_2O_4$ だけでなく $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ にも当てはまる。残りの 3 つの 16*c* サイトに Mg が残っていると 8*a*-16*c* サイト間のカチオン反発によって Mg が移動できずスピネル型構造に戻ることができない。よって、ベースとなる放電時の安定構造が完全に岩塩化している場合はこの法則を満たせず、充電した時に完全なスピネル型構造へ戻ることができない。以前の理論研究の結果、放電時 Mg が 0.75 挿入した安定構造ではすでに完全に岩塩型構造に変化しており、充電しても完全なスピネル型構造に戻ることができないと予測される。また、Fig. 1 (b)に示す、準安定構造にあるように、空孔 8*a* の周りには 1 個以上の Mg が 16*c* サイトに配位しているために、構造緩和後に完全なスピネル型構造に戻れなかったと考えられる。

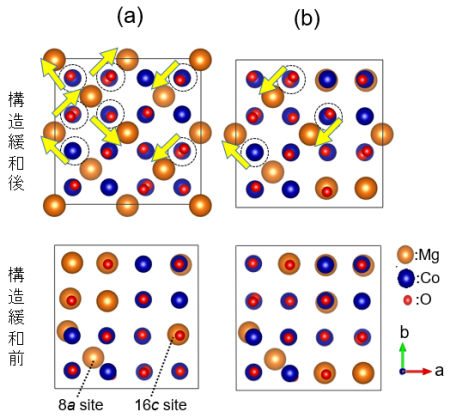



Fig. 1 Initial model and structural relaxed model with 0.615 desorbed Mg from $Mg_{1.615}Co_2O_4$ of (a) stable structure and (b) metastable structure.

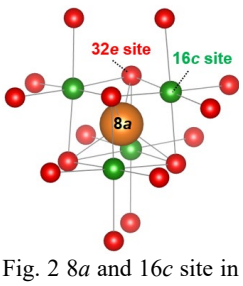



Fig. 2 8*a* and 16*c* site in spinel.

**謝辞** 本研究は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

1) Y. Idemoto, Y. Mizutani, C. Ishibashi, N. Ishida and N. Kitamura, *Electrochemistry* **87**, 220 (2019)
2) C. Ishibashi, Y. Mizutani, N. Ishida, N. Kitamura and Y. Idemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **92**, 1950 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H15

## Mg 二次電池用スピネル型正極材料 $Mg_{1+y}Co_{2-x-y}Mn_xO_4$ の電池特性と量子ビームを用いた充放電機構の解明

一山 舞，石橋 千晶，石田 直哉，北村 尚斗，○井手本 康　（東京理科大学）

Elucidation of charge / discharge mechanism using quantum beam for
Spinel Type Cathode Material $Mg_{1+y}Co_{2-x-y}Mn_xO_4$ of Magnesium Secondary Battery.
Y. Idemoto, M. Ichiyama, C. Ishibashi, N. Ishida, N. Kitamura（Fac. of Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Science）

### １．目的

近年、高エネルギー密度を持つリチウムイオン二次電池が多用されている。しかし、安全性の問題や容量の限界などにより高性能次世代電池が必要とされている。その中でもマグネシウム二次電池は高い体積エネルギー密度を見込めるため次世代蓄電池として期待されている。その正極材料として比較的高電位を示す Co を酸化還元種に持つスピネル型 $MgCo_2O_4$ が報告された[1]。しかし、低い結晶性や Mg/Co カチオンミキシングが問題になり、良好な電池特性は得られていない。そこで Mn 置換された $MgCo_{2-x}Mn_xO_4$ が検討されて、x = 0.4 の時 2 サイクル以降の充放電特性が改善された結果が報告された[2]。一方、x = 0.4 における Mn 置換が電池特性に及ぼす影響は、結晶・電子構造から考察する必要がある。本研究では、既報[2]よりも Mg 組成を増やすことでカチオンミキシングを低減できると考えられることから、x=0, 0.4, 0.5, 0.6 かつ Mg 組成が過剰(y=0, 0.04, 0.05, 0.4)を新たに合成して、電池特性と結晶・電子構造の関係について検討した。更に、2 サイクル目以降の電池特性を改善することを目的として充放電試験の制御時間を変えて電池特性を検討した。

### ２．実験

試料は既報[1,2]の逆共沈法で合成した。目的の試料の組成は、$Mg_{1+y}Co_{2-x-y}Mn_xO_4$ において(x=0, 0.4, 0.5, 0.6), (y=0, 0.04, 0.05, 0.4)とした。得られた試料について、粉末 X 線回折により相の同定、ICP により金属成分の組成を決定して、SEM により粒子形態を観察した。また、中性子回折測定 (iMATERIA, J-PARC)、と放射光 X 線回折測定 (BL19B2 , SPring-8)を行い、Rietveld 法 (Z-code , RIETAN-FP)を用いて結晶構造解析を行った。さらに、XAFS 測定　(BL14B2, SPring-8)から Co と Mn の価数と局所構造を検討した。電気化学測定は、三極式セル (東洋システム)を用いて 90 ℃において充放電サイクル試験 (0.345 ~ -1.055 V vs. $Ag/Ag^+$, 負極 : AZ31, 参照極 : Ag、電解液 : 1.0 mol/L-Mg $(N(SO_2CF_3)_2)_2$ / triglyme, セパレーター:glass fiber)を行った。

### ３．結果および考察

粉末 X 線回折測定より得られた $Mg_{1+y}Co_{2-x-y}Mn_xO_4$(x=0, 0.4, 0.5, 0.6), (y=0, 0.04, 0.05, 0.4)のピークは、全て立方晶 (*Fd-3m*) のスピネル型構造に帰属され、単一相が得られた。金属組成の制御が困難であったが、ICP-AES の結果、概ね仕込み通りになった。充放電曲線から、初回放電容量が無置換体の約 100 mAh/g に対して、x=0.4, 0.5, 0.6 ではいずれも 200 mAh/g 以上の高容量が得られた。また、2.3 V vs $Mg/Mg^{2+}$のプラトー電位が観測され、高エネルギー密度が得られることが示された(重量エネルギー密度: 515 Wh/kg)。Mg 組成を変えた試料(y=0.04, 0.05, 0.4)では更に放電容量が増加したため、Mg 量を過剰にすることが高容量に対して効果的であると示された。また、Mg の挿入・脱離量 0.5 pfu 相当に容量規制した充放電試験を行った (Fig. 1)。3 サイクル目まで高電位を維持し、10 サイクル後も可逆的に充放電するとわかった。これは、この領域では岩塩とスピネルの相転移が容易であることを示唆する。x=0.5 y=0.04 の充放電後の構造変化を検討するために放射光 X 線回折を用いて Rietveld 解析を行った。$0.8Mg^{2+}$ pfu では、1st discharge 後、スピネルから岩塩への相転移が起こり、95%が岩塩となった。2nd charge 後では 13%がスピネル相となり、岩塩からの相転移がほとんど進まないことがわかる。一方、$0.5Mg^{2+}$ pfu では、1st discharge 後には岩塩相は 67%、2nd charge 後はスピネル相が 60%まで増加して可逆性を示した。これにより容量規制を行うことで、スピネルと岩塩の相転移が容易になり、2 サイクル以降のサイクル特性が改善できたと考えられる。

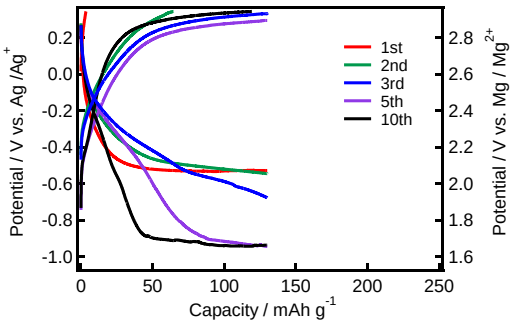



Fig.1 Charge and discharge curves of
x=0.5 and y=0.04 in restricted capacity of 0.5 $Mg^{2+}$ pfu

**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。

1)　T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi and T. Doi, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764 (2011).
2)　Y. Idemoto, Y. Mizutani, C. Ishibashi, N. Ishida, and N. Kitamura, *Electrochem.*, **87(4)**, 220–228 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H16

# Mg二次電池正極材料αMgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$-(1-α)Mg(Mg$_{0.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$)O$_4$の固溶比の検討及び電池特性の評価と結晶・電子構造解析

○岡田 錬，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康（東理大理工）

Investigation of Solid Solution Ratio and Study for Crystal and Electronic Structure and Battery Properties of Spinel-Type αMgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$-(1-α)Mg(Mg$_{0.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$)O$_4$ 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$_x$O$_4$ (x= 0.5)[1]と、Mg(Mg$_{0.33}$V$_{1.67-y}$Ni$_y$)O$_4$ (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αMgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$-(1-α)Mg(Mg$_{0.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$)O$_4$ (α = 0.5, 0.3, 0.1)の合成と電池特性の評価を行った。さらに充放電前と、充放電試験後電極の結晶・電子構造の解析により充放電機構の解明を行った。

## 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砕混合し焼成を行った。合成法(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。合成法(3)では各金属硝酸塩水溶液を固溶比α=0.1, 0.3, 0.5 となるように混合した後、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。また一部の粉末試料と充放電後電極に対して、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明らかになり、合成法(3)の試料については焼成条件を検討することで単一相が得られた。またICP-AESにより合成法(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、合成法(3)のα=0.1, 0.3, 0.5については仕込み組成に対してV組成が小さい組成比になった。Rietveld解析の結果、合成法 (2),(3)の粉末試料について良好なフィッティングが得られたが、どちらの試料においても8aサイトについてMgと遷移金属のカチオンミキシングが起きていることが明らかとなった。

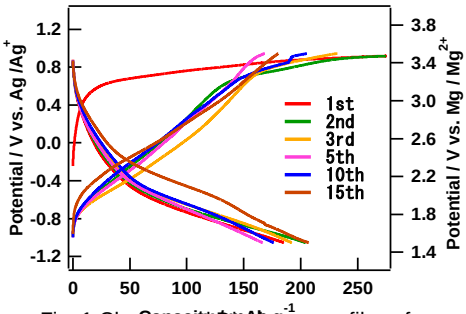



Fig. 1 Charge and Discharge profiles of 0.3MgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$－0.7Mg$_{1.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$ at 90℃, electrolyte : 0.3M Mg[Mg(G4)][TFSA]$_2$ / P13TFSA, RE ; Ag, CE ; AZ31)

充放電試験の結果、(2)で合成したα=0.5の試料は80 mAh/gの放電容量で15サイクル作動し、(3)で合成したα=0.5の試料が約100 mAh/gの放電容量で24サイクル作動したのに対して、α=0.3の試料は放電容量が約180 mAh/gであり15サイクル目まで容量維持率が高く最も良い特性を示した(Fig. 1)。放電後の構造解析についての詳細は、当日報告する。

**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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション17（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 14:00 ～ 14:45 B2会場(電池) (5211)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[3H17(学生講演)] ソルボサーマル法による $MgMn_2O_4$酸化物ナノ粒子の粒径制御とマグネシウム電池正極特性評価

○横﨑 理花[1]、小林 弘明[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

14:00 ～ 14:15

[3H18(学生講演)] 欠陥スピネル型構造に着目した高サイクル特性を有する新規 Mg蓄電池正極材料の開発

○下川 航平[1]、河口 智也[1]、谷村 洋[1]、岡本 範彦[1]、市坪 哲[1] （1. 東北大学）

14:15 ～ 14:30

[3H19(一般講演)] スピネル型酸化物正極活物質の Fe置換による電解液酸化分解抑制効果

○韓 鍾賢[1]、八木 俊介[1]、市坪 哲[2] （1. 東京大学生産技術研究所、2. 東北大学金属材料研究所）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

3H17

# ソルボサーマル法による $MgMn_2O_4$ 酸化物ナノ粒子の粒径制御とマグネシウム電池正極特性評価

○横﨑理花[1]，小林弘明[1]，本間格[1]（東北大[1]）

Controlling particle size of $MgMn_2O_4$ nanospinels synthesized by solvothermal process and their cathode performances for Mg-ion battery

Rika Yokozaki,[1] Hiroaki Kobayashi,[1] and Itaru Honma[1] (Tohoku Univ.[1])

## 1．目的

Mg は埋蔵量豊富で低コストであり，金属 Li より大きな理論体積エネルギー密度を持つために，ポストリチウムイオン電池としてマグネシウム二次電池が注目されている．しかし $Mg^{2+}$イオンは固体内拡散が遅く，十分な容量及び充放電レートを得られない等の課題を有する．その解決策の一つに，拡散長低減を狙いとした正極材料のナノサイズ化が挙げられる．本研究では核生成及び粒子成長が制御可能なソルボサーマル法を用いて，Mg 二次電池正極材料の一つであるスピネル酸化物 $MgMn_2O_4$ ナノ粒子の合成を試みた．反応条件の検討により 10～20 nm 程度のナノ結晶活物質粒子を合成してマグネシウム二次電池正極特性評価を行った．

## 2．実験

$MgCl_2$ と $MnO_2$ をテフロン製耐圧容器に入れ，還元剤兼溶媒としてエタノールを加え 150~200ºC で 3 時間反応させた．反応物を蒸留水で洗浄，ろ過後 120°C で乾燥し試料を得た．またカーボンナノチューブ(CNT)の担持を狙いとして，エタノールに CNT を超音波処理により分散させ，それを共存させた条件で反応を行った．電極特性評価に関しては試料: Acetylene black(AB): Polytetrafluoroethylene (PTFE) = 6:3:1 の重量比で混錬し 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 で混錬し電極とした．電気化学測定には 0.5 M $Mg(ClO_4)_2/CH_3CN$ 電解液を用いたコインセルを使用し，25ºC，10 mA $g^{-1}$ 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．175°C で合成した試料が最も優れた $MgMn_2O_4$ への帰属を示した．150°C で合成した場合は反応が十分に進行せず，また 200°C では 10.8°，21.7°付近に不純物ピークが見られたため、$MgMn_2O_4$ の合成条件としては不適切と考える．175°C で合成した試料は Mg/Mn = 0.47 (mol/mol)を示した．またピークの半値幅より結晶子径を見積もると 13 nm であり, TEM 像より観察された粒径 10~15 nm と良い一致を示した．またエタノール反応溶媒中に CNT を分散させ, 前駆体との共存状態で 175°C で合成を行った試料は，$MgMn_2O_4$ ナノ粒子と CNT とが均一に分散したナノコンポジット電極を形成していることが SEM 像から確認された．

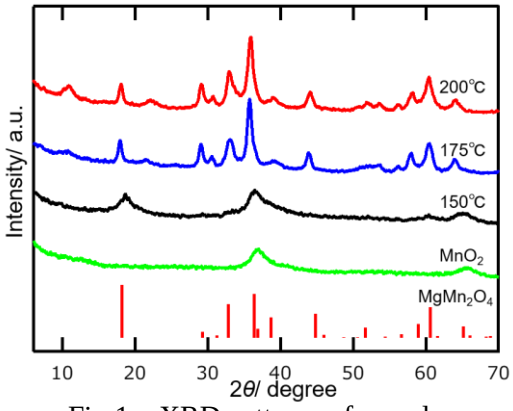



Fig.1　XRD patterns of samples and pristine $MnO_2$

Fig.2 に 175ºC で合成した，CNT を担持した $MgMn_2O_4$ (MMO-CNT)と CNT 担持なしの $MgMn_2O_4$ (MMO)の充放電曲線を示す．MMO-CNT は 70 mAh/g の容量を示し，MMO と比較して放電容量が向上していることが確認された．CNT 添加による粒子同士の凝集抑制と導電性の賦与，さらに比表面積が大きくなったためと考えられる．また MMO-CNT は 10 サイクルの充放電後も約 69%の容量を維持し，MMO の 53%を上回った．MMO-CNT は室温において良好な Mg イオンの可逆的脱挿入が可能であることを示した．当日は反応時間の変化と粒径，電気化学特性の関係も併せ報告する．

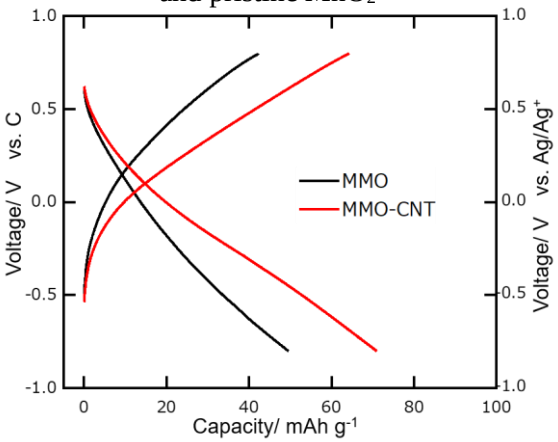



Fig.2　Charge/discharge properties at 2nd cycle

**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致します．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H18

## 欠陥スピネル型構造に着目した高サイクル特性を有する新規 Mg 蓄電池正極材料の開発

○下川航平(D3)，河口智也，谷村洋，岡本範彦，市坪哲（東北大）

Development of a Defect Spinel Cathode Material for Long-Life Magnesium Rechargeable Batteries

Kohei Shimokawa, Tomoya Kawaguchi, Hiroshi Tanimura, Norihiko L. Okamoto, and Tetsu Ichitsubo (Tohoku Univ.)

### １．目的

負極に Mg 金属を利用する Mg 蓄電池は，現行の Li イオン電池に匹敵する高エネルギー密度と高安全性を兼ね備えた次世代蓄電池の候補として注目されている．一方で， 2 価の $Mg^{2+}$は電荷密度が高く固相内拡散における活性化エネルギーが大きいため，インターカレーション系正極材料の開発が難航している．我々は，$Mg^{2+}$の拡散を促進するため 150℃に昇温したイオン液体中で電気化学試験を行うことにより，$MgCo_2O_4$ や $ZnCo_2O_4$ などの種々のスピネル型酸化物が高電位（2–3 V vs. $Mg^{2+}$/Mg）かつ高容量（100–200 mAh/g）の正極材料として作動することを報告してきた[1,2]．これらのスピネル型酸化物は $Mg^{2+}$の挿入に伴い岩塩型構造への相転移（酸素格子は不変）を起こし，二相共存反応により充放電が進行する．しかし，これらのスピネル型酸化物では $Mg^{2+}$挿入時に粒子表面で岩塩相が生成して粒子内部への $Mg^{2+}$拡散が阻害されることに加えて，スピネル相と岩塩相の二相界面において生じる局所ひずみが正極材料の劣化を引き起こし，数サイクルの充放電で顕著な容量低下が生じるという問題点があった．そこで本研究では，$Mg^{2+}$挿入時の岩塩相への相転移を抑制する方策として，カチオン欠損を有する欠陥スピネル型酸化物に着目して上記の問題解決を試みた．

### ２．実験

欠陥スピネル型酸化物 $ZnMnO_3$ のナノ粒子を逆共沈法により合成した．得られた粉末を用いて合剤電極を作製し，150℃の昇温下における電気化学測定を行った．電解液には中温イオン液体である (Mg10/Cs90)TFSA (TFSA: bis trifluoromethanesulfonyl amide) を用いた．充放電後の活物質の組成・結晶構造・価数状態の変化を ICP 分析，XRD 測定，XAFS 測定，および XPS 測定等により評価した．

### ３．結果および考察

充放電後の電極の分析から，従来の化学量論組成のスピネル型酸化物では主に岩塩相との二相共存反応により充放電が進行することとは対照的に，$ZnMnO_3$ への Mg 挿入時は 100 mAh/g 程度の広いスピネル単相域の存在が確認された．この結果は，欠陥スピネル型構造におけるカチオン欠損サイトが $Mg^{2+}$の優先的な挿入サイトとして機能することにより，$Mg^{2+}$挿入に伴う岩塩相への相転移が抑制されたことを示唆する．またこのスピネル単相域を主に利用することにより，Fig. 1 に示すように 100 mAh/g 程度の容量を維持した安定な充放電が実現されることが明らかとなった．これは，従来のスピネル型酸化物正極と比較して飛躍的に高いサイクル特性であり，欠陥構造の利用が正極材料の可逆性向上に極めて有効であることが示された．発表では，欠陥スピネル型酸化物における充放電機構の詳細およびスピネル型酸化物の設計指針について議論する．

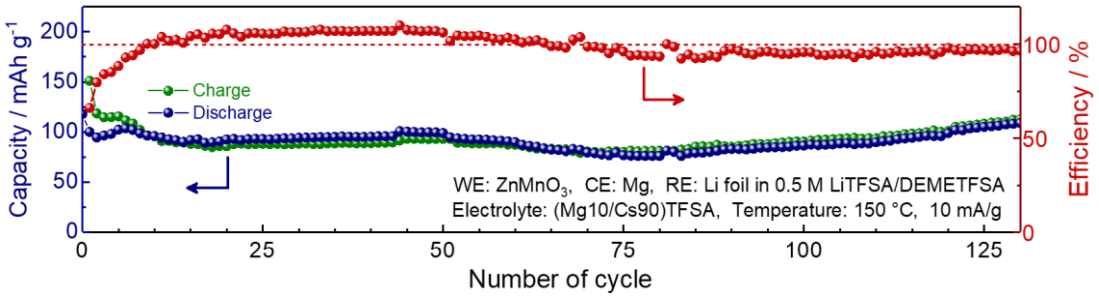



Fig. 1. Long-term cycling performance of $ZnMnO_3$ at 150℃

(1) S. Okamoto, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi, Y. Kumagai, F. Oba, S. Yagi, K. Shimokawa, N. Goto, T. Doi, and E. Matsubara, *Adv. Sci.* **2**, 1500072 (2015)
(2) K. Shimokawa, T. Atsumi, M. Harada, R. E. Ward, M. Nakayama, Y. Kumagai, F. Oba, N. L. Okamoto, K. Kanamura, and T. Ichitsubo, *J. Mater. Chem. A* **7**, 12225 (2019)

謝辞: 本研究は JST 先端的低炭素化技術開発−次世代蓄電池 (ALCA-SPRING) の助成を受けて実施された．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3H19

## スピネル型酸化物正極活物質の Fe 置換による電解液酸化分解抑制効果

○韓鍾賢[1]，八木俊介[1]，市坪哲[2]（東大生研[1]，東北大金研[2]）

Suppressive Effect on Oxidative Electrolyte Decomposition by Fe Substitution in Spinel Oxides as Positive Electrode Active Materials

Jonghyun Han[1], Shunsuke Yagi[1], and Tetsu Ichitsubo[2] (Institute of Industrial Science, the Univ. of Tokyo[1], Institute for Materials Research, Tohoku Univ.[2])

### １．目的

負極に Mg 金属を用いる Mg 蓄電池は、高エネルギー密度かつ安全な次世代蓄電池として注目されている．一方で、Mg イオンは 2 価のイオンであり、静電相互作用を強く受けるため、固体内での拡散が非常に遅く室温で動作可能な正極活物質の開発は難航している．このような背景の中、近年 Mg 蓄電池の正極活物質として $MgCo_2O_4$ などに代表されるスピネル型酸化物が盛んに研究されている [1]．しかし、トリフルオロメタンスルホニルアミド（TFSA）塩を利用した従来の電解液 [2] は、比較的広い電位窓を有するものの、3 V vs $Mg/Mg^{2+}$ 程度で酸化分解が進行するためスピネル型酸化物の評価は困難である．一方で、我々はスピネル型酸化物中の遷移金属の種類によって、電解液の酸化分解挙動が著しく異なることを発見した [3]．そこで本研究では、遷移金属の種類が電解液の酸化分解反応に対する触媒活性に与える影響に注目し、遷移金属の組成を変えることで、電解液の酸化分解を抑制し、サイクル特性の向上を目的とした．

### ２．実験

スピネル型酸化物は逆共沈法により合成した [4]．得られた試料とアセチレンブラックおよびポリテトラフルオロエチレンの混合体（質量比 6:3:1）を Al メッシュに 5 MPa で 30 秒間圧着させ、作用極（WE）とした．対極（CE）には研磨した Mg リボンし、参照極（RE）には $Mg(TFSA)_2$ を 0.1 M, $AgNO_3$ を 0.01 M 溶解させたトリグライム（G3）溶液に銀線を浸漬させたもの（$Ag/Ag^+$電極）を用いた．電解液は、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム TFSA（P13TFSA）を溶媒とし、0.3 M $Mg(TFSA)_2$ および 0.3 M テトラグライム（G4）を溶解させて調製した [2]．これらを用いて 3 極式セルを作製し、Ar 雰囲気に保たれたグローブボックス内で 100 °C において電気化学測定を行った．

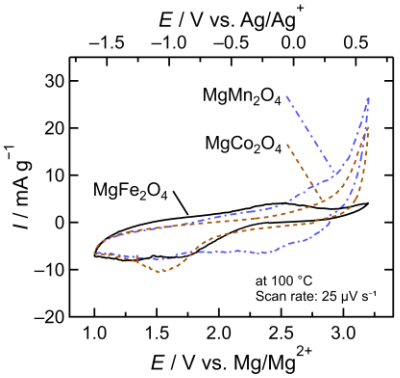



Fig. 1. Cyclic voltammograms at the first cycle for $MgM_2O_4$ (M: Mn, Fe, and Co) spinel oxides.

### ３．結果および考察

Fig. 1 に 1 種類の遷移金属を含有するスピネル型酸化物のサイクリックボルタモグラムを示す．$MgMn_2O_4$ と $MgCo_2O_4$ を用いた場合、2.9 V vs. $Mg/Mg^{2+}$以上で電解液の酸化分解に起因する電流が大きく観測されたのに対し、$MgFe_2O_4$ では電解液の酸化分解に起因する電流が非常に小さくなっている．一方で $MgMn_2O_4$ と $MgCo_2O_4$ の平均放電電位は、$MgFe_2O_4$ よりも高かった．充放電サイクルに伴う電解液の酸化分解がサイクル特性の低下を引き起こすため、$MgMn_2O_4$ と $MgCo_2O_4$ の Mn と Co の一部を電解液酸化分解抑制効果のある Fe で置換して試験を行った．Fig. 2 に $MgCo_2O_4$ の Co サイトの一部を Fe で置換した Co-Fe 混合スピネル型酸化物のサイクリックボルタモグラムを示す．その結果、Co-Fe 混合スピネル型酸化物の場合、電解液の酸化分解に起因する電流が $MgCo_2O_4$ より著しく減少することを見出した．当日は、Mn-Fe 混合スピネル型酸化物を用いた結果についても報告する．

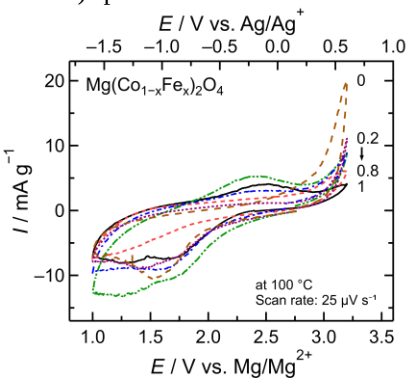



Fig. 2. Cyclic voltammograms at the first cycle for $Mg(Co_{1-x}Fe_x)_2O_4$ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, and 1) spinel oxides.

(1) S. Okamoto, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi, Y. Kumagai, F. Oba, S. Yagi, K. Shimokawa, N. Goto, T. Doi, and E. Matsubara, *Adv. Sci.* **2**, 1500072 (2015).
(2) T. Mandai, K. Tatesaka, K. Soh, H. Masu, A. Choudhary, Y. Tateyama, R. Ise, H. Imai, T. Takeguchi, and K. Kanamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 12100‑12111 (2019).
(3) J. Han, S. Yagi, and T. Ichitsubo, *J. Power Sources* **435**, 226822 (2019).
(4) S. Yagi, Y. Ichikawa, I. Yamada, T. Doi, T. Ichitsubo, and E. Matsubara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 025501 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# 【電池の新しい展開】

## セッション12（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 09:00 ～ 10:00 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[3I01(学生講演)] 新規リン酸遷移金属(V,Cr,Fe)リチウム正極材料の高圧合成と電気化学特性

○林 聖人[1]、垣添 沙由実[1]、土屋 嶺[1]、山下 徳仁[1]、関根 遼太郎[1]、常盤 和靖[1]、廣戸 孝信[2]、松下 能孝[2]（1. 東京理科大学、2. NIMS）

09:00 ～ 09:15

[3I02(一般講演)] 置換型アルギン酸系バインダーを用いた5ボルト級スピネル正極の電気化学特性

○大石 安佐子[1]、堀場 達雄[1]、久保田 圭[1]、阿部 善也[1]、東郷 英一[2]、井上 洋[2]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学、2. 東ソー株式会社）

09:15 ～ 09:30

[3I03(学生講演)] 量子ビームを用いた逆モンテカルロ法による不規則岩塩型 $Li_{1+x}(M,Mn)_{1-x}O_2$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）

09:30 ～ 09:45

[3I04(学生講演)] イオン交換された $Li_x(Mn,Ni,Ti)_{1-\delta}O_2$の正極特性と局所構造解析

○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. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3I01

## 新規リン酸遷移金属(V,Cr,Fe)リチウム正極材料の高圧合成と電気化学特性

○林聖人[1]，垣添沙有実[1]，土屋嶺[1]，山下徳仁[1]，関根遼太郎[1]，常盤和靖[1]，廣戸孝信[2]，松下能孝[2]
（東理大[1]，NIMS[2]）

High Pressure Synthesis and Electrochemical Properties of New Lithium Transition Metal (V, Cr, Fe) Phosphate as Cathode Active Materials

Masato Hayashi,[1] Sayumi Kakizoe,[1] Ryo Tsutiya[1], Atsuhito Yamashita[1] , Ryotaro Sekine[1], Kazuyasu Tokiwa[1], Takanobu Hiroto[2] and Yoshitaka Matsushita[2] (Tokyo Univ. of Science[1] , NIMS[2])

### 1．目的

リン酸基を含むリチウム遷移金属酸化物は，高い酸化還元電位と電気化学的安定性を併せ持つことが多く，より高容量・高エネルギー密度を持ち安全性の高い材料の開発が期待される．これまで我々は，高圧合成法を用いて Glaserite 構造を持つ $Na_3M(PO_4)_2$(M=V,Cr,Fe)に注目し材料開発を行ってきた [1,2]．中でも $Na_3V(PO_4)_2$ は，Li を負極として充放電可能であることを報告した．この物質は常圧下でも作製可能であることが示されている [3]．我々はさらに，同一組成比を持つ $Li_3M(PO_4)_2$ (M＝V,Cr,Fe)に着目し，高圧合成法を用いて材料開発を試みた．今回，作製された試料は Glaserite 構造とは異なる結晶構造を有し，M=V では良好な電気化学特性を示すことを報告する．

### 2．実験

$Li_3M(PO_4)_2$ (M = Fe, Cr, V)の合成は，$Li_3PO_4$ と $MPO_4$ を秤量・混合し，ペレット状にしたものを Ar 雰囲気中で Au カプセルに詰め，圧力 4.5GPa，焼成温度 1000℃(M＝Cr，V)，または 850℃(M＝Fe)で 1 時間の条件で行った．全ての系について粉末 X 線回折測定結果からリートベルト解析により結晶構造の精密化を行い，M=V は，単結晶 X 線回折法から構造解析を行った．電気化学測定は負極に金属 Li，電解液には $LiPF_6$ (EC:DEC = 1:1)，導電材としてアセチレンブラックを用いて行った．

### 3．結果および考察

いずれの系も，既存物質である直方晶系，空間群 *Pbca* に属する $Li_2Ni(SO_4)_2$ に類似した X 線回折パターンを示した．しかし，単結晶 X 線回折実験の結果から，$Li_3V(PO_4)_2$ は僅かに単斜晶系に歪んだ空間群 $P2_1/c$ に属する結晶構造を有することが明らかになった．Fig.1 に空間群 $P2_1/c$ とした場合の $Li_3V(PO_4)_2$ のリートベルト解析結果を示す．不純物として $Li_3PO_4$ や $Li_3V_2(PO_4)_2$ を含むがほぼ単一相であることが分った．Fig.2 に電圧範囲 1.5 - 4.8V における充放電試験結果を示す．$Li_3V(PO_4)_2$ は容量 122mAh/g，平均放電電位 3.2V と最も高い充放電特性を示し，3.8V と 3.6V 付近でプラトーが確認された．一方，M=Cr と Fe では十分な充放電特性は得られていない．Fig.3 に $Li_3V(PO_4)_2$ の電圧範囲 3.0 - 4.5V，3.0 - 4.8V でのサイクル特性を示す．上限電圧 4.8V の場合，初期容量 104mAh/g であるが，50 サイクル後の容量保持率が 82%と容量の劣化が顕著であるのに対し，上限電圧 4.5V では初期容量 91mAh/g，容量保持率 98%と高い値を示した．また，いずれの電圧範囲においても平均放電電位は約 3.7V であった．

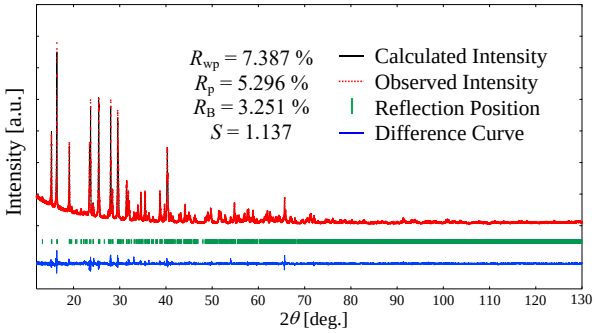



Fig. 1 Rietveld analysis result of the monoclinic $Li_3V(PO_4)_2$ phase

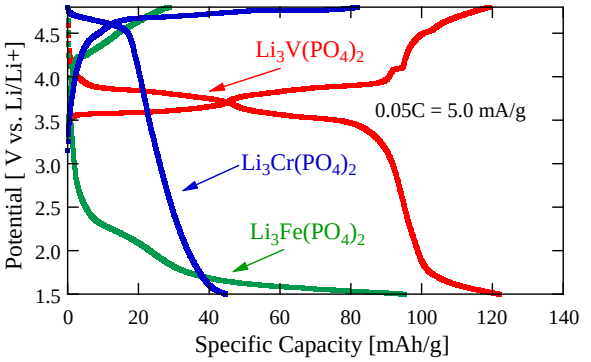



Fig. 2 Initial charge/discharge curves of $Li_3M(PO_4)_2$ (M=Fe, Cr, V).

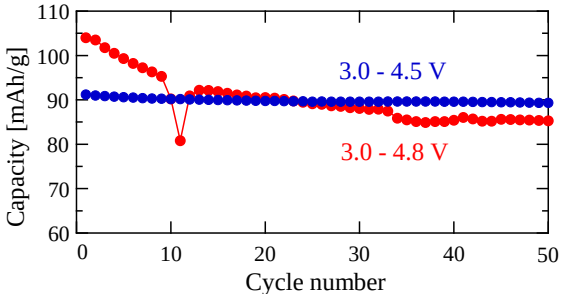



Fig. 3 Cycle performance profiles of $Li_3V(PO_4)_2$.

(1) 浜田宏樹他，日本セラミックス協 2014 年年次会(2014).
(2) 中島拓哉他，電気化学会第 85 回大会 (2018).
(3) J. Kim et al. , *Chem.Mater.* **30**, 3683 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I02

## 置換型アルギン酸系バインダーを用いた 5 V 級スピネルの電気化学特性

○大石 安佐子[1], 堀場 達雄[1], 久保田 圭[1], 阿部 善也[1], 東郷 英一[2], 井上 洋[2], 駒場 慎一[1]
（東京理科大理[1], 東ソー株式会社[2]）

Electrochemical properties of 5 V-class spinel oxide with substituted alginate-based binder
Asako Oishi[1], Tatsuo Horiba[1], Kei Kubota[1], Yoshinari Abe[1], Eiichi Togo[2], Hiroshi Inoue[2], and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo Univ. of Science[1], Tosoh Corp.[2])

### １．目的

リチウムイオン電池のバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)が広く使用されている。しかし、その分散媒に用いる NMP の可燃性等の問題点を解決するため水溶性バインダーへの関心が高まっている。中でも、アルギン酸塩は水溶性の多糖類でバインダーに応用可能で、従来の PVdF に比べ合剤電極の機械的強度が高くなり、Si 負極用バインダーに用いると電気化学特性が向上することが報告されている(1)。本研究では、アルギン酸に新たな官能基を導入することで種々の異なる物性を示すアルギン酸系バインダーを調製し、5V 級スピネルである $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ に適用した際の電気化学特性に及ぼす影響を評価した。

### ２．実験

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ : 導電剤 : バインダー = 80 : 10 : 10(m/m)の割合で水と混合したスラリーを Al 箔集電体に塗布・乾燥することにより電極を得た。バインダーには、リチウム塩化したアルギン酸(ALG)、アルギン酸プロピレングリコールエステル(ester-ALG)、およびアルギン酸のヒドロキシル基の一部を硫酸基に置換したアルギン酸およびアルギン酸エステル($SO_3$-ALG、ester-$SO_3$-ALG)を用い、PVdF と比較した。対極に Li 金属を、電解液には 1.0 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$ EC:DMC 溶液を使用して 2032 型コインセルを作製し、3.5-5.0 V (vs. Li)の電圧範囲で 20 mA $g^{-1}$ にて定電流充放電試験を行った。またレート試験では電流密度を段階的に 5 サイクル毎に C/10 から 2C (1C:146.7 mA $g^{-1}$)まで変更して特性を測定した。

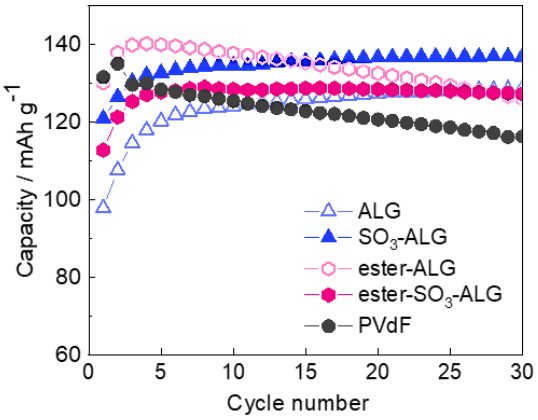



**Fig.1** Cycle performance of the $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ electrodes with alginate-based and PVdF binders.

### ３．結果および考察

異なるバインダーを用いて作製した $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 電極のサイクル特性を Figure 1 に比較する。アルギン酸系バインダーを用いた場合、初期サイクルで容量が増加後、安定して高容量を維持したのに対し、PVdF を用いた電極では放電容量が単調減少した。中でも、$SO_3$-ALG を用いた電極が最も大きい放電容量を示した。ester-ALG では ALG に比べて初期放電容量は大きいが、サイクル中の容量減少が顕著であった。硫酸基置換した $SO_3$-ALG は、無置換 ALG よりもサイクル中の放電容量が大きく、ester-$SO_3$-ALG は ester-ALG よりも放電容量が小さいものの、劣化は抑えられた。つまり、硫酸基の導入が電気化学特性に大きく影響することが認められた。

Figure 2 に示すように，$SO_3$-ALG は ALG と比較して特に高レートでの充放電における分極が抑制され、放電容量が向上した。この結果はヒドロキシル基の硫酸基による置換により、合剤電極の結着性や電解液吸液性が変化し、$SO_3$-ALG はそれらのバランスが優れていたためと推測した。

発表では、バインダーの物理化学的性質、充放電試験後の電極のキャラクタリゼーションの結果から、置換型アルギン酸系バインダーの効果について議論する。

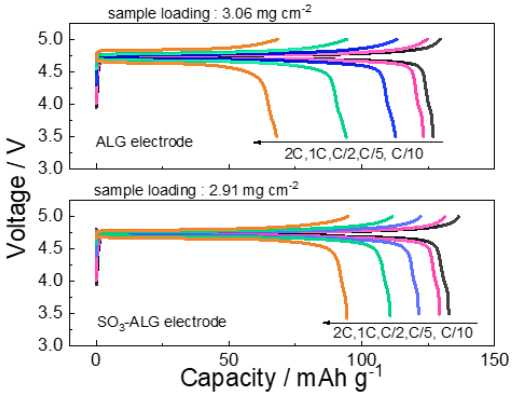



**Fig.2** Rate capability of the $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ electrodes with alginate binders.

(1) I. Kovalenko, G. Yushin, *et al.*, *Science*, **334**, 75-79 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I03

# 量子ビームを用いた逆モンテカルロ法による 不規則岩塩型 $Li_{1+x}(M,Mn)_{1-x}O_2$ 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 $Li_{1+x}(M,Mn)_{1-x}O_2$ using reverse Monte Carlo method with data of quantum beams

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

## １．目的

Li イオン二次電池はスマートフォン等の多くのモバイル機器の電源に使用されているが、電気自動車への用途の拡大に伴いその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、前例の少ない無秩序型の岩塩型構造を持つ材料に注目し、その中でも特に高い放電容量（300 mAh/g）が報告されている $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ 及び $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$ に着目した [1,2]。しかし、高容量の報告がある一方で、これらの系は充放電機構が未解明であり、サイクル特性の低下及び低レート特性が問題点としてあげられる。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、充放電に伴う Li の挿入・脱離過程を検討する必要がある。本研究では中性子・放射光 X 線回折及び中性子・放射光 X 線全散乱データを用いた逆モンテカルロ法 (RMC) を行うことで局所構造及びカチオン分布を求め、電極特性への影響を考察する。

## ２．実験

$Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ 及び $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$ を固相法にて合成した。炭酸リチウム、酸化チタン(IV)及び酸化ニオブ(V)、酸化マンガン(III)に無水エタノールを加え、湿式ボールミル(300 rpm, Ar, 9h)にて粉砕し、これを撹拌乾燥により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(300 rpm, Ar, 3 h)にて混合し、撹拌乾燥後、粉末をペレット状にして焼成（950℃, Ar, 12 h）を行った。粉末 X 線回折測定による相の同定、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、対極を Li 金属として 2 極式 HS セルを用いて充放電作動試験を行った。結晶構造解析は放射光 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 Rietveld 法(RIETAN-FP, Z-Rietveld)を用いて平均構造解析を行った。さらに、平均構造解析の結果を基に放射光 X 線全散乱測定(BL04B2, SPring-8)及び中性子全散乱測定(NOVA, J-PARC)より得られたデータを併用した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（立方晶 *Fm-3m*）を有する $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ 及び $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$ の合成を確認した。まず $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ に注目し、XANES 測定を行った結果、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、焼成後の粉末をボールミルで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、中性子全散乱と放射光 X 全散乱の測定データより RMC 解析を行った。Fig.1 に $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ の Bragg 反射に対するフィッティングパターン、また Fig.2 に $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ の $D(r)$に対するフィッティングパターン結果を示す。それぞれ良好なフィッティング結果となり、実測データを満たす構造を得られたと考えられる。また求めた原子配列から得られた M-O の部分二体分布関数については Li-O>Mn-O>Ti-O となり、イオン半径と大小関係が一致した。M-M の部分二体分布関数については特徴的な大小関係は見られない結果となったが、カチオン分布を詳細に検討した結果、Ti と Mn が配列しにくい傾向が観察された。

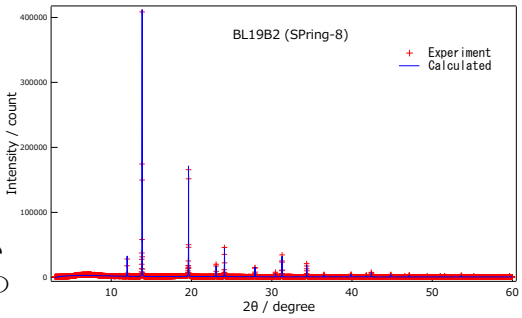



Fig.1 RMC modeling using synchrotron X-ray Bragg diffraction of $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$.

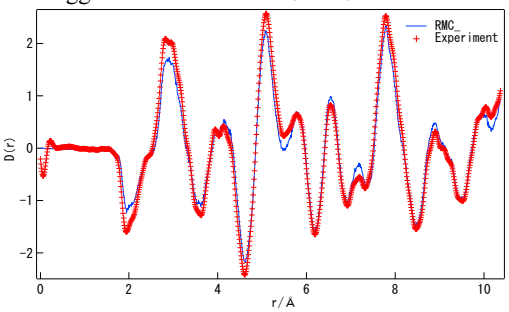



Fig. 2 RMC modeling using neutron *D(r)* of $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$.

## 参考文献

1) N. Yabuuchi, *et al.*, *Nature Commun.*, **7**, 13814 (2016).
2) Wang Hay Kan, *et al.*, *CHEMISTRY OF MATERIALS*, **30**, 1655 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I04

# イオン交換された $Li_x(Mn,Ni,Ti)_{1-\delta}O_2$ の正極特性と局所構造解析

○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])

Cathode Property and Local Structure Analysis of $Li_x(Mn,Ni.Ti)_{1-\delta}O_2$ Prepared by Ion Exchange

Tomohiro Fuchi,[1] Naoya Ishida,[1] Naoto Kitamura,[1] Junji Akimoto[2] and Yasushi Idemoto[1]
(Tokyo Univ. of Science,[1] AIST[2])

## 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、近年の報告で $Na_2Mn_3O_7$ は、遷移金属層に空孔を持つことが明らかとされているため [1)]、本研究は $Na_2Mn_3O_7$ と P3 型 $Na_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{0.25}Ti_{0.25}O_2$ の固溶体を前駆体として合成される $Li_x(Mn,Ni,Ti)O_2$（イオン交換体1）と前駆体合成の際に、遷移金属空孔に Li をあらかじめ挿入した $Li_x(Mn,Ni,Ti,Li)O_2$（イオン交換体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の決定と、充放電試験を行った。また、イオン交換体1において、放射光X線と中性子を用いた平均・局所構造解析から、遷移金属欠損の配列を検討することを目的とした。

## ２．実験方法

共沈法により(Mn,Ni,Ti)原料を調整して前駆体を合成した。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1を合成した。イオン交換体2は前駆体を合成する際に Li を追加して合成した。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 ℃、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 $LiPF_6$-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)と中性子全散乱(BL21, J-PARC)を測定して、PDF 解析を行った。

## 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 $R3m$ 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、初回の放電容量はイオン交換体1の $Li_{0.7}(Mn_{0.786}Ni_{0.05}Ti_{0.05})O_2$ の 230 mAh/g よりも、イオン交換体2 $Li_{0.7}(Mn_{0.786}Ni_{0.05}Ti_{0.05}Li_{0.114})O_2$ は 247 mAh/g と高容量を示した(Fig. 1)。また、イオン交換体2では、サイクルに伴うスピネル構造への転移が抑制され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することで $R_{wp}$ 値が優位に改善された。平均構造による $G(r)_{calc}$ と、放射光 X 線全散乱と中性子全散乱を併用した局所構造解析による $G(r)_{obs}$ 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 $^2$(deg$^2$)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。

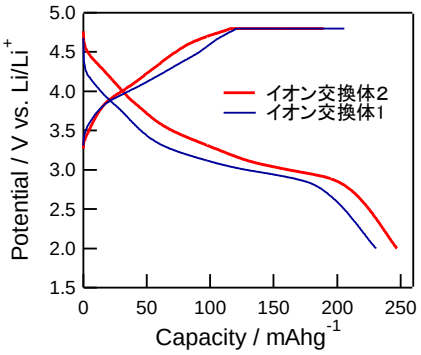



Fig.1 First charge and discharge curves of Na/Li ion exchanged materials.

## 参考文献

1) E. Adamczyk, V. Pralong, *Chem. Mater.*, **29**, 4645-4648

2) N. Ishida, H. Hayakawa, H. Shibuya, J. Imaizumi, J. Akimoto, *J. Power Sources*, **244**, 505-509 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション13（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 10:00 ～ 11:00 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [3I05(学生講演)] $[N(FSO_2)_2]^-$系イオン液体–電極界面に形成する被膜のキャラクタリゼーション

○古谷 亮太[1,2]、原 富太郎[2]、福永 孝夫[2]、河上 清源[2]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1]（1. 慶應義塾大学、2. エリーパワー株式会社）

10:00 ～ 10:15

## [3I06(一般講演)] リチウムイオン電池有機電解液の高圧力下での挙動

○吉谷 駿[1]、亀岡 真祐子[1]、石井 陽祐[1]、川崎 晋司[1]（1. 名古屋工業大学）

10:15 ～ 10:30

## [3I07(一般講演)] High Performance materials for thin film and flexible lithium-ion batteries

○Zhumabay Bakenov[1]（1. Nazarbayev University, National Laboratory Astana）

10:30 ～ 10:45

## [3I08(一般講演)] 安全性に優れた電池設計 ～各構成部材の寄与～

○妹尾 博[1]、向井 孝志[1]、池内 勇太[1]、山下 直人[1]、坂本 太地[1]、田中 秀明[1]、柳田 昌宏[1]（1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3I05

## $[N(FSO_2)_2]^-$系イオン液体–電極界面に形成する被膜のキャラクタリゼーション

○古谷亮太[1,2]，原　富太郎[2]，福永孝夫[2]，河上清源[2]，芹澤信幸[1]，片山　靖[1]
（慶大[1]，エリーパワー株式会社[2]）

Characterization of the film formed at the interface between an electrode and $[N(FSO_2)_2]^-$-based ionic liquids
Ryota Furuya,[1,2], Tomitaro Hara[2], Takao Fukunaga[2], Kiyomoto Kawakami[2], Nobuyuki Serizawa[1], and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.[1], ELIIY Power Co., Ltd.[2])

### １．目的

イオン液体は，難燃性・難揮発性であり，可燃性の有機系電解液が用いられている現行電池と比較し，更なる電池の高安全化が期待できる電解液として実用化に向けた検討が行われている．電解液の分解により電極表面上に形成する被膜が，電池性能に影響すると考えられているが，被膜の組成など未解明な部分が多い．本研究では，$[N(FSO_2)_2]^-$系イオン液体由来の被膜解析のため，イオン液体中で表面に被膜形成処理を実施した Cu および Cu 上に析出した金属 Li の表面分析により各電極表面上に生成するイオン液体由来の化合物について検討した．

### ２．実験

イオン液体 1-methyl-1-propylpyrolidinium bis(fluorosulfonyl) amide (MPPFSA)に，lithium bis(fluorosulfonyl) amide (LiFSA)を溶解したイオン液体電解液中に(a) Cu のみ，(b) Li 箔を接触させた Cu (Cu 表面上への被膜形成処理)および (c) 金属 Li を析出させた Cu をそれぞれ，1 週間程度浸漬した．浸漬後，ジメトキシエタン (DME)で洗浄，乾燥したサンプルの最表面を，トランスファーベッセルを用いた大気非暴露 X 線光電子分光法(XPS)により分析した．

### ３．結果および考察

Fig. 1 および 2 にイオン液体電解液中に浸漬した各サンプルの C 1s 及び F 1s 元素に関する XPS スペクトルを示す．(a)の Cu のみイオン液体に浸漬した場合，表面洗浄後もイオン液体由来の C, N, O, S および F のピークが検出されたことから，洗浄後の Cu 表面にはイオン液体が吸着していると考えられる．(b)の被膜形成処理した Cu では，LiF 由来と考えられる 685 eV 付近のピークが検出された．Cu に Li 箔を接触させることにより，Li の平衡電位に保持された Cu 上では，$FSA^-$アニオンの分解に由来する LiF を含む化合物が形成していることが示唆された．(c)の Cu 上に析出させた金属 Li 表面の分析では，(b)の被膜形成 Cu 同様，LiF 由来のピークが検出されたが，新たに C の 282 eV 付近に RLi (アルキルリチウム)に由来すると考えられるピークが検出された．Cu 上に析出した金属 Li については，イオン液体のカチオンと反応し，表面に RLi を形成している可能性が示唆された．

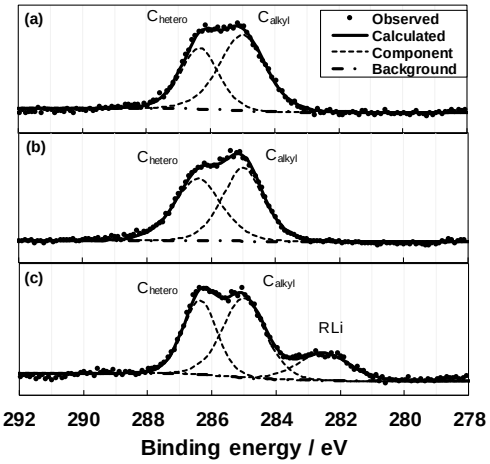



Fig. 1 C 1s XPS spectra of (a) Cu, (b) Cu in contact with Li, and (c) Li deposited on Cu after immersion in 2.4 M LiFSA / MPPFSA.

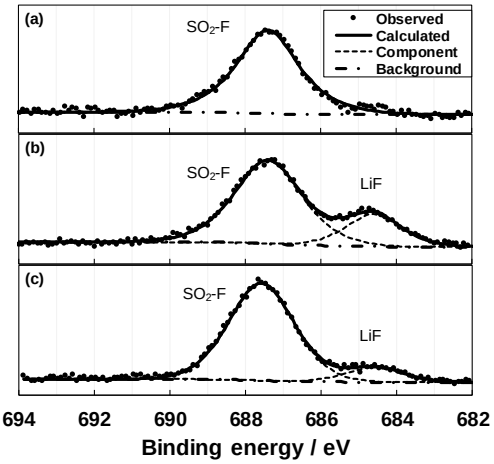



Fig. 2 F 1s XPS spectra of (a) Cu, (b) Cu in contact with Li, and (c) Li deposited on Cu after immersion in 2.4 M LiFSA / MPPFSA.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I06

# リチウムイオン電池有機電解液の高圧力下での挙動

○吉谷駿，亀岡真祐子，石井陽祐，川崎晋司（名工大院・工）

Development of Lithium Ion Battery Electrolytes for High-pressure Application

Shun Yoshitani, Mayuko Kameoka, Yosuke Ishii, and Shinji Kawasaki (Nagoya Inst. Tech.)

## 1．目的

リチウムイオン電池 (LIB) は、実用化されている蓄電池の中で最も高いエネルギー密度を有し、身の回りの様々なデバイスに用いられている。さらに最近では、惑星探査や深海調査など、温度や圧力が特殊な環境での利用も広がっている。しかし、圧力が LIB に及ぼす影響については、ほとんど調べられていない。圧力の影響の理解は LIB 利用の安全性・信頼性を向上させ、利用用途の拡大につながると考えている。

我々のグループでは、最大 400 MPa までの高圧力下で電気化学測定が行える装置 (Fig. 1) を開発し、電気化学反応に与える圧力の影響についての基礎的な研究を進めている。今回は大気圧から 100 MPa の範囲で LIB 用の電解液の圧力挙動について調べた。また、高圧力下でも良好な動作が可能な電解液の探索を行ったので、その結果について報告する。

## 2．実験

Fig. 1 に示すように、シリコーンオイルを圧媒体とした高圧容器内に、2 電極式の気密セルを設置した。高圧ハンドポンプでシリコーンオイルを圧縮することで高圧容器内を加圧することができる。セル内には円盤型の金属電極が対向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各種電気化学測定が可能である。

この装置を用いて、圧力 (0.1 MPa～100 MPa) を印加した際の電解液のイオン伝導度を交流インピーダンス測定によって調べた。リチウム塩と溶媒の種類の組み合わせを様々に変えた比較を行い、伝導度の圧力応答性に及ぼす電解液組成の影響を調べた。また、作用極に黒鉛、対極にリチウムイオン金属箔を使用したハーフセルを構築し、充放電挙動を調べた。

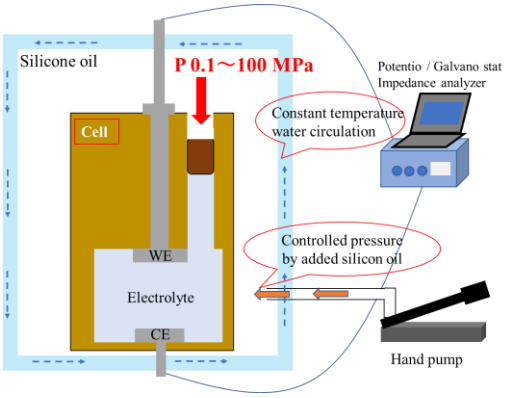



**Fig. 1** Schematic picture of the high-pressure electrochemical system.

## 3．結果および考察

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) ベースの有機電解液のイオン伝導度を測定したところ、リチウム塩の種類に関わらず 5-30 MPa 付近でイオン伝導度が急激に低下した。これは、圧力が加わることで EC が結晶化したことが原因だと考えられる。一方で、2-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF)をベースとした電解液のイオン伝導度を測定したところ、加圧、減圧時ともに伝導率の低下がほとんど見られず 100 MPa でも、$10^{-3}$ S/cm$^2$ を超える伝導率が維持できることがわかった。これは EC と異なり、圧力を加えても結晶化が起きなかったからだと考えられる。

さらに、2-MeTHF 電解液中における黒鉛電極のリチウムインターカレーション反応を調べるため、定電流充放電測定を行った。 (Fig. 2) 黒鉛電極に特徴的なステージング反応に由来するプラトーが明瞭に観測され、可逆的な充放電が行えることがわかった。また、インピーダンス測定により 2-MeTHF の溶媒和抵抗を求め、アレニウス式から常圧と高圧 (100 MPa) の活性化エネルギーを算出したところ、高圧力下の方が活性化エネルギーが低下することがわかった。

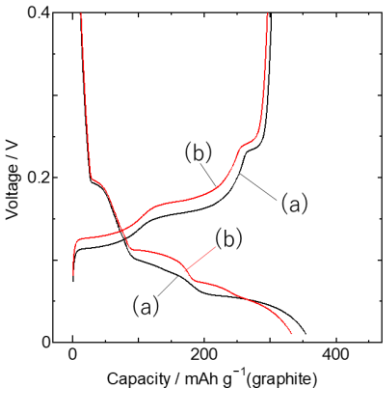



**Fig. 2** Charge / discharge curves of graphite electrode in 1 M LiTFSI / 2-MeTHF electrolyte at (a) 0.1 MPa and (b) 100 MPa.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I07

## High Performance materials for thin film and flexible lithium-ion batteries

Zhumabay BAKENOV[1], Aliya Mukanova[1], Almagul Mentbayeva[1], Nurbol Tolganbek[1], Arailym Nurpissova[1], Sandugash Kalybekkyzy[1], Maksym Myronov[2], Sung-Soo Kim[3], Yongguang Zhang[4] (National Laboratory Astana, School of Engineering and Digital Sciences, Nazarbayev University, Institute of Batteries, Kazakhstan[1], University of Warwick, United Kingdom[2], Chungnam National University, Korea[3], Hebei University of Technology, People's Republic of China[4])

### 1. Introduction

The development and miniaturization of electronics and implementation of emerging flexible and wearable devices requires small, mechanically robust and flexible rechargeable batteries. Such batteries should be capable to supply enough energy per charge to make the use of such devices effective and comfortable. Such demands have encouraged expanding the research for advanced materials with excellent mechanical and electrochemical properties to meet the above requirements.

In this work, we report on preparation and characterization of high performance materials for thin film and flexible batteries. Flexible polymer-based materials were designed and prepared with excellent mechanical properties along with high ionic conductivity.

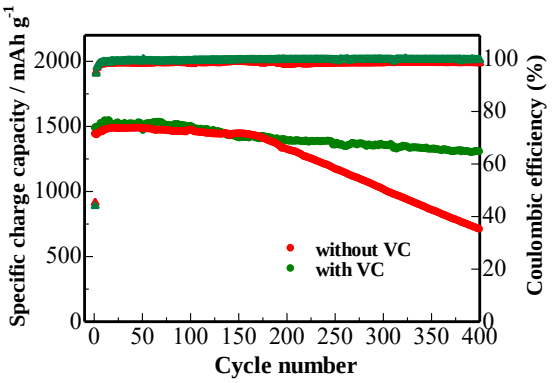



Fig. 1. The addition of VC significantly improve cycling performance

### 2. Experimental

The magnetron sputtering was used to prepare silicon-based thin film materials, which exhibited good adhesion with the substrate and stable performance in microbatteries. Structure, mechanical properties and electrochemical performance in lithium batteries of the materials were investigated. Flexible polymer-based materials were prepared using various techniques.

### 3. Results and Discussion

Effect of the vinyl carbonate (VC) on the electrochemical performance of Si anode was investigated. It was shown that cell using the electrolyte with the VC additive performs remarkably better than that without the additive (Fig. 1). The mechanism of this effect was investigated. The SEI layer formed at the decomposition of VC-containing electrolyte was stronger and prevented the electrode degradation (1).

Flexible polymer-based materials prepared in this work exhibited promising performance due to their excellent mechanical properties along with high ionic conductivity. The cell with this electrolyte exhibited robust mechanical properties, and it could operate upon cell bending and rolled (2).

Further details of these works will be presented at the Meeting.

### Acknowledgement

This research was supported by the State Targeted Program #BR05236524 from the Ministry of Education and Science of Republic of Kazakhstan and the research grants SOE2019001 "Development of 3D all solid-state thin film Li-ion microbatteries" and SOE2019004 "Development of safe and high performance flexible Li-ion batteries" from Nazarbayev University.

(1) A. Mukanova, A. Serikkazyeva, A. Nurpeissova, S.-S. Kim, M. Myronov, Z. Bakenov, *Electrochim. Acta* **330**, 135179 (2020).
(2) S. Kalybekkyzy, A. Mentbayeva, M.V. Kahraman, Y. Zhang, Z. Bakenov, *J Electrochem. Soc.* **166** A5396-A5402 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I08

## 安全性に優れた電池設計 ～各構成部材の寄与～

○妹尾博，向井孝志，池内勇太，山下直人，坂本太地，田中秀明，柳田昌宏（産総研）

Battery Design with Excellent Safety: Contribution of Each Component in Lithium Ion Batteries

H. Senoh, T. Mukai, Y. N. Ikeuchi, N. Yamashita, T. Sakamoto, H. Tanaka, and M. Yanagida (AIST)

### １．目的

リチウムイオン電池の更なる性能向上に向けて，高エネルギー密度化とともにより安全な電池設計が求められている．この電池系の熱暴走メカニズムとしては，グラファイト負極の表面被膜と電解液が反応してガス発生とともに温度が上昇し，セパレータのメルトダウンによる完全短絡，正極の熱分解による酸素放出，さらに集電体や外装材に用いる Al の溶融でテルミット反応へと繋がることが知られている．そこで各構成部材を見直してそれぞれの反応を抑制できれば，より安全性に優れた電池が構築できる．

我々は次世代電池材料の研究開発を進めており，その中で安全性に寄与する組み合わせとして，正極活物質として安全性が高いリン酸系材料に加え硫黄系材料を，負極活物質としてシリコン系材料を用いたエネルギー密度かつ安全性に優れた電池系をこれまでに提案してきた[1]．さらに，本発表ではこれらの活物質に加え，電池の外装材や集電箔など各構成部材を見直すことで，安全性に優れた電池を設計する指針を示す．

### ２．実験

リチウムイオン電池のセルサイズとして，1.6Ah 級の電池をベースに検討した．今回の場合，正極活物質として $LiFePO_4$ を，負極活物質として SiO を選定したセル構成とした．現状の電池の各構成部材をより安全性の高いものに置換することを試みた．まず，セパレータについては PE/PP 製から耐熱性不織布へ，また集電体を Al および Cu 製から SUS 製へ，さらに外装材を Al 製から SUS 製へ置換した場合について検討した．各々の熱エネルギーを試算することで，セルの安全性を評価した．

### ３．結果および考察

$LiFePO_4$ 正極/SiO 負極による 1.6Ah 級リチウムイオン電池について，熱エネルギーの試算した結果を図 1 に示す．電池の燃焼エネルギーは合計で 638 kJ となり，TNT 換算で 152g 相当となった．この時の $LiFePO_4$ 正極/SiO 負極による電気エネルギーを算出したところ，電池全体の熱エネルギーの僅か 3%にしかならなかった．一方，各部材の熱エネルギーはそれぞれ外装材の Al が 37%，負極 Cu 箔は 4%，正極 Al 箔は 27%，PE/PP セパレータは 19%，電解液は 10%となった．電池の全発熱量の中では，電気エネルギーおよび電解液はそれ程大きな割合を占めていないことが示唆される．

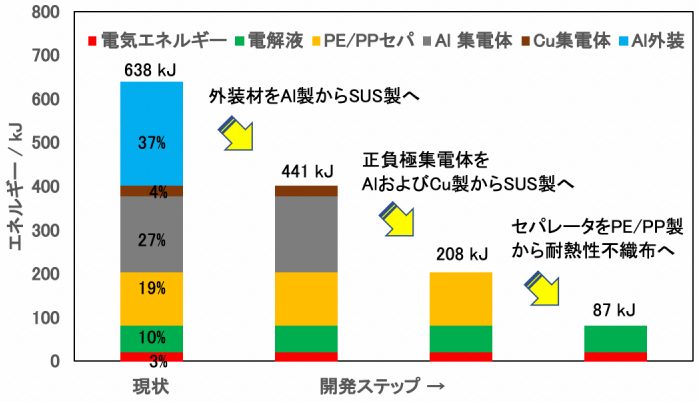



図1. 1.6Ah リチウムイオン電池の熱エネルギー試算

電池の安全性を向上させるために，構成部材の不燃化を検討した．まず，外装材を Al 製から SUS 製に置換することで，熱エネルギー量は 200kJ ほど低減させることができる．また，集電体を Al および Cu 製から SUS 製へ置き換えることで，発熱量がさらに 200kJ ほど低減される．加えて，セパレータを燃焼しやすい PE/PP 製から耐熱性不織布に置換することで別途 100kJ 超下げることができる．このように電池の外装材や集電体など各構成部材について不燃化を検討することにより，安全性に優れた電池を設計することが可能である．

当日は，各構成部材を置換した電池の充放電特性や，釘刺し試験などを通じて評価した安全性についても併せて報告する．

(1) 柳田昌宏，向井孝志，池内勇太，山下直人，坂本太地，妹尾博，田中秀明，第 60 回電池討論会 2B23 (2019)．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション14（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 11:00 ～ 12:00 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [3I09(一般講演)] リチウムイオンバッテリーの交流インピーダンスモデルに基づく離散時間伝達関数のインパルス応答解析

○宗像 一郎[1]、猪狩 俊太郎[1]、丹野 諭[1]、相川 直幸[2] （1. 東洋システム株式会社、2. 東京理科大学）

11:00 ～ 11:15

## [3I10(一般講演)] 交流インピーダンスによるリチウムイオン電池温度推定法の検討 3

○小池 伸二[1]、小林 弘典[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:15 ～ 11:30

## [3I11(学生講演)] 直流イオン伝導度測定を用いたリチウム二次電池用多孔電極の評価

○小澤 祥太[1]、林 凌平[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京）

11:30 ～ 11:45

## [3I12(学生講演)] ピコ秒パルスレーザーを用いた三次元構造を有する穴あき電極の作製及びリチウムイオン二次電池への適用

○渡邉 達也[1]、津田 喬史[1]、安藤 風馬[1]、郡司 貴雄[1]、安東 信雄[2]、中村 奨[3]、板垣 薫[4]、杣 直彦[4]、林 成実[5]、大坂 武男[2]、松本 太[1] （1. 神奈川大学大学院工学研究科、2. 神奈川大学工学研究所、3. 長岡工業高等専門学校、4. 株式会社ワイヤード、5. 新潟工業技術総合研究所）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

3I09

# リチウムイオンバッテリーの交流インピーダンスモデルに基づく離散時間伝達関数のインパルス応答解析

○宗像一郎[1]，猪狩俊太郎[1]，相川直幸[2]，丹野諭[1]（東洋システム[1]，東京理科大[2]）

Impulse Response of Discrete-time Transfer Function of Lithium Ion Battery based on AC Impedance Models
Ichiro Munakata,[1] Shuntaro Igari,[1] Naoyuki Aikawa[2] and Satoshi Tanno,[1] (Toyo System,[1] Tokyo Univ. of Sciense.[2])

## 1．目的

LIB の時間領域での特性としては、充放電時の電圧、電流特性が計測されるが、この挙動をモデル化するには電気的 RC ネットワークを用いて解釈されてきた．
一方、周波数領域で LIB を評価する手段としては交流インピーダンス解析が主流となっている。交流インピーダンスのモデルからパラメータ値を求め、そこから時間領域での挙動を厳密に再現させた報告は少ない．我々は実験から求めた交流インピーダンスパラメータ値を用いて、Warburg インピーダンス領域を含む長時間の充放電応答特性をインパルス応答の形で再現することができたので報告する．

## 2．実験

実験には市販の LIB （CGR18650CG）を用いた．まず一定温度条件下にて AC インピーダンス測定を行った．このときの Nyquist Plot に対して、RC 型のネットワークモデルを仮定し、フィッティングにより各パラメータ値を求めた．この際に拡散抵抗としては Generalized Finite Warburg element (GFW) 抵抗モデル（ $Z_W = W_R \frac{\tanh((j\omega W_T)^{W_P})}{(j\omega W_T)^{W_P}}$ ）を用いてフィッティングを行った [1]．ここで得られたパラメータ値を用いて、時間領域でのシミュレーションモデルとしてネットワークモデルの各段を個別のインパルス応答に分解し、IIR/FIR フィルタ形式に変換を行った．電流印加に伴う過電圧波形は電流に対するこれら個別インパルス応答の和として求められる。実際の充放電特性の測定を行い、シミュレーションとの比較を行った．充放電時の電流値は 1C 相当の電流を印加した。この実測データにインパルス応答から得られる電圧変動値と比較すると挙動のよい一致を示すことが確認された．

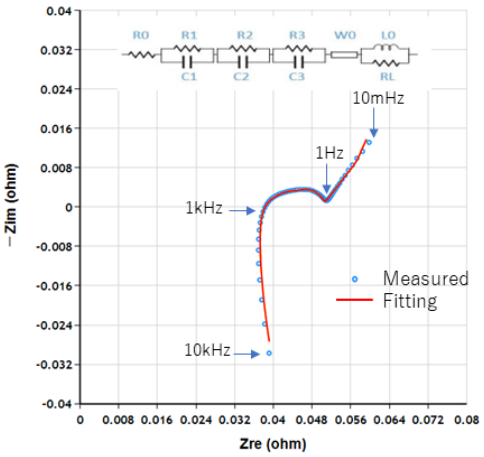



Fig. 1. Nyquist plot of LIB and Model fitting

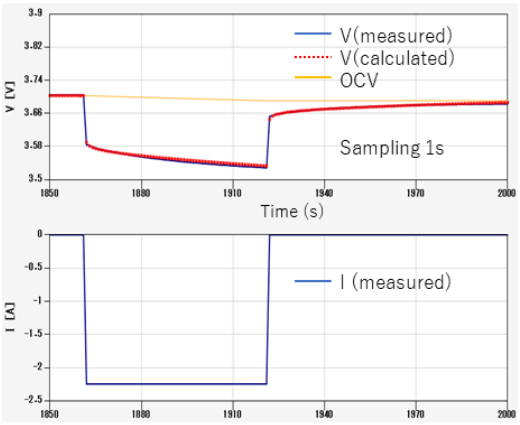



Fig. 2. Comparison of Discharge waveform and calculated Over Potential due to Internal Impedance

## 3．結果および考察

交流インピーダンスのモデルにおいて、1 秒以上の長期にわたる内部抵抗の特徴を示すのは Warburg 拡散抵抗であることが理解される．これまで Warburg 拡散抵抗は理論上 Nyquist Plot 上の 45° モデルとして簡易的に扱われることが多かったが、実測データは 45° から外れるのが通常である．交流インピーダンスのモデルから時間領域での過渡応答を論ずるには、如何に Warburg 拡散抵抗を定式化できるかが重要となる。また、離散時間インパルス応答として解析できることは実時間での応答解析が可能となり、様々な応用事例に適応できるのではないかと考えている．

(1) Andrzej Lasia *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Chap. 4.5* (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I10

## 交流インピーダンスによるリチウムイオン電池温度推定法の検討 3

○小池伸二，小林弘典（産総研）

Study of temperature estimation method for Lithium-ion batteries by AC impedance spectroscopy 3rd

Shinji Koike, Hironori Kobayashi (AIST)

### １．目的

リチウムイオン電池は小型民生用のみならず車両駆動用、電力貯蔵などの大容量システムなどへの普及が進んでおり、エネルギーインフラを支える主要技術となりつつある。しかしながら、リチウムイオン電池が関わる事故は無くなっておらず、容量、出力などの性能向上と並行してより安全な電池の開発や、蓄電システムの設計、制御による安全性の向上が図られたりしている。

有機電解液系のリチウムイオン電池の安全確保を考えるとき、電圧制御と共に温度管理が重要となる。しかしながら、電圧につては蓄電システム内の全電池電圧をモニターしつつ管理されることはあっても、温度は代表的な個所の電池表面で計測されるのみであり、電池内部、全電池の温度変化をモニターすることができれば、システムの安全性をより高めることができる。

我々はこれまでに電池内部温度を推定する手段として交流インピーダンス計測が有効であり、固定周波数での計測においてもインピーダンスの大きさ（|Z|）や位相角（$\theta$）の変化に相関が見られることを報告してきた[1]。本講演ではその意味づけについて検討した結果を報告する。

### ２．実験

実験には高出力タイプの 18650 型リチウム電池($LiCo_{0.15}Ni_{0.8}Al_{0.05}O_2$/ハードカーボン系)を作成し、所定のエージング処理を施したものを用いた。この電池を定温に静置し、正弦波を掃引することにより各種温度で交流インピーダンスを計測した。次いで、単一周波数を印加しつつ熱衝撃試験装置を用いて電池周囲の温度を 0 °C から 60 °C に変化させることで単一周波数でのインピーダンスの温度変化を計測した。

### ３．結果および考察

電池周囲の環境温度を 25 °C および 30 から 70 °C まで 10 °C 刻みの温度に設定して周波数を掃引した交流インピーダンスを計測し、それぞれの周波数での|Z|と $\theta$ の計測値を抜粋したものを Fig. 1 に示す。|Z|はいずれの周波数でも温度が上昇するに従って変化量が減少するのに対し、$\theta$ は周波数によって異なる挙動を示す。その中で、10、100、1000 Hz で計測した $\theta$ は温度に対して正の変化がみられ、特に 100 Hz は比例に近い相関を示すことから現象論的には電池内温度計測に適していると思われる。これら周波数の Cole-Cole プロット(Fig, 2)上での位置を確認すると、25 °C においてはそれぞれ低周波側半円の低周波側が実軸と接するあたり、高周波側半円の低周波側が実軸と接するあたり、高周波側半円の頂点あたりとなっているが、温度が上昇するとその位置は変化し、特に 1000 Hz は 50 °C において高周波側半円の高周波側の実軸接点付近へと変化しており、温度変化と $\theta$ 変化の意味づけは難しいと思われる。しかしながら 10、100 Hz の位置が円弧の実軸と接する周波数であるならば、|Z|の実軸成分を評価対象とすれば抵抗変化と考えることができるので温度変化との関連を説明することが可能になると思われる。

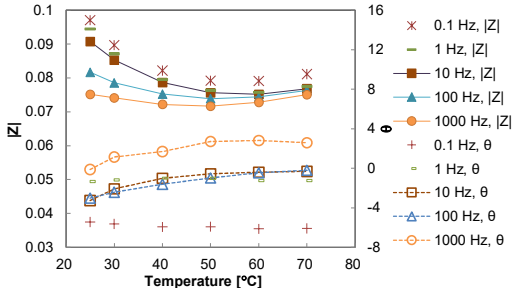



Fig.1 |Z| and $\theta$ profiles of the cell measured at several temperatures

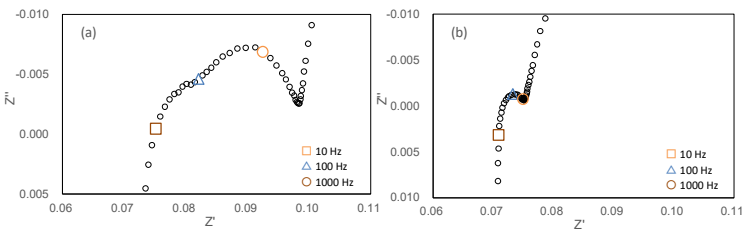



Fig.2 Cole-Cole plots of the cell at 25 ºC (a) and 50 ºC (b).

(1) 小池ら，電気化学会第 86 回大会, 3D15

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I11

## 直流イオン伝導度測定を用いたリチウム二次電池用多孔電極の評価

○小澤 祥太，林 凌平，棟方裕一，金村聖志（首都大学東京）

Evaluation of porous electrodes for lithium secondary batteries by DC ion conductivity measurement

Shota Ozawa, Rhohei Hayashi, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

### １．目的

リチウムイオン電池は高容量・高出力を有することから，携帯電話やスマートフォンなどの小型電子機器だけでなく，電気自動車に代表される大型デバイスの電源としても広く用いられている．リチウムイオン電池の出力特性やサイクル寿命は，電池内のイオン電流分布に大きく依存することが知られている[1]．そのため，多孔質電極やセパレータ内のリチウムイオンの伝導メカニズムを詳細に理解し，均一なイオン電流分布を実現するための各多孔質基材の設計を明らかにすることが求められる．一般に電解液のリチウムイオン伝導性は交流インピーダンス法を用いて評価される[2]．電解液を含んだ多孔質電極やセパレータのイオン伝導性も同様に評価されるが，電解液のみの場合に比べて複雑な解析が必要になる．加えて，実際の電池の動作環境では直流分極下でイオンが伝導する．これらの観点から，我々は直流分極下でのイオン伝導の評価に取り組んできた．本研究では 2 種類のバインダーを用いて多孔質電極を作製しその内部のイオン伝導性の変化を詳しく議論した．電解液を吸収して膨潤するポリフッ化ビニリデン(PVDF)及び膨潤しないポリアクリル酸(PAA)の 2 種類をバインダーとして用いた．

### ２．実験

Fig. 1 に示す測定セルを用いて，多孔質電極内のイオン伝導を直流分極下で評価した．セル中央部に測定試料を配置し，電解液を注入した．ニッケル線にリチウム金属を貼付した電極 A1，A2, B1, B2 を用い，A1, A2 間に 100~500 μA の直流電流を印加し，その時の B1，B2 間の電位差を求めた．この値を測定試料の厚みと面積で規格化し，イオン伝導性を算出した． $LiFePO_4$，アセチレンブラック，PVDF あるいは PAA を重量比 92: 4: 4 で含むスラリーを多孔質 Al に含浸し，80 ºC で 12 h 真空乾燥させた後にプレスし各多孔質電極を作製した．電解液には 1.0 mol $dm^{-3}$ $LiPF_6$ / EC: DEC = 1: 1 (in vol.)を用いた．

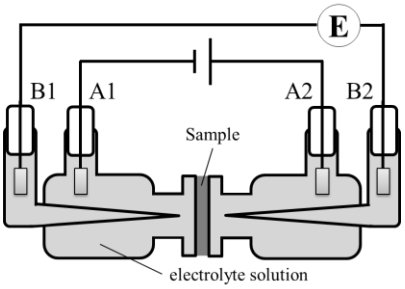



Fig. 1 Schematic illustration of the cell designed for the ion conductivity measurement under DC polarization.

### ３．結果および考察

Fig. 2 に各バインダーを用いて作製した多孔質電極のイオン伝導性の変化を示す. バインダーに PVDF を用いた多孔質電極では約 20 時間経過後にイオン伝導性が大きく増加し，その後に緩やかに減少した．電解液注入直後からのイオン伝導性の増加は，PVDF バインダーが電解液を吸収して徐々に膨潤し，多孔質電極内の閉塞孔へ電解液が浸透したことを反映したものと考えられる．また、その後の緩やかな減少は PVDF バインダーがさらに膨潤し，電解液で占有されていた部分が減少したことが要因として考えられる．一方，PAA をバインダーに用いた多孔質電極では緩やかなイオン伝導度の増加のみが観測された．PAA は本電解液中で膨潤しないため，電解液を注液した後も電極の構造が変化せず，イオン伝導性がほとんど変化を示さなかったと考えられる．当日は水銀圧入法の測定結果も交えながら，多孔質電極内のイオン伝導に及ぼすバインダーの影響について報告する．

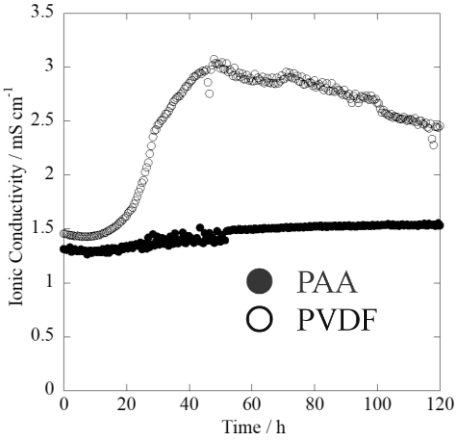



Fig. 2 Ionic conductivity of $LiFePO_4$ composite electrodes with PVDF and PAA binders as a function of time at 25 ºC.

(1) A. Koyama, K. Fukami, T. Sakka, T. Abe, A. Kitada, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 19105-19116.
(2) J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) A1373-A1387.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I12

## ピコ秒パルスレーザーを用いた三次元構造を有する穴あき電極の作製及びリチウムイオン二次電池への適応

○渡邉 達也[1], 津田 喬史[1], 安藤 風馬[1], 郡司 貴雄[1], 安東 信雄[2], 中村 奨[3], 板垣 薫[4], 杣 直彦[4], 林 成実[5], 大坂 武男[2], 松本 太[1]
(神奈川大院[1], 神奈川大工研[2], 長岡高専[3], 株式会社ワイヤード[4], 新潟工業技術総合研究所[5])

Fabrication of holed electrodes with pico-second pulsed laser and its application to lithium ion battery

Tatsuya Watanabe[1], Takashi Tuda[1], Fuma Ando[1], Takao Gunji[1], Nobuo Ando[2], Susumu Nakamura[3], Kaoru Itagaki[4], Naohiko Soma[4], Narumi Hayashi[5], Takeo Ohsaka[2], Futoshi Matsumoto[1]
(Graduate School Engineering, Kanagawa Univ.[1], Research Institute for Engineering, Kanagawa Univ.[2], National Institute of Technology Nagaoka College[3], WIRED Co[4], Industrial Research Institute of Niigata Prefecture[5])

**１．目的**　我々の研究グループでは、リチウムイオン二次電池の正・負極電極にピコ秒パルスレーザーを用いて、マイクロメータサイズの穴をあけることで、電極のレート特性が向上することを、これまで報告している[1-3 ]。この向上の原因は、電極に穴をあけることによる、$Li^+$イオンの移動が促進されたことによると考察してきた。しかし、$Li^+$イオンの移動のシミュレーションの結果、レーザーであけた穴だけではレート特性の向上は説明できないことが明らかになった。そこで本研究では、レーザー加工を行った電極を詳細に調べることによって、レート特性の改善の要因を再検討した。また、レーザー加工による電極のダメージ、異物の残留などの問題に関しても、加工された電極を化学分析、形状分析などにより詳しく調べた結果を報告する。

**２．実験**　正極活物質 $LiFePO_4$ (LFP) : Acetylene Black (AB) : ポリフッ化ビニリデン( PVdF ) = 86 : 7 : 7 の重量割合で Al 集電体(厚さ 15 μm)に両面塗工し、電極を作製した。ピコ秒パルスレーザーを用いて開口率 1 %及び開口径 20 μm となるように貫通加工を施した。各電極を用いてラミネート電池を作製し、レート試験を行った。電池の評価は、各 C レートにおけるレート試験結果から容量保持率を算出し、電池性能を比較した。電極層の断面観察には FIB-SEM を用いた。

**３．結果および考察**　Fig. 1 に-10℃における穴あき LFP 電極、穴なし LFP 電極および穴あき集電箔を用いて作製した穴なし LFP 電極のレート試験結果を示している。穴あき電極においては、低温にも関わらず 10C において 30%の放電容量維持率を示す結果が得られ、穴あき電極の効果が確認できた。この穴あき電極の断面 SEM 像を Fig. 2 に示す。アルミニウム(Al)箔がレーザーによって蒸発したものが貫通孔の中に再析出していることが確認された。この Al 析出物が三次元的な集電体として働いているのではないかと考察された。また、LFP 活物質層を見ると、レーザーが入射した側(写真上部)に空隙が多くできていることが観察できた。この空隙の増加は、レーザーの入射によって活物質層の温度が上がり、それまであった空隙が拡大したと考えられる。この空隙の増加によって $Li^+$イオンの移動経路が増加し、高レートでも高い容量維持率が保持できているのではないかと考えた。

[1] Takashi Tsuda, *et. al.*, *Electrochim. Acta*, **291**, 267-277 (2018).
[2] Takashi Tsuda, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **296**, 27-38 (2018).
[3] Takashi Tsuda, *et. al.*, *Electrochim. Acta*, **298**, 827-834 (2019).

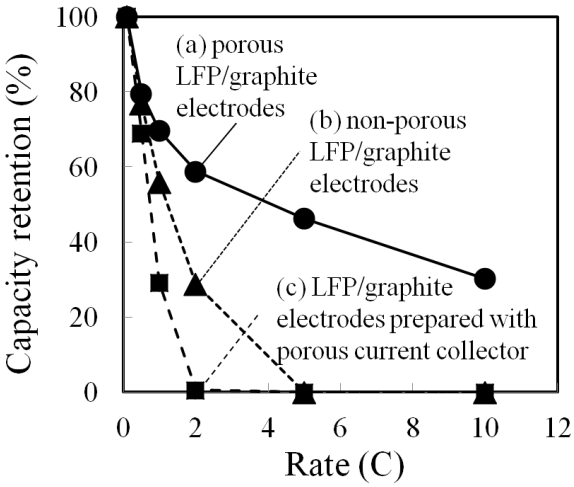



Fig. 1 Discharge capacity retention *vs.* C-rate in the cells laminated with three pairs of a graphite anode and a LFP cathode in -10℃. Hole diameter: (●) 20, (■) 365 μm, hole opening rate: (●) 1, (■) 17%.

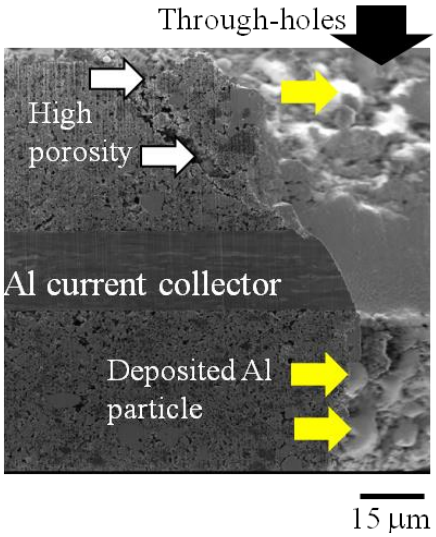



Fig. 2 Cross-sectional FIB-SEM image of through-holed LFP electrode. Hole diameter: 20 μm, hole opening rate: 1%.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション15（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 13:00 ～ 14:00 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

[3I13(一般講演)] Effect of the charge process on the performance of Li-ion cells during charge-discharge cycling at 0℃

○オマール メンドサ[1]、細野 英司[2]、朝倉 大輔[2]、松田 弘文[2]、梅田 実[3]、曽根 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）

13:00 ～ 13:15

[3I14(学生講演)] 円筒型電子部品内部の電流密度分布非破壊映像化

○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]、木村 憲明[3]、木村 建次郎[2]（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 Geometery Science）

13:15 ～ 13:30

[3I15(一般講演)] 昇温 XRD測定によるリチウムイオン電池の熱暴走機構解析

○齋藤 喜康[1]、柴田 強[1]、岡田 賢[1]（1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

13:30 ～ 13:45

[3I16(一般講演)] 超高速 X線スキャナを用いた LIB圧壊試験における内部状態の operando詳細観察

○横島 時彦[1]、片瀬 菜津子[2]、向山 大吉[1]、逢坂 哲彌[1]、守澤 和彦[2]、田中 雅洋[2]、永峰 政幸[2]（1. 早稲田大学、2. 村田製作所）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3I13

## Effect of the charge process on the performance of Li-ion cells during charge-discharge cycling at 0 °C

Omar Mendoza,[1] Eiji Hosono,[2] Daisuke Asakura,[2] Hirofumi Matsuda,[2] Minoru Umeda,[3] and Yoshitsugu Sone[1,4]
(JAXA,[1] AIST,[2] Nagaoka Univ. of Tech.,[3] SOKENDAI[4])

### 1. Objective

Li-ion cells have become the first option to power a wide range of applications where a high reliability is essential. In order to elucidate the effect of the charge protocol on Li-ion cell performance during low temperature charge-discharge cycling, we exposed fresh Li-ion cells to constant current-constant voltage (CC-CV) and constant-current (CC) charge protocols at 0 °C.

### 2. Experimental methodology

Commercially available 18650 type Li-ion cells with a rated capacity of 2900 mAh were used in this work. The cells use Nickel-Cobalt-Aluminum as cathode active material, and graphite as anode active material. All electrochemical measurements were carried out using a Solartron 1470E battery tester. To control the temperature during the tests, the cells were placed inside a climate chamber ETAC FL414P.

Fresh Li-ion cells were exposed to charge-discharge at 0 °C. During charge, the cells followed a CC-CV or CC protocols with a charge-rate of 0.7C and a maximum voltage of 4.2 V. The cells were discharged following a CC protocol with a discharge-rate of 1C and a cut-off voltage of 2.5 V. In order to assure that the cells were charged at 0 °C, there was a rest time period of 45 min after the discharge process to allow the cell temperature to stabilize.

### 3. Results and discussion

Figure 1 shows the discharge profiles of the cells after being charged following a CC-CV protocol (a) and CC protocol (b) at 0 °C. A high voltage plateau was observed at the beginning of the discharge process. This plateau is related to the stripping process of metallic lithium from the graphite anode surface, which is a consequence of the occurrence of lithium plating during the charge process of the cells[1]. The presence of metallic lithium promotes the formation of a layer during low temperature cycling, which is a consequence of electrolyte decomposition due to the presence of metallic lithium[2]. This decomposition process reduces the lithium inventory in the electrolyte, which has a direct impact on the cell capacity. After 20 cycles, the cells that were exposed to a CC-CV charge protocol presented a capacity fade of 16%, while the cells exposed to a CC charge protocol exhibited a capacity fade of 32%. In the case of the cells that were charged following a CC-CV protocol, the intensity of the observed high voltage plateau at the beginning of the discharge process was higher than that of the cells that were charged following a CC protocol. Furthermore, the intensity of this high voltage plateau tends to decrease with the number of cycles until it disappears.

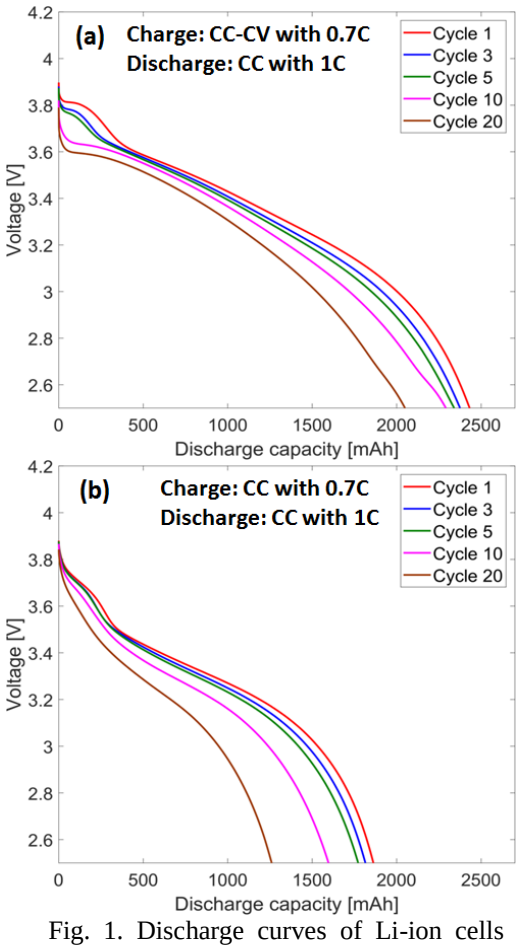



Fig. 1. Discharge curves of Li-ion cells after being charged following a CC-CV (a) and CC (b) protocols. Temperature: 0 °C.

### References

(1) M. Petzl, M. Kasper, M. A. Danzer, *J. Power Sources.* **275**, 799 (2015).
(2) B. P. Matadi, S. Genies, A. Delaille, C. Chabrol, E. de Vito, M. Bardet, J.-F. Martin, L. Daniel, Y. Bultel, *J. Electrochem. Soc*., **164(12)**, A2374 (2017).

### 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.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I14

## 円筒形状パッケージ電子部品内部の電流密度分布非破壊映像化技術の開発

○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]，木村憲明[3]，木村建次郎[2]
（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 Science[3]）

Nondestructive imaging of current density distribution inside cylindrical electronic components.
Seiju Matsuda,[1] Shogo Suzuki,[1] Kai Yabumoto,[1] Ryuichi Taguchi,[1] Ryota Sakakura,[1] Yuki Mima,[3] Noriaki Kimura,[3] and Kenjiro Kimura[2] (Kobe Univ. Graduate School of Science,[1] Kobe Univ. Center for Mathematical and Data Science,[2] Integral Geometry Science)

### １．目的

近年電子部品の分野において微細化、集積化が加速している。我々の研究グループでは、電子部品内部に流れる電流を、磁場を測定し電子部品内部の電流密度分布を画像再構成、非破壊映像化するサブサーフェス磁気イメージングシステムについて技術開発を進めてきた[1]。本研究ではインダクタや 18650 型リチウムイオン蓄電池に代表されるような円筒形状パッケージ電子部品内部の電流密度分布を計測可能なシステムの開発した結果について報告する。

### ２．装置構成

本システムのブロックダイアグラムを Fig.1(a)に示す。Function Generator からデバイスに交流電流を加えたとき、電子部品外部に漏洩する磁場を、磁気検出限界 2 pT/$\sqrt{\text{Hz}}$ (at 100Hz) 、帯域 1 kHz の超高感度磁気センサが取り付けられたセンサヘッドを、Z 軸ステージにて主走査、さらにサンプルを設置した $\theta_Z$ ステージにて副走査をすることで、円筒状の 2 次元磁場分布を計測する。$\theta_Z$ ステージ中心軸とデバイスの中心軸は X,Y ステージにて調整され、磁気センサをデバイスに接近させた際の接触を静電容量式微小力センサにて検知し、任意の距離を離すことでサンプル-磁気センサ間距離を規定する。プリアンプにて増幅された磁気信号はロックインアンプにて位相検波され、PC にて信号処理される。印可した交流電流の周波数に同期した磁場の成分のみを取得する為、本システムは磁気シールドなどを用いずに地磁気等の影響を低減することが可能となる。

### ３．結果および考察

Fig1.(b)に示したように、Al 箔を円筒形に巻回し、最表面 2 層に約 1 mm の金属球を挿入することで電気的短絡点を作製し、直径 5 mm、高さ 10mm の円筒型蓄電池セル-模擬構造体とした。このサンプルに対し、200 mA(100 Hz)の交流電流を印加し、この時の磁場分布を測定範囲は 5.0 mm×360 deg とし、1 点当たり 0.5 秒積算することで計測した。Fig.1 (c)の測定結果、画像中央に磁場分布の特異点が見て取れ、電流の集中箇所である短絡点の映像化に成功していることが分かる。本システムにより今まで最適化されていなかった円筒形電子デバイス内部の電流密度分布が実現される。

(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.

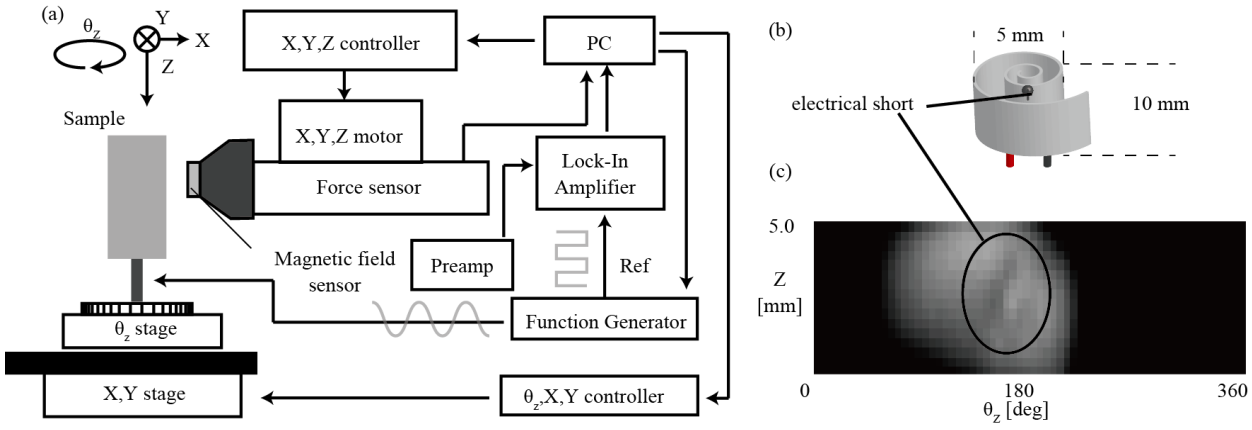



Fig. 1. (a)Cylindrical coordinate magnetic field imaging system, (b)Sample, (c)Measured magnetic field distribution.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I15

## 昇温 XRD 測定によるリチウムイオン電池の熱暴走機構解析

○齋藤喜康，柴田強，岡田賢（産総研）

**Crystal Structure Analysis of Electrode Materials of Lithium-ion Batteries during Thermal Runaway by XRD measurement under heating condition**

Yoshiyasu Saito, Tsuyoshi Shibata, and Ken Okada (AIST)

### １．目的

リチウムイオン電池（LIB）は，誤使用や事故によって温度が上昇すると熱暴走を起こす可能性があり，安全性確保は重要な課題の一つとなっている．一般に，層状酸化物系正極活物質を使用した LIB においては，正極活物質の熱分解が熱暴走の主因の一つと考えられており，昇温時の正極活物質の結晶構造や電子構造の変化が詳細に調べられている[1,2]．しかし電解液が共存する条件で評価された例は少ない．電極活物質の熱分析等では電解液の有無によって発熱挙動が変化することが知られており，LIB の熱暴走挙動を正確に把握するためには，電池の状態のまま昇温して内部の電極活物質の構造変化を解析することが求められる．そこで本研究では，放射光施設の高エネルギーX 線を利用し，ラミネート型 LIB を昇温しながら X 線回折測定（XRD）を実施し，熱暴走に至る過程における内部の構成部材の結晶構造の変化を解析することを目的とした．

### ２．実験

容量約 30 mAh のラミネート型 LIB を試作し，試料として用いた．正極活物質には $Li(NiAlCo)O_2$（以下 NCA），負極活物質には黒鉛を主成分とした混合物を使用した．電解液は炭酸エステル系の混合溶媒に $LiPF_6$ を溶解させたものを用いた．試料電池の充電状態（SOC）は全て 100%（満充電した状態）に調整した．

XRD 測定は SPring-8 の BL46XU において実施した．照射光は Si(111)液体窒素冷却型二結晶モノクロメータの三次光（72 keV）を利用し，回折光は 0 次元検出器（$LaBr_3$ シンチレーションカウンター）で計測した．入射光のサイズはスリットを使用して高さ 0.03 mm，幅 0.5 mm とした．試料電池はステンレス製耐圧容器に封入した状態でヒーター付ホルダーに固定し，50°C から 20°C 間隔で 210°C まで段階的に昇温走査を行った．各温度では約 3 時間 20 分保持し，その間に正極層および負極層のそれぞれの位置に焦点を当てて XRD 測定を行った．

### ３．結果および考察

正極層の XRD パターンの温度変化を図 1 に示す．室温での測定結果において検出された回折ピークには，集電体（Al）等の他の構成成分によるものが一部混じるものの，大半は活物質 NCA の六方晶構造に帰属された．昇温測定においては 170°C 付近で NCA の結晶構造が立方晶に変化する様子が認められたが，それに先立ち 150°C 付近で急激な $c$ 軸長の膨張が生じていることも示唆された．

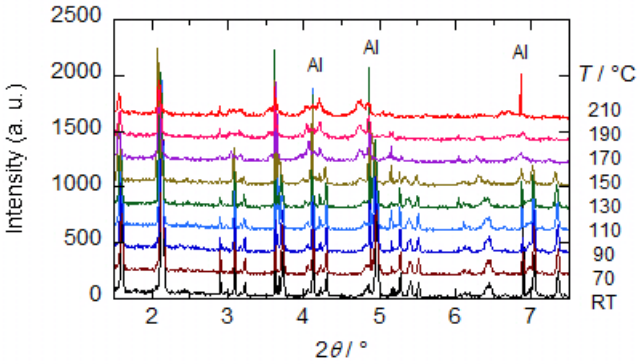



Fig. 1. Variation of XRD patterns of NCA electrode in the lithium-ion battery depending on temperature.

負極層に関しては，室温ではリチウム吸蔵黒鉛（LIG）の stage-1 と stage-2 のそれぞれに相当するピークが確認された．また 110°C を境に stage-1 は消失し，stage-2 のピーク強度が急増したことから，この温度域で LIG からリチウムの放出反応が急激に進行することがわかった．更に温度を上げていくと，150°C から 210°C にかけて徐々にピークの高角シフトが認められ，引き続きリチウム放出が進行し，最終的には黒鉛構造に戻っていく様子が示された．

(1) M. Guilmard, et al., *Chem. Mater.*, **15**, 4476 (2003).
(2) S.-M. Bak, et al., *Chem. Mater.*, **25**, 337 (2013).

謝辞：本研究の一部は JSPS 科研費 JP19K04941 の助成を受けて実施した．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I16

## 超高速 X 線スキャナを用いた LIB 圧壊試験における内部状態の operando 詳細観察

○横島時彦[1]，片瀬菜津子[2]，向山大吉[1]，逢坂哲彌[1]，守澤和彦[2]，田中雅洋[2]，永峰政幸[2]（早大[1]，村田製作所[2]）

Operando analysis of electrode behavior of LIB during crushtest using LIB internal short-circuit observation system with X-ray scanner

Tokihiko Yokoshima,[1] Natsuko Katase,[2] Daikichi Mukoyama,[1] Tetsuya Osaka,[1] Kazuhiko Morizawa,[2] Masatomo Tanaka,[2] and Masayuki Nagamine[2] (Waseda Univ.,[1] Murata Manufacturing Co., Ltd.[2])

### １．目的

LIB の安全性試験として，JIS 規格の強制内部短絡試験[1]などが広く行われている．釘刺し試験は簡単に試験が可能なことから一般に広く用いられているが，リアルタイムで取得できる情報は電圧変化及び温度変化，外形観察のみであり，測定後の電極観察では，内部の詳細情報を直接得ることは困難であった．我々は，安全性試験の学術的な視点からの検討を目的として， LIB 内部短絡試験として釘刺し試験を取り上げ，高速 X 線透視装置と釘刺し試験機を組み合わせた， LIB 用内部短絡試験装置(LIB internal short-circuit observation system with X-ray scanner, LiSC スキャナ)を構築して, 内部短絡の operando 観察を行ってきた[2,3]. 本検討では，LiSC スキャナを圧壊試験に展開し，圧壊試験時の電極の変化や電圧変化について詳細な観察を行った．

### ２．実験

LIB の X 線透過を可能とするため電極幅 10 mm とした，5 積層(正極 2 層,負極 3 層)の積層型ラミネート LIB をサンプルとした．圧壊には直径 3 mm，先端径 3 mm のステンレス製圧子を用いた．X 線スキャナ(TOSRAY-HSC230μ，東芝 IT コントロールシステム社製)内に上記の圧壊試験機を設置して発火対策，発煙対策及び散乱 X 線対策を施し，セル電圧，温度の各測定装置を組み合わせて，LiSC スキャナを構築した[2,3]．本装置を用いて，圧子送り速度 200 mm $s^{-1}$，録画 1000 flame $s^{-1}$ を基本として圧壊試験の operando 観察を行った．

### ３．結果および考察

Fig.1(a)-(d)に圧壊試験時の透視画象を，Fig.1(e)に圧壊試験後の CT 断面像を示す．Fig.1(a)-(d)で示されるようにセル外部に圧子が接触してから 34 ms，内部の電極に接触してから 20 ms にて圧壊の動作は完了している．Fig.1(c)は圧子により電極破断が進行している様子を示す．圧子により電極が変形し，層状を示したまま電極が破断している様子が確認された． 電極破断の様子は Fig.1(e)の CT 断面像からも観察されており，事後に観察する結果と同様であった．しかし，内部破断が認められた時点では内部短絡を示す電圧降下が認められず, 破断後数 ms 後より電圧は不規則に変化しながら低下，さらに数 ms 後から 0.8V 程度の短絡と思われる一定の電圧を示した．この結果は圧壊による内部短絡は電極破断面と圧子側面が単純に接触しているだけではないことを示している．以上の結果より，LiSC スキャナを用いることで圧壊時の電極の変化と短絡現象を詳細に観察可能なことが示された．当日は，LiSC スキャナを用いた圧壊試験の operando 観察の結果について動画を用いて詳細に報告する．

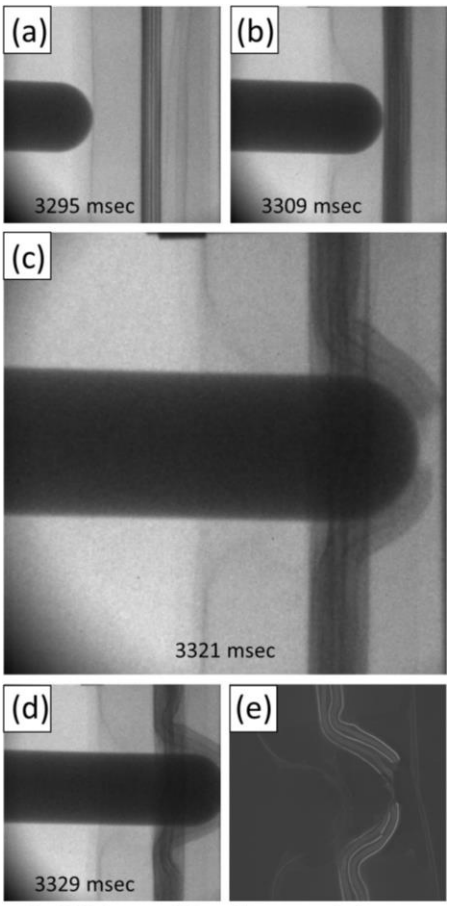



Fig.1 High-speed X-ray fluoroscopic images and X-ray CT image of laminated LIB during crushtest . The X-ray images were selected from a moving image.

(1) JIS C8714:2007, 2007-11-12, JIS C 8715-2: 2012, 2012-07-20.
(2) T. Yokoshima, et al., J. Power Sources, 393 (2018) 67-74.
(3) T. Yokoshima, et al., J. Electrochem. Soc., 166 (2019) A1243-A1250.

**謝辞** LiSC スキャナの構築及び運用には，東芝 IT コントロールシステム(株)，国本 真典様，小湊 宏様，冨樫 法仁様，富澤 雅美様，宮前 祥様，守田 健様に，ご尽力いただきました．深謝いたします．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション16（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 14:00 ～ 14:45 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [3I17(学生講演)] 各種黒鉛材料の電気化学的カリウムインターカレーション特性

○五十嵐 大輔[1]、齋藤 陸遙[1]、久保田 圭[1]、伊藤 祐司[2]、猪瀬 耐[2]、井上 浩文[2]、武内 正隆[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 昭和電工株式会社）

14:00 ～ 14:15

## [3I18(学生講演)] Potassium Difluorophosphate as an Additive for Potassium Ion Batteries

○楊 歓[1]、陳 致堯[2]、窪田 啓吾[2]、松本 一彦[1,2]、萩原 理加[1,2] （1. 京都大学、2. 産総研・京大OIL）

14:15 ～ 14:30

## [3I19(一般講演)] カリウム塩ハイドレートメルトのカリウムイオン電池用電解液への適用

○高橋 璃衣[1]、保坂 知宙[1]、地口 健人[1]、久保田 圭[1]、松田 有希[2]、井田 和彦[2]、大久保 毅[2]、久芳 完治[3]、林 年治[3]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 株式会社テクノバ、3. 三菱マテリアル株式会社）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

# 3I17

## 各種黒鉛材料の電気化学的カリウムインターカレーション特性

○五十嵐 大輔[1], 齋藤 陸遙[1], 久保田 圭[1], 伊藤 祐司[2], 猪瀬 耐[2], 井上 浩文[2], 武内 正隆[2], 駒場 慎一[1]
(東京理科大学[1], 昭和電工株式会社[2])

Electrochemical potassium intercalation properties of graphite materials
Daisuke Igarashi,[1] Takasumi Saito,[1] Kei Kubota,[1] Yuji Ito,[2] Tsuyoshi Inose,[2] Hirofumi Inoue,[2] Masataka Takeuchi[2] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo Univ. Sci.,[1] Showa Denko K. K.[2])

### 1．目的

2015 年に黒鉛への電気化学的カリウムインターカレーションを報告して以来[1]，カリウムイオン電池の負極に適した黒鉛材料を探索してきた[2]．カリウム挿入によって黒鉛は第 1 ステージ層間化合物である $KC_8$ へと可逆的に構造が変化し、理論容量 279 mAh $g^{-1}$ に迫る容量を示す．しかし，全ての黒鉛材料がこの容量を示すわけではなく，カリウム挿入脱離に及ぼす黒鉛材料の影響因子は詳細には明らかになっていない．本研究ではカリウムインターカレーションに適した黒鉛材料を見出すため，黒鉛化度等が異なる各種黒鉛材料の電気化学的カリウムインターカレーション特性を調査した．

### 2．実験

黒鉛電極には、天然黒鉛および人造黒鉛を非晶質炭素で表面コートした黒鉛粉末(Coated NG-A，SG-A，SG-B，SG-C)を用いた．X 線回折測定により黒鉛の面間隔 $d_{002}$ を，Raman 分光法により黒鉛の D バンドの強度($I_D$)および G バンドの強度($I_G$)を測定し，黒鉛表面の欠陥量の指標である R 値($= I_D / I_G$)を求めた．各種黒鉛粉末を活物質とし，カーボンブラック導電剤，カルボキシメチルセルロースナトリウム結着剤と，イオン交換水と混合してスラリー化し，Cu 箔上に塗布・乾燥して作用極を作製した．金属カリウムを参照極および対極とし，電解液に 1 mol $dm^{-3}$ $K[N(SO_2F)_2]$ /EC:DEC を用いて三極式セルで黒鉛電極の電気化学特性を評価した．

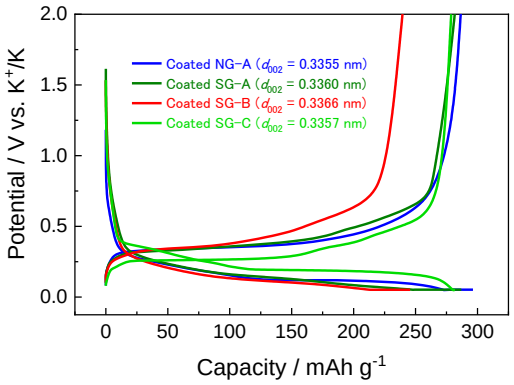



Figure 1 Charge-discharge curves of Coated NG-A, SG-A, SG-B and SG-C electrodes in K cells at the fifth cycle.

### 3．結果および考察

各種黒鉛電極の 5 サイクル目の充放電曲線を Figure 1 に示す．X 線回折図形から求めた面間隔 $d_{002}$ (nm)の値を併記する．SG-B 電極のみ理論容量 279 mAh $g^{-1}$ よりも小さな可逆容量を示したが，NG-A，SG-A および SG-C 電極は理論容量に近い可逆容量を示した．これら各種黒鉛電極の可逆容量のサイクル依存性を Figure 2 に示す．$d_{002}$ が 0.3354 nm に近い黒鉛ほど良好なサイクル特性を示す傾向が見られた．中でも NG-A および SG-C 電極は 300 サイクル後においても，最大容量の約 90 %の容量を維持した．一方，$d_{002}$ 値の大きな SG-B 電極は容量劣化が著しく，300 サイクル後は殆ど可逆容量を示さなかった．この容量劣化のメカニズムおよび詳細なカリウム挿入脱離反応機構を，X 線回折，Raman 分光法等により調べたので，当日発表する．

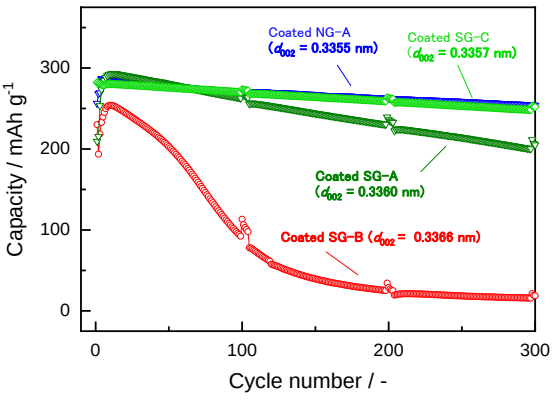



Figure 2 Cycle performance of Coated NG-A, SG-A, SG-B and SG-C electrodes.

(1) S. Komaba *et al*., *Electrochem. Commun*., **60**, 172 (2015).
(2) T. Hosaka *et al*., *Chem. Rev.*, **in press** (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I18

## Potassium Difluorophosphate as an Additive for Potassium Ion Batteries

Huan Yang[1], Chihyao Chen[2], Keigo Kubota[2], Kazuhiko Matsumoto[1,2], Rika Hagiwara[1,2]
(1. Kyoto University, 2. AIST-Kyoto University Chemical Energy Materials Open Innovation Laboratory (ChEM-OIL))

### 1. Introduction

The use of renewable energies (solar energy, wind energy, and water energy) has increased in recent years, however, their intermittent power generation requires energy storage devices.[1] Potassium-ion batteries (PIBs) are considered as one of the most promising energy storage devices owing to its low cost and abundant potassium resources. Compared with the $Na^+/Na$ standard redox potential (–2.71 V vs. SHE), the lower $K^+/K$ standard redox potential (–2.93 V vs. SHE) makes the PIBs attractive in terms of power and energy densities[2]. In practical use, the electrolyte plays an important role in battery technology through the formation of solid electrolyte-interphase (SEI).[3] For lithium systems, some intermediate compounds of $Li_xPF_yO_z$, which is the decomposition products of $Li[PF_6]$ during solid-electrolyte interphase formation, improve cyclability.[4] In the present work, $K[PO_2F_2]$ was synthesized and its electrochemical performance was examined as an additive in $K[PF_6]$ organic electrolyte for PIBs with graphite electrode.

### 2. Experimental

$K[PO_2F_2]$ was synthesized by the reaction of $K[PO_3]$ and $K[PF_6]$ in the molar ratio of 2:1 by heating the starting material at 320 ℃ over three days.[5] Graphite electrodes were prepared by mixing the active materials with carbon black, carboxyl methyl cellulose, and SBR at 80:10:5:5 wt%. Then the slurry was pasted onto Cu foil for electrochemical measurements. The three-electrode cells were assembled in an Ar-filled glovebox for cyclic voltammetry and electrochemical stability test. K metal deposition-dissolution, electrochemical impedance, and galvanostatic charge-discharge tests were measured in 2032-type coin cells. The half cells for cycle performance were prepared with graphite working and potassium counter electrodes in 0.5 M $K[PF_6]$-EC/DEC (1:1, v:v) organic electrolyte with and without $K[PO_2F_2]$ additive.

### 3. Results and Discussion

The purity of the obtained $K[PO_2F_2]$ was confirmed by X-ray powder diffraction. The prepared 0.5 M $K[PF_6]$-EC/DEC (1:1, v:v) electrolyte was mixed with the $K[PO_2F_2]$ contents of 0, 0.1, 0.2, and 0.3 wt%. The viscosity, density, and ionic conductivity of the electrolytes with and without $K[PO_2F_2]$ show similar properties. K metal deposition-dissolution test in K/K symmetric cells with the $K[PO_2F_2]$ additive show lower overpotential than the cells without additive, which indicates the polarization significantly decreases by the additive. The results of electrochemical imepedance spectroscopy also confirm the lower charge transfer resistance in the cases with the additive. Cycle tests of a graphite electrode revealed that the cell with additive possesses a better cycle life than the additive free cell in Fig. 1. Meanwhile, the stepwise transformation processes during $K^+$ intercalation into graphite was verified by the charge–discharge profile and d$Q$/d$V$ differential profile in Fig. 1.

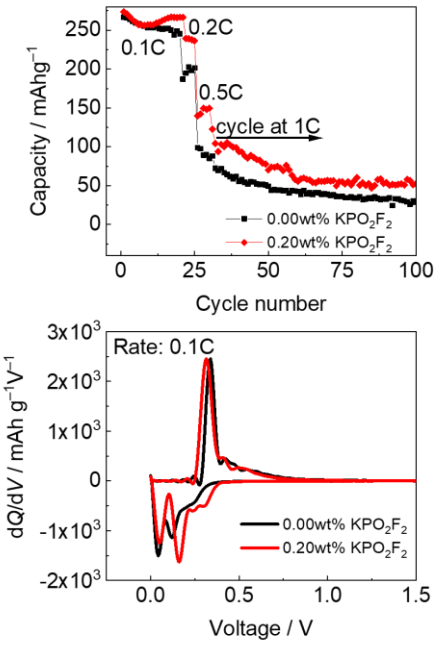



Fig. 1 Cycling capacity and the corresponding d$Q$/d$V$ plots (at 0.1C) of K/graphite with the 0.5 M $K[PF_6]$ organic electrolyte adding 0.0 and 0.2 wt% $K[PO_2F_2]$ additive at 298 K. Charge-discharge rate: 0.1C, 0.2C, 0.5C, and 1C. Cut-off voltage: 2.5-0.001 V.

### References:

[1] T. M. Gür, *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11, 2696.
[2] J. Y. Hwang, S. T. Myung, Y. K. Sun, *Adv. Funct. Mater.* **2018,** 28, 1802938.
[3] S. Wei, S. Choudhury, Z. Tu, K. Zhang, L. A. *Archer, Acc. Chem. Res.* **2018,** 51, 80.
[4] A. M. Andersson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. Maclaren, J. Liu, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A1358.
[5] K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Inorg. Chem.* **2009,** 48, 7350.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I19

## カリウム塩ハイドレートメルトのカリウムイオン電池用電解液への適用

○高橋 璃衣[1]，保坂 知宙[1]，地口 健人[1]，久保田 圭[1]，松田 有希[2]，井田 和彦[2]，大久保 毅[2]，久芳 完治[3]，林 年治[3]，駒場 慎一[1]（東京理科大学[1]，株式会社テクノバ[2]，三菱マテリアル株式会社[3]）

Hydrate Melt Electrolytes of Potassium Salts for Aqueous Potassium-Ion Batteries
Rie Takahashi[1], Tomooki Hosaka[1], Kento Chiguchi[1], Kei Kubota[1], Yuki Matsuda[2], Kazuhiko Ida[2], Tsuyoshi Ohkubo[2], Kanji Kuba[3], Toshiharu Hayashi[3], Shinichi Komaba[1] (Tokyo University of Science[1], Technova Inc.[2], Mitsubishi Materials Corporation[3])

### 1．目的

常温溶融水和物（ハイドレートメルト）は、ほぼ全ての水分子がカチオンと配位する構造をとっており、電解質として従来の水系電解液よりも広い電位窓を示すため、高電圧アルカリ金属イオン蓄電池用電解液として注目されている[1]。リチウムイオンに比べてカリウムイオンは水分子や有機溶媒分子との相互作用が弱いため、電解液中での移動度が高く、カリウム系電解液は高いイオン伝導度が期待される。本研究では、水への溶解度の高いカリウムビス（フルオロスルホニル）アミド (KFSA) とカリウムトリフレート (KOTf) の混合により、2 種のアニオンを含有するカリウム塩ハイドレートメルトを調製してカリウムイオン電池の電解液に適用、高エネルギー密度な水系カリウムイオン電池の創製を目指した。

### 2．実験

KFSA および KOTf を種々のモル比で水に溶解して飽和水溶液として調製した。その酸化および還元耐性は、作用極にそれぞれ Pt と Al の金属箔を用いた三極セルを作製し、リニアスイープボルタンメトリー (LSV) により評価した。また、水系 K イオン電池用正極特性の評価として、既報[2]の $K_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}[Fe(CN)_6]$ を Ti 箔に塗布した合剤電極を作用極、Al メッシュを集電体とした活性炭電極を対極に用いて三極セルを作製し、定電流充放電試験を行った。

### 3．結果および考察

調製した $K(FSA)_x(OTf)_{1-x}$ 飽和水溶液の中でも、$K(FSA)_{0.6}(OTf)_{0.4}\cdot 1.0H_2O$ はラマン分光測定により非配位の水分子が確認されず、ハイドレートメルトであることがわかった。さらに、水和量は既報のカリウム塩ハイドレートメルト[3]よりも小さく、水のモル分率がより低いハイドレートであった。

金属箔を作用極に用いた際の、$K(FSA)_{0.6}(OTf)_{0.4}\cdot 1.0H_2O$ と $KFSA\cdot 1.8H_2O$ の LSV 曲線を Fig. 1 に示す。電位窓は $K(FSA)_{0.6}(OTf)_{0.4}\cdot 1.0H_2O$ では 2.71 V、$KFSA\cdot 1.8H_2O$ では 2.40 V であった。したがって、$FSA^-$ と $OTf^-$ を混合して水のモル分率を減らすことで、電位窓が拡大することがわかった。

$K_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}[Fe(CN)_6]$ を作用極活物質とした三極セルの充放電曲線を Fig. 2 に示す。初回放電容量は 124 mAh $g^{-1}$ となり、優れたサイクル特性を示した。講演では、$K(FSA)_x(OTf)_{1-x}$ 飽和水溶液の物性、$K_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}[Fe(CN)_6]$ 正極とカリウム脱挿入負極、それらを用いた全電池の電気化学特性についても議論する。

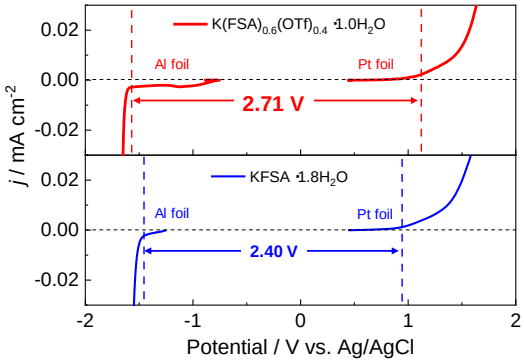



Figure 1. LSV curves of Pt and Al foil electrodes for anodic and cathodic scans, respectively, in different potassium hydrate melt electrolytes.

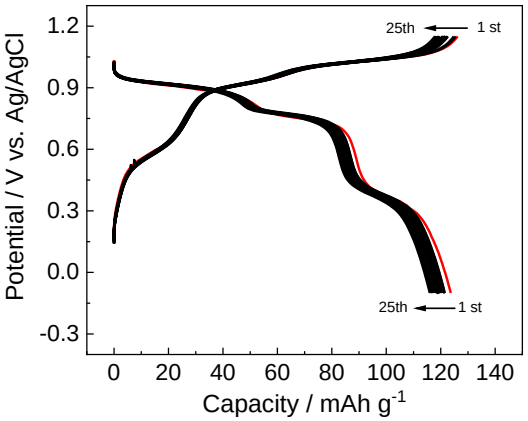



Figure 2. Charge-discharge curves of $K_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}[Fe(CN)_6]$ electrode in the cell with $K(FSA)_{0.6}(OTf)_{0.4}\cdot 1.0H_2O$ electrolyte and activated carbon as a counter electrode.

(1) Y. Yamada, A. Yamada, *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 16129 (2016).
(2) L. Jiang, Y. Hu, *et al.*, *Nat. Energy*, **4**, 495 (2019).
(3) Q. Zheng, A. Yamada, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **58**, 14202 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

# セッション17（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 14:45 ～ 15:45 B3会場(電池) (5212)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

## [3I20(一般講演)] 単水和型ハイドレートメルト電解液中における Al-Li合金化反応

○高 晟齊[1]、山田 裕貴[1,2]、宮﨑 かすみ[1]、島田 頌[1]、渡部 絵里子[1]、館山 佳尚[2,3]、神谷 武志[4]、本田 常俊[5]、秋草 順[5]、山田 淳夫[1,2]（1. 東京大学大学院、2. 京都大学ESICB、3. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、4. 三菱マテリアル電子化成株式会社、5. 三菱マテリアル）

14:45 ～ 15:00

## [3I21(学生講演)] モリブデン系負極材料を用いた高エネルギー密度水系リチウムイオン電池の検討

○佐藤 良彦[1]、藪内 直明[1]（1. 横浜国立大学）

15:00 ～ 15:15

## [3I22(学生講演)] スマネントリオンを用いた水系ナトリウムイオン電池

○田島 正俊[1]、古澤 将樹[2]、中本 康介[2]、焼山 裕美[3]、櫻井 英博[3]、岡田 重人[2]、アルブレヒト 建[2,4]（1. 九州大学院統合新領域学府、2. 九州大学先導物質科学研究所、3. 大阪大学院工学研究科、4. JST-さきがけ）

15:15 ～ 15:30

## [3I23(学生講演)] 高濃度 $NaClO_4$水系電解液の溶液構造および電気化学特性

○山下 真歩[1]、藤井 健太[1]、吉本 信子[1]、喜多條 鮎子[1,2]（1. 山口大学、2. 京都大学ESICB）

15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

# 3I20

## 単水和型ハイドレートメルト電解液中における Al-Li 合金化反応

○高 晟齊[1]，山田 裕貴[1,2]，宮﨑 かすみ[1]，島田 頌[1]，渡部 絵里子[1]，
館山 佳尚[2,3]，神谷 武志[4]，本田 常俊[5]，秋草 順[5]，山田淳夫[1,2]
（東大院工[1]，京大 ESICB[2]，物質・材料研究機構[3]，三菱マテリアル電子化成[4]，三菱マテリアル[5]）

Lithium-salt monohydrate melt: a stable electrolyte for aqueous lithium-ion batteries
Seongjae Ko[1], Yuki Yamada[1,2], Kasumi Miyazaki[1], Tatau Shimada[1], Eriko Watanabe[1], Yoshitaka Tateyama[2,3], Takeshi Kamiya[4], Tsunetoshi Honda[5], Jun Akikusa[5], Atsuo Yamada[1,2] (The University of Tokyo[1], Kyoto University[2], National Institute for Materials Science[3], Mitsubishi Materials Electronic Chemicals[4], Mitsubishi Materials Corporation[5])

### １．目的

二次電池用電解液の電位窓拡張手法としてリチウム塩の高濃度化が注目されている。この手法を水系電解液に適用し、3 V 以上の電位窓を有するリチウム塩の溶融二水和物 (dihydrate melt, 27.8 mol $kg^{-1}$) の発見に至ったが[1]、イミド系リチウム塩の溶解性の問題でそれ以上の高濃度水系電解液は報告されていなかった。本講演では、非対称構造を有するイミド塩を採用することで、既存の有機電解液に匹敵する 5 V 級の電位窓を有する溶融一水和物 (monohydrate melt, 55.5 mol $kg^{-1}$) が見いだされたことを報告する[2]。

### ２．実験

非対称イミド系リチウム塩(LiN($SO_2CF_3$)($SO_2C_2F_5$), LiPTFSI)と対称イミド系リチウム塩(LiN($SO_2CF_3$)$_2$, LiTFSI)、及び超純水をモル比 6:4:10 で混合し、溶融一水和物 $Li(PTFSI)_{0.6}(TFSI)_{0.4}\cdot 1.0H_2O$ を調製した。ラマン分光測定により配位状態を調べた。Pt, Ti, Al 等の電極を作用極とした 3 極式セル（対極：Pt、参照極：Ag/AgCl（3.239 V *vs.* standard $Li^+$/Li））を用い、linear sweep voltammetry (LSV) を行った。X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) と field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) により表面組成及び形態を調べた。

### ３．結果および考察

非対称型 LiPTFSI の水への溶解度は室温で 1/1.3（塩と水のモル比）であり、対称型 LiTFSI (1/2.6) よりはるかに高かった(Fig.1a)。分子の振動自由度が増加したことから系のエントロピーが増加し高い溶解度が得られたと考えられる[2]。さらに液相範囲を拡大するため、LiPTFSI と LiTFSI の共晶組成を探索した結果、溶融一水和物 $Li(PTFSI)_{0.6}(TFSI)_{0.4}\cdot 1.0H_2O$ の発見に至った(Fig.1a)。ラマン分光測定により、水分子クラスターに起因するバンドが消滅し、ほぼ全ての水分子が $Li^+$と配位状態であることが明らかになった。

種々の電極における電解液の酸化・還元安定性を LSV を用い調べた(Fig. 1b)。低濃度電解液 (1.0 M LiTFSI/$H_2O$) は <2.5 V の電位窓を示したのに対し、$Li(PTFSI)_{0.6}(TFSI)_{0.4}\cdot 1.0H_2O$ は、商用有機電解液に匹敵する 5 V 程度の広い電位窓を有することが明らかになった。特に、水系電解液中では一切報告例のない Al 電極の Li 合金化・脱合金化反応を初めて観察することに成功した(Fig. 1b)。これは、$Li(PTFSI)_{0.6}(TFSI)_{0.4}\cdot 1.0H_2O$ 特有の溶液構造及び被膜形成能により、水の還元反応（水素発生）が高度に抑制されたためである。本研究により、水系リチウムイオン電池において合金系負極が新たな候補材料となり、更なる高エネルギー密度実現の可能性が見出された。

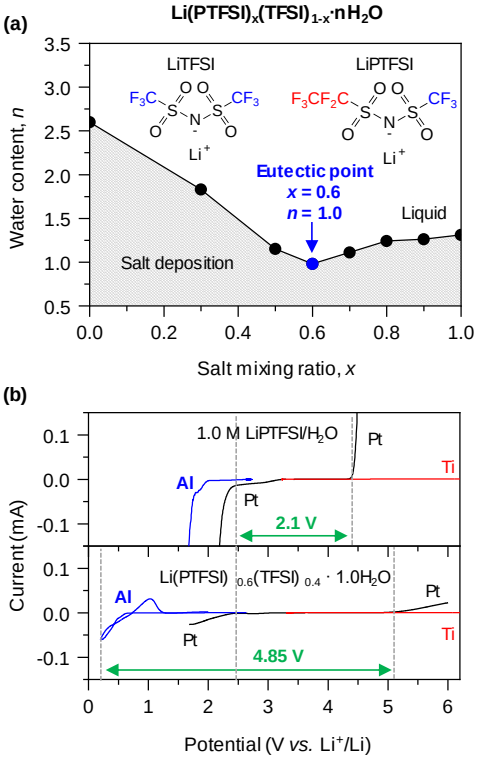



**Fig. 1** (a) Liquidus phase diagram of mixed $Li(PTFSI)_x(TFSI)_{1-x}$ salt with water. (b) Potential window of the Li salt monohydrate melt as compared to a dilute solution.

(1) Y. Yamada et al., *Nature Energy* **1**, 16129 (2016).
(2) S. Ko et al., *Electrochem. Commun.* **104**, 106488 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I21

## モリブデン系負極材料を用いた高エネルギー密度水系リチウムイオン電池の検討

○佐藤良彦[1]，藪内直明[1]（横浜国立大学[1]）

Rechargeable Aqueous Lithium-Ion Batteries with Molybdenum-based Oxides as Negative Electrode Materials
Yoshihiko Sato,[1] and Naoaki Yabuuchi.[1] (Yokohama National Univ.[1])

### 1．目的

水系リチウムイオン蓄電池は不燃性の水を電解液に用いることから、PC や DMC などの有機電解液を用いたリチウムイオン蓄電池に比べ安全性が向上することが期待されている。しかし、従来の水系電解液は電位窓が狭く、エネルギー密度が低いことが問題であった。[1] しかし近年、高濃度の LiTFSA 水溶液は水系電解液として広い電位窓を有することが報告され、水系リチウムイオン蓄電池の高エネルギー密度化が示唆された。[2,3] そこで、本研究では、高濃度の LiTFSA 水溶液を電解液に用い、モリブデン系酸化物負極材料[4] を用いた高エネルギー密度水系リチウムイオン電池の可能性について検討した。

### 2．実験

質量モル濃度で 21 mol/kg となるよう LiTFSA 水溶液を調製し、電解液として用いた。LiTFSA 水溶液を電解液として、マンガン系酸化物正極 ($Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$) とモリブデン系酸化物負極 ($Li_{9/7}Nb_{2/7}Mo_{3/7}O_2$)[4] を用いたフルセルを作製し、充放電試験により電気化学特性を調べた。なお、$Li_{9/7}Nb_{2/7}Mo_{3/7}O_2$ は予め浸水処理を行い、化学的酸化反応により Li を脱離させた後に電極として用いた。

### 3．結果および考察

Figure 1 に負極として $Li_{9/7}Nb_{2/7}Mo_{3/7}O_2$、電解液に 21 mol/kg LiTFSA 水溶液を電解液として用いて作製したフルセルを 1000 mA $g^{-1}$ の電流密度で充放電試験を行った結果を示す。100 サイクル後でもフルセル容量で 35 mA h $g^{-1}$ を超える可逆容量を示すことを確認した。また、Figure 2 に 1000 mA $g^{-1}$ の電流密度で 10000 サイクルの試験を行った際の容量の変化を示す。初期 1000 サイクルで容量が劣化するものの、それ以降は優れたサイクル特性が確認された。

当日はこれらの結果をもとに水系リチウムイオン電池用負極材料としてのモリブデン酸化物の可能性について詳細に議論する。

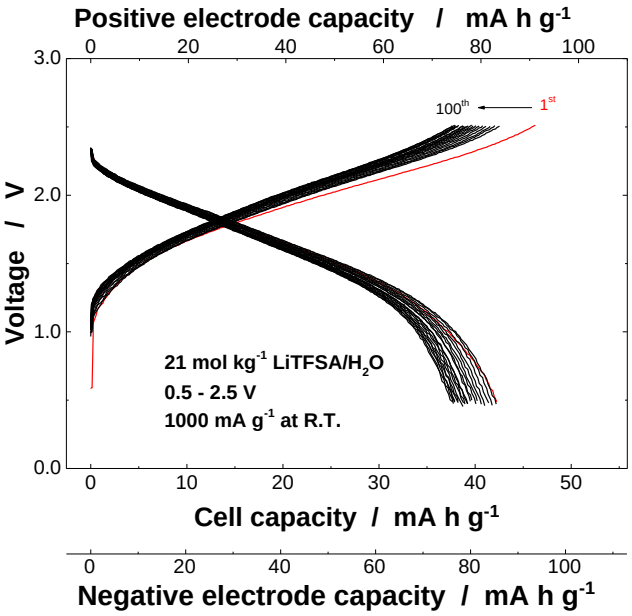



Fig. 1. Charge/discharge curves of a full cell consisting of $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ and $Li_{9/7-y}Nb_{2/7}Mo_{3/7}O_2$ in 21 mol $kg^{-1}$ LiTFSA/$H_2O$ as the electrolyte solution.

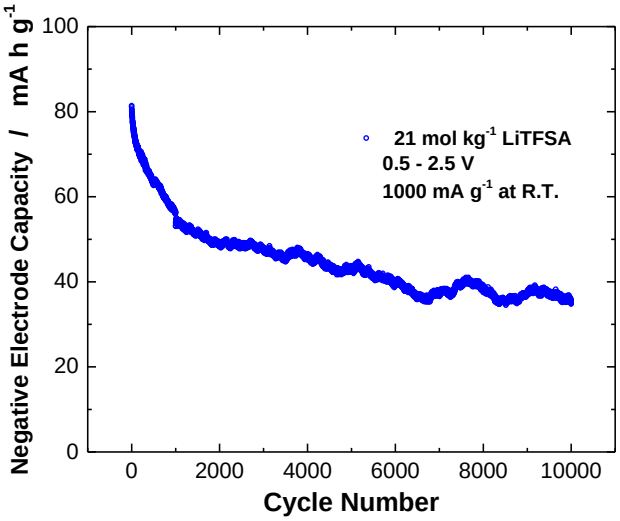



Fig. 2. Discharge capacity retention of the full cell consisting consisting of $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ and $Li_{9/7-y}Nb_{2/7}Mo_{3/7}O_2$ in 21 mol $kg^{-1}$ LiTFSA/$H_2O$ as the electrolyte solution.

### 4．参考文献

(1) Wu Li, J. R. Dahn, D. S. Wainwright, *Science*, **264**, 1115 (1994).
(2) Suo, L. *et al.*, *Science* **350**, 938-943 (2015).
(3) Y. Yamada. *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 16129 (2016).
(4) S. Hoshino et al., and N. Yabuuchi, *ACS Energy Lett.*, **2**, 733–738 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I22

## スマネントリオンを用いた水系ナトリウムイオン電池

○田島 正俊[1]，古澤 将樹[2]，中本 康介[2]，焼山 裕美[3]，櫻井 英博[3]，岡田 重人[2]，アルブレヒト 建[2,4]
（九大院統合新領域[1]，九大先導研[2]，阪大院工[3]，JST-さきがけ[4]）

Aqueous Na-ion Battery with Sumanenetrione
Masatoshi Tashima,[1] Masaki Furusawa,[2] Kosuke Nakamoto,[2] Yumi Yakiyama,[3] Hidehiro Sakurai,[3] Shigeto Okada,[2] and Ken Albrecht[2,4] (IFS, Kyushu Univ.,[1] IMCE, Kyushu Univ.,[2] Grad. Sch. of Eng., Osaka Univ.,[3] JST-PRESTO[4])

### １．目的

水系 Na イオン電池は高コストパフォーマンス，安全性の観点から次世代型二次電池として期待されているが, Li イオンに比べイオン体積が２倍となる Na イオンの固体中での高速拡散のためには無機化合物より低比重の有機物が有利である．近年コロネンを $Li^+/PF_6^-$デュアルイオン電池の正極とした研究が報告[1]されるなど，分子性ナノカーボン類が電極活物質として注目されており、本研究室でも分子性ナノカーボンの一種であるお椀型スマネントリオンの非水系 Na イオン電池の報告(Fig.1a)をした．本研究ではスマネントリオンを水系 Na イオン電池用正極として，３つの C=O 二重結合を活性中心とする多電子高容量反応と低比重による Na イオンの高拡散性を期待した．スマネントリオンは-0.376，-0.886 ，-2.12 V vs. Ag/AgCl でそれぞれ 1 電子還元され，都合 3 電子還元体を生成することが知られている[2]．水の活量を抑制する濃厚水系電解液が実質的な電位窓を拡大させ, 理論的な電位窓外にレドックス電位を有する活物質の可逆作動や活物質の溶出抑制に効果があることが多数報告[3]されており，スマネントリオンはこの実質的な電位窓内に 2 電子還元の反応電位を持っている．本報告ではスマネントリオンを活物質とした水系 Na イオン電池ハーフセルの可逆作動に初めて成功したのでこれを報告する．

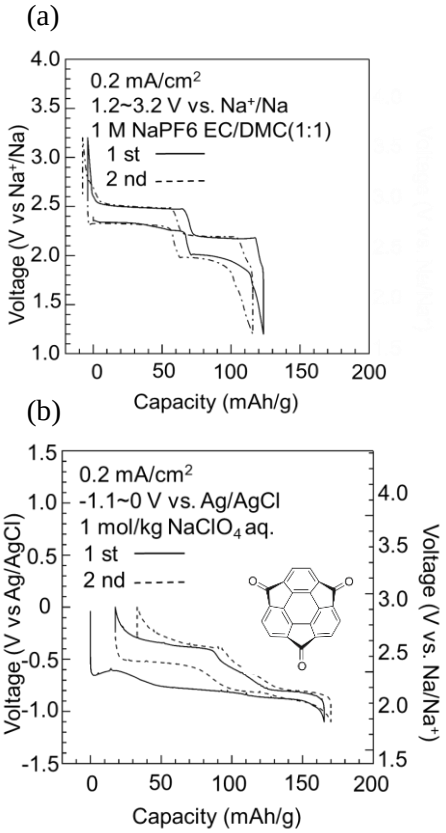



Fig. 1. 1st and 2nd charge/discharge profiles of sumanenetrione(a) using 17 M $NaPF_6$ EC/DMC as the electrolyte with a potential range from 1.2 to 3.2 V vs. $Na^+/Na$. (b) using 17 mol/kg $NaClO_4$ aq. as the electrolyte with a potential range from -1.1 to 0 V vs. Ag/AgCl.

### ２．実験

ハンドミルにより活物質のスマネントリオンと導電助剤のアセチレンブラックおよび結着剤のポリテトラフルオロエチレンを重量比 70:25:5 で混合しペレットを作製した．ペレットを集電体の Ti メッシュで挟み作用極とし，対極として活性炭を用いた．電解液に 17 mol/kg $NaClO_4$ aq.を用いてビーカーセルを作製し充放電試験を行った．

### ３．結果および考察

スマネントリオンは-1.1 ~ 0 V vs. Ag/AgCl の電圧範囲で可逆的に充放電していることが確認された（Fig. 1b）．また初回放電容量は 165 mAh/g，初回充電容量は 147 mAh/g であり，それぞれ 1.88，1.68 電子充放電反応が得られた．ただし，サイクル特性は 30 サイクル時点で 12.3 mAh/g まで低減した．充放電後のビーカーセルの様子から黄色の物質が沈殿していることが確認された。スマネントリオンは水に溶解しないことからアニオンが溶出し、後続反応によって生じた化学種が沈殿したものと考えられる．

(1) I. A. Rodriguez-Perez, Z. Jian, P. K. Waldenmaier, J. W. Palmisano, R. S. Chandrabose, X. Wang, M. M. Lerner, R. G. Carter, X. Ji, *ACS Energy Lett.*,. **1** (2016) 719-723.
(2) S. Higashibayashi, B. B. Shrestha, Y. Morita, M. Ehara, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **43** (2014) 1297-1299.
(3) K. Nakamoto, R. Sakamoto, M. Ito, A. Kitajou, S. Okada, *Electrochemistry.*, **85** (2017) 179-185.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3I23

## 高濃度 $NaClO_4$ 水系電解液の溶液構造および電気化学特性

○山下真歩[1]，藤井健太[1]，吉本信子[1]，喜多條鮎子[1,2]（山口大[1]，京都大 ESICB[2]）

Local Structure and Electrochemical Properties of Concentrated $NaClO_4$ Aqueous Electrolyte
Maho Yamashita,[1] Kenta Fujii,[1] Nobuko Yoshimoto,[1] and Ayuko Kitajou[1,2] (Yamaguchi Univ.,[1] ESICB, Kyoto Univ.[2])

### 1．目的

コストパフォーマンスが重要視される定置型大型蓄電池の候補の一つとして、水系 Na イオン電池が注目されている。近年では、水系電池において最大のウィークポイントであった 1.23 V の狭い安定電位窓は、電解質塩の高濃度化によって、最大 3 V 近くまで安定電位窓が拡大することが報告されている[1,2]。この効果は、水系 Li イオン電池系だけでなく、水系 Na イオン二次電池においても報告されており[3]、その中で 17 mol/kg $NaClO_4$ 水溶液を用いた場合、作動電圧が 2 V の水系 Na イオン電池が報告されている[4]。しかしながら、$NaClO_4$ 水溶液の電位窓拡大効果について溶液構造から検討した例は少なく、$NaClO_4$ の濃度変化が溶液構造にどのような影響を与えているかについては明らかとなっていない。加えて、水系 Na イオン電池の負極として利用されている $NaTi_2(PO_4)_3$ の作動電圧は、水の水素発生電位に近く、サイクル劣化の要因の一つとして挙げられており、この材料の特性改善が水系 Na イオン電池の実用化に向けて必要不可欠であると考えられる。そこで本発表では、①高濃度 $NaClO_4$ 電解液の電位窓拡大効果について溶液構造変化の観点から明らかとするため、ラマン分光法を利用した $ClO_4$ イオン周辺の局所構造変化について検討を行った。②$NaTi_2(PO4)_3$ 負極表面での水素発生反応抑制効果を狙い、負極表面への $Na_3PO_4$ 被膜生成効果について検討を行った。

### 2．実験

$NaTi_2(PO_4)_3$ の合成は、湿式混合法を用いて行った。出発原料として $Na_2CO_3$、チタンブトキシド、$NH_4H_2PO_4$ を化学量論比で量りとり、これをエタノールに分散させ前駆体を得た。この前駆体を 700 ºC、12 時間、大気雰囲気下で焼成することで目的物を得た。2 wt% $Na_3PO_4$-$NaTi_2(PO_4)_3$ は、上記で得られた前駆体に $Na_3PO_4$ の含有量が 2 wt%となるように $Na_2CO_3$ と $NH_4H_2PO_4$ を添加し、700 ºC、12 時間、大気雰囲気下で焼成を行った。電極は、上記で得られた試料：アセチレンブラック：PTFE＝70：25：5（重量比）となるように秤量・混錬し、ペレットに成型したものを用いた。これを Ti メッシュに挟み試験極とし、対極に $Na_2Ni[Fe(CN)_6]$ペレット、参照極に銀塩化銀電極(Ag-AgCl/saturated KCl, RE-6, BAS Inc.)、電解液に 17 mol/kg $NaClO_4$ aq.を用いて作製した 3 極式ビーカーセルにて充放電試験を行った。

### 3．結果および考察

Fig. 1 に得られた (a) $NaTi_2(PO_4)_3$ および、(b) 2 wt% $Na_3PO_4$-$NaTi_2(PO_4)_3$ の充放電曲線を示す。測定は、電流密度：2 mA/cm$^2$、電圧範囲：-0.9 V ~ -0.3 V で 25 ºC の条件で行った。その結果、$NaTi_2(PO_4)_3$ では、初回放電/充電容量は 130/125 mAh/g、不可逆容量としては 5 mAh/g と良好な可逆性を示した。一方、2 wt% $Na_3PO_4$-$NaTi_2(PO_4)_3$ では、初回放電/充電容量は 115/111 mAh/g、$NaTi_2(PO_4)_3$ に比べ、可逆容量は減少する傾向が見られた。しかしながら、2 サイクル目以降の不可逆容量はほとんど見られず良好なサイクル特性を示した。この要因としては、負極表面に Na 過剰相となる被膜が生成し、これが水の水素発生を抑制している可能性が示唆された。当日は、$Na_3PO_4$ 添加量の効果やその他の詳細な電気化学特性について報告する。

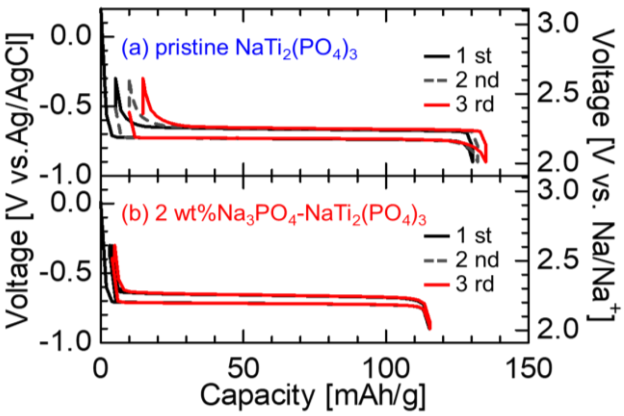



Fig. 1 Charge/discharge curves of (a) pristine $NaTi_2(PO_4)_3$ and (b) 2 wt% $Na_3PO_4$- $NaTi_2(PO_4)_3$ at the rate of 2 mA/cm$^2$ in 17 mol/kg $NaClO_4$ aq.

(1) L. Suo, *et al.*, *Science*, **350**, 938 (2015). (2) Y. Yamada, *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 16129 (2016).
(3) R. S. Kuhnel, *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **2**, 2005 (2017). (4) K. Nakamoto, *et al.*, *Small Methods*, **3**, 1800220 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# 【化学センサの新展開】

## セッション10（一般講演）

2020年3月19日(木) 09:30 ～ 10:15 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

[3J01(一般講演)] 表面プラズモン共鳴チップ上での特徴パターン認識による培養細胞評価

○栗田 僚二[1,2]、菅井 祥加[1]、冨田 俊介[1]、石原 紗綾夏[1]、吉岡 恭子[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 筑波大学大学院）

09:30 ～ 09:45

[3J02(一般講演)] 四重極電極アレイを用いたイオノフォア刺激による細胞電気特性変化の評価

○河合 志希保[1,2]、鈴木 雅登[1]、有本 聡[2]、是永 継博[2]、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）

09:45 ～ 10:00

[3J03(一般講演)] Electrochemical monitoring of viability of yeast cells by using a new double mediator system and sensing of antifungal agent

○アリム モハマドアブドゥル[1,2]、篠原 寛明[1]、須加 実[1] （1. 富山大学生命融合科学教育部、2. Bangabandhu Sheikh Mujibur Rahman Science and Technology University）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

# 3J01

## 表面プラズモン共鳴チップ上での特徴パターン認識による培養細胞評価

○栗田 僚二[1,2]，菅井 祥加[1]，冨田 峻介[1]，石原 紗綾夏[1]，吉岡 恭子[1]
（1. 産総研バイオメディカル，2. 筑波大院数理物質）

Cell Culture Assessment by Fingerprinting Array on a Surface Plasmon Resonance Chip
Ryoji Kurita,[1,2] Hiroka Sugai[1], Shunsuke Tomita[1], Sayaka Ishihara[1], Kyoko Yoshioka[1]
(1.National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2.University of Tsukuba)

### 1．目的

培養細胞を扱う実験において，細胞の特徴を識別することは日常的に行われる重要な分析である．特に，細胞分泌物を分析対象とする方法は，細胞自体を傷つけない手法として注目されている．通常，細胞分泌物から細胞の特徴を分析するには，分泌成分中のマーカーに対して特異的に結合するプローブを使うことが多い．しかしこの方法は，精密なプローブ設計やマーカーに関する事前情報が必要であり，適用限界もある．こうした従来法を代替・相補する方法として，パターン認識に基づく分析法が期待できる[1,2]．この方法では，複数のプローブ群と細胞分泌成分との間の交差反応的な相互作用によって生じる応答をひとまとめにした“特徴パターン”を多変量解析により処理することで，細胞の特徴を識別する．本研究では，培養細胞の非破壊的評価を目的とし，細胞分泌成分の表面プラズモン共鳴（SPR）応答パターンを出力可能なマルチチャネル型チップの開発を行った．

### 2．実験

SPR 測定用のマルチチャネル型チップは，5 本の帯状の Au/Ti 薄膜上にそれぞれ異なるシステイン誘導体を交差反応性プローブ群として固定化したガラス基板，微小流路形成用のスペーサー，試料溶液の導入・排出口を有するポリジメチルシロキサンを積層することで構築した（図 1）．SPR 測定は，ベースライン取得後，チップに対して細胞培養液を流速 5 μL/min で 5 min 流入することで行った．取得した SPR センサグラムにおける結合曲線を Langmuir 吸着モデルに従って近似し，SPR 応答を数値化した．SPR 応答パターンは線形判別分析（LDA）により解析し，特徴パターンに基づく細胞の識別を行った．

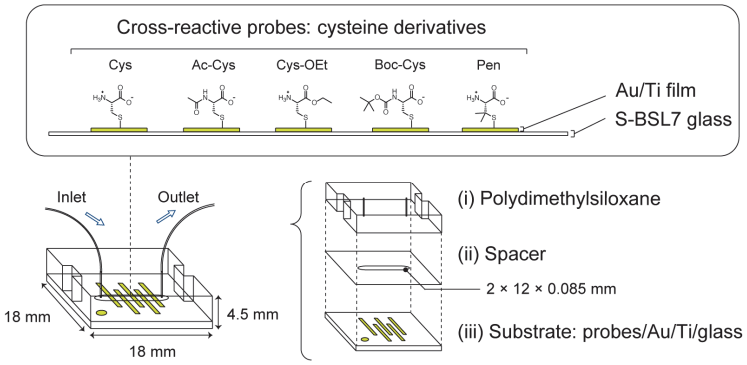



Fig. 1. Cysteine derivatives-immobilized multichannel SPR chip.

### 3．結果および考察

本チップが細胞の種類を識別できることを確認するために，3 種類の異なる細胞分泌物を分析対象としたパターンセンシングを実施した．SPR 応答パターンの LDA によりパターン間の差を可視化したところ，各細胞に対応するクラスタが分離した判別スコアプロットが得られた（図 2）．この結果は，3 種類の細胞分泌物の特徴パターン間に統計的に有意な差があることを示唆している．交差検定における正答率も 100%であり，本チップが細胞の種類を識別できることを明らかとした．さらに本チップは，薬剤処理により細胞毒性を示した細胞の状態や活性をも識別できることが見出された．本方法は，精密なプローブ設計やマーカーの事前情報を必要とせずとも非破壊的に細胞の特徴付けができる手法であり，培養細胞の経時観察など今後の展開が期待できる．

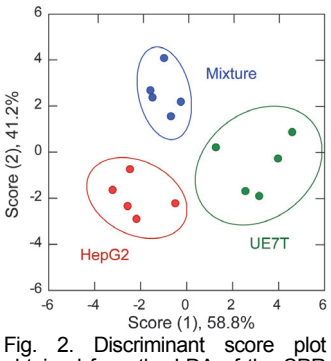



Fig. 2. Discriminant score plot obtained from the LDA of the SPR response patterns in Ac-Cys, Boc-Cys, and Pen.

謝辞：本研究は，AMED の課題番号 JP17be0304101 の支援を受けて行われた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3J02

## 四重極電極アレイを用いたイオノフォア刺激による細胞電気特性変化の評価

○河合志希保[1,2]，鈴木雅登[1]，有本 聡[2]，是永継博[2]，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]）

Monitoring of electrorotation rates of cells by the quadrupole electrode array upon the ionophore stimulation

Shikiho Kawai,[1,2] Masato Suzuki,[1] Satoshi Arimoto,[2] Tsuguhiro Korenaga,[2] and Tomoyuki Yasukawa[1]
(Univ. of Hyogo,[1] Panasonic Corp.[2])

### １．目的

電気回転を用いると細胞の電気特性(膜容量、細胞質導電率)を非侵襲に計測できる。4 電極に位相を 90 度ずつずらした交流電圧の印加により、細胞に電気回転が誘導される。従来の電気回転では、1 回の実験で 1 細胞しか評価できずスループットが低いことが課題であった。この課題に対して以前に我々は、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有する、3 次元グリッド電極デバイスを開発し、一括電気回転を実現させた。しかし、このデバイスでは上部が密閉されているため化学刺激を与えることができない。そこで、本研究では 4 重電極をデバイスの底面に集積し、細胞の一括電気回転および化学刺激が可能な新規デバイスを開発した。このデバイスを用いて細胞を一括に電気回転させ、イオノフォアであるイオノマイシン刺激に伴う同一細胞の電気回転速度変化をモニタリングした。

### ２．実験

電極幅 20 μm、電極間隔 30 μm でマイクロバンド電極を 32 本配置させた。そのマイクロバンド電極に対して直交するように絶縁性皮膜(厚さ 2 μm, 幅 50 μm, 長さ 1.6 mm)のマイクロバンドパターンを作製し、その絶縁パターン上に ITO 電極(電極幅 20 μm)を形成させ、電気回転デバイスとした(Fig. 1)。このデバイスに電気回転溶液(マンニトール水溶液で希釈した RPMI1640 培地、20 μM $Ca^{2+}$、導電率 74 mS $m^{-1}$)に分散させた Jurkat 細胞懸濁液($1\times10^6$ cells $mL^{-1}$)を導入し、交流電圧を印加した。交流電圧印加 10 秒後に 1 μM イオノマイシン溶液を添加し、電気回転速度の経時変化を計測した。また、イオノマイシン刺激による細胞内への $Ca^{2+}$流入を確認するため、カルシウムイメージングを行った。

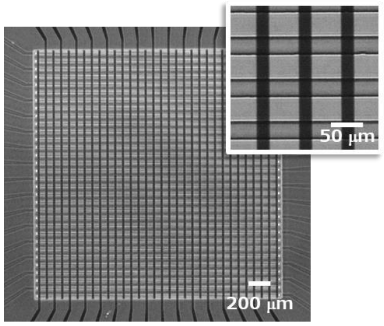



Fig.1. 電気回転デバイス
電極部拡大図

### ３．結果および考察

Jurkat 細胞を導入し、細胞がグリッド内で回転する 300 kHz を印加し、イオノマイシン添加による電気回転速度の経時変化を計測した。イオノマイシン添加により、電気回転速度が経時的に減少した(Fig. 2)。一方で細胞外液に $Ca^{2+}$が含まれない場合、回転速度に変化はなかった。また、カルシウムイメージングの結果から、イオノマイシン添加によって細胞内の $Ca^{2+}$濃度の上昇が確認できた。これらの結果から、イオノフォアであるイオノマイシン処理により、細胞内の $Ca^{2+}$の濃度が上昇し、回転速度の経時的な減少に寄与したと考えられる。本デバイスにより同一細胞の化学刺激に伴う電気回転速度変化がモニタリング可能であることが明らかになった。

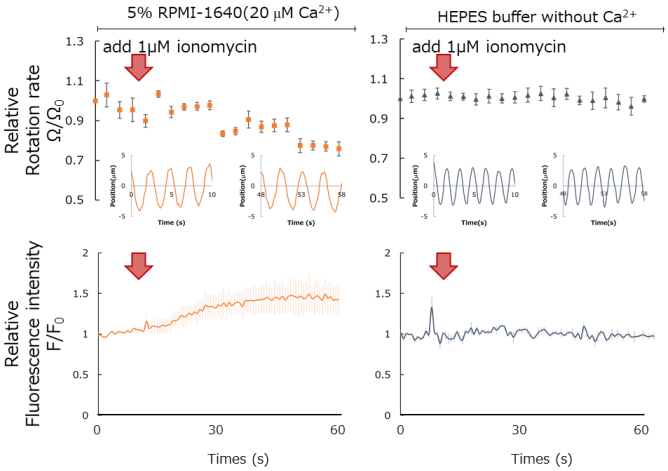



Fig.2. イオノマイシン添加による電気回転速度
および蛍光強度の経時変化

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3J03

## Electrochemical monitoring of viability of yeast cells by using a new double mediator system and sensing of antifungal agent

Mohammad Abdul Alim[1,2], Hiroaki Shinohara[1], Minoru Suga[1]
[1]Graduate School of Innovative Life Science, University of Toyama
[2]Bangabandhu Sheikh Mujibur Rahman Science and Technology University Gopalganj

### Purpose

Recently, we have developed a rapid and efficient bioelectrochemical method to monitor intracellular NADH in mammalian cells by using a double mediator system (lipophilic 1-mPMS and hydrophilic $[Fe(CN)_6]^{3-}$mediators) with a screen printed carbon electrode (SPCE)**.** It was further demonstrated that our electrochemical method was available for wide concentration of mammalian cell counting.

In this study, we have applied this electrochemical method for following purpose.

- To monitor intracellular NADH in fission yeast cells and to measure the number of yeast cells.
- To monitor yeast cell viability and to evaluate the fast-acting toxicity of antifungal agents.

### Experimental method

Fission yeast *Schizosaccharomyces pombe* cells were cultured with YE medium until the logarithmic growth phase. The yeast cells were washed with HBSS (Hanks' Balanced Salt Solution) by centrifugation and re-suspended in HBSS. Then the yeast cell suspension was dispensed in a well of 96 well plate and final conc. of 500 μM potassium ferricyanide and 10 μM 1-mPMS solution were added in a drop wise to the cell suspension. After incubation for 10 minutes, SPCE was vertically immersed into the cell suspension and chronoamperometric measurement was immediately performed by potential application at +0.5V vs.Ag/AgCl.

### Result and Discussion

As shown in Fig. 1, it was demonstrated that the oxidation current of ferrocyanide that is generated by reduction with intracellular NADH through the redox mediation of 1-mPMS showed very good linear relationship to the number of viable yeast cells. It was indicated that as compared with the conventional $(OD)_{592}$ method, the large number of the metabolically active yeast cells can be quantified more accurately by our electrochemical method. As we expected, our new method might be available to rapid and accurate monitoring of intracellular NADH and cell viability of yeast cell in the wider concentration range of cell suspension.

The data of application of our electrochemical method for evaluation of the toxicity of antifungal agents will be talked at the time of presentation.

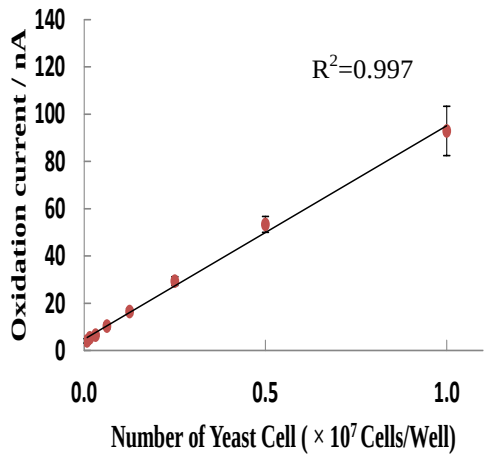



**Fig. 1** Calibration curve for yeast cell counting with our electrochemical method.

### References

(1) A. Heiskanen, J. Yakovleva, C. Spégel, R. Taboryski, M. Koudelka-Hep, J. Emnéus, T. Ruzgas, Electrochem Commun, 6 (2004) 219-224.
(2) Y. Matsumae, Y. Takahashi, K. Ino, H. Shiku, T. Matsue, Anal Chim Acta, 842 (2014) 20-26.
(3) Minoru Suga, Aya Kunimoto, Hiroaki Shinohara, Biosensors and Bioelectronics, 97(2017), 53-58.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# セッション11（特別講演）

2020年3月19日(木) 10:15 〜 11:00 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

## [3J04(特別講演)] CD型マイクロ流路デバイスによるバイオセンシング

○久保 いづみ[1]（1. 創価大学）

10:15 〜 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3J04

## CD 型マイクロ流路デバイスによるバイオセンシング

○久保いづみ（創価大）

Biosensing Utilizing CD-shaped microfluidic device
Izumi Kubo, (Soka Univ.)

### １．目的

マイクロ流路は、微小量の液体を流し様々な反応を行うことに利用されている。反応場が微小であるために①集積化が可能で同時並行的に多数の測定を行える、②試料や試薬が微量でも利用できる、③反応を短時間で行える等のメリットがあり、様々な分析への利用が進められている。しかし、微小量の液体を流すために、マイクロポンプなどが必要となる。我々は、専用のポンプを使用せず、コンパクトディスク（CD）のように回転させるだけで送液することができる、CD 型マイクロ流路デバイスを研究、開発してきた。本講演では我々が開発した CD 型マイクロ流路ディスクを紹介し、これを利用したバイオセンシングについて報告することを目的とする。我々が開発した流路上のチャンバーに細胞を捕捉することができるマイクロ流路ディスクではこのマイクロ流路を用いて，細胞を捕捉後，続けて PCR（遺伝子増幅反応）を行うことで個々の細胞の固有遺伝子を増幅して検出を行う Hot Cell-direct PCR 法を行い，病原菌の選択的検出を行える。同じマイクロ流路ディスクを用いて環境微生物をチャンバーに単離し、単離された環境微生物が古細菌かバクテリアかを識別し、解析する方法を検討や真核細胞を単離し、この細胞中で発現している遺伝子の検出への適用も試みた。また、細胞を捕捉して染色し、検出するための CD 型マイクロ流路を開発し、これを用いて細胞を免疫染色により検出することも試みた。さらに、Enzyme Liked-Immunosorbent Assay(ELISA)を行える CD 型マイクロ流路を開発し、ガンマーカーや環境化学物質 Bisphenol A などの検出を行ったので、報告する。

### ２．実験

マイクロ流路は直径約 10 ㎝の円盤状の基板を用いて作成された。細胞を単離して PCR を行う流路はシリコン基板で流路を作製して、これをガラスと張り合わせた。1 枚の基板上に 24 本のマイクロ流路を放射上に設け、各流路に半円状のマイクロチャンバーを約 300 個設けてあり、ここに細胞が単離される。細胞染色用の流路は 32 本の放射状の流路の途中に細胞を捕捉するカップ状のトラップを設けてあり、これを PDMS で作製してガラスと張り合わせた。ELISA 用の流路では、抗体固定化マイクロビーズを用いて ELISA 反応を行うことを想定し、ビーズをためるウェルを途中に設けたマイクロ流路を 32 本放射状に配置し PDMS で作製した。

### ３．結果および考察

細胞単離用のマイクロ流路デバイスを用いることにより、微生物細胞や真核生物の細胞の単離を行った。微生物細胞として、食中毒菌であるサルモネラ菌を単離し、大腸菌のような他の常在菌と識別するために、サルモネラ菌の固有遺伝子である invA 遺伝子を PCR により増幅してその増幅産物を検出した。この流路で食品中のサルモネラ菌の検出に際し，食肉試料からの細菌を回収し，サルモネラ菌の固有遺伝子である *invA* 遺伝子を増幅してマイクロ流路ディスクを上での蛍光検出を行った(1)。

鳥挽肉中のサルモネラ菌を調べた所，低濃度では，食品から回収後，37 ℃で 4 時間培養し検出を行ったところ、$1.7\times10^4$ CFU/g まで検出することができ、濃度に依存して閾値以上のチャンバー数も増加した。また、

細胞を捕捉して染色するマイクロ流路では、ヒト白血球 T 細胞株(Jurkat Cell)を捕捉し、これを単一細胞として生死染色して検出する流路が開発された(2)。また、同じパターンの流路で、サルモネラ菌や大腸菌を捕捉し、サルモネラ菌を HRP 標識抗体で染色して、蛍光基質を発色させることにより、検出できることが確認された(3)。

ELISA 用の流路では測定対象に対する HRP 標識抗体を固定化したビーズが入っているウェルに試料を流して抗原抗体反応を短時間で行ったあと、酵素基質を流して、試料の検出を行った。ガンマーカーCEA や bisphenol A をこの流路で測定できることが示された(4)。

(1) S. Furutani, M. Kajiya, N. Aramaki and I. Kubo, *Micromachines*, **7**, 10 (2016)
(2) I. Kubo, S. Furutani and K. Matoba, *J. Biosci. Bioeng*., **112** 98 (2011)
(3) I. Kubo and H. Hashimoto, *Chemical sensors*, **34 supB**, 46 (2018)
(4) I. Kubo, S. Furutani and T. Kanamatsu, *Sensors and Materials*, **26**,615 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# セッション12（特別講演）

2020年3月19日(木) 11:00 〜 11:45 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

## [3J05(特別講演)] 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

○脇田 慎一[1]（1. 産業技術総合研究所）

11:00 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

# 3J05

## 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

○脇田慎一 [1,2,3]（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]）

R & D of Biosensing Devices for Stress Monitoring
Shin-ichi Wakida,[1,2,3] (AIST PhotoBIO-OIL,[1] Grad. Sch. Hum., Develop. Environ., Kobe Univ.,[2] Grad. Sch. Eng., Osaka Unv.,[3])

### １．はじめに

世界保健機関（WHO）は、2030 年にはうつ病（大うつ病性障害）が世界一位の疾病負荷となり、世界の健康問題の主要因となると報告している [1]。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。ストレスは、脳科学的なストレス学説として体系化されている。近年の分子生物学の進展を背景に、分子論的な生体応答機序が脳科学的に明らかにされ、うつ病薬が実用化されている。しかしながら、ストレスが原因の精神疾患は問診しか行われない。

2001 年の産総研発足時から、非侵襲生体試料である唾液ストレスマーカー（候補）を一滴で計測できるバイオセンサ・チップの研究開発を進めている [2-6]。ここでは、研究開発の成果の一部を紹介する。

### ２．自律神経系ストレス応答

FET バイオセンサの研究開発を紹介する [4]。FET のゲート部に分子認識用レセプター膜を固定化したバイオセンサを検討した。唾液では、アドレナリンは検出されない。そこで、血液中でノルアドレナリンよりも応答が早い NO 代謝物（硝酸、亜硝酸イオン）を検討した。具体的には、新鮮唾液中で濃度が高い硝酸イオンを測定対象とした。唾液硝酸イオンをその場計測できるプロトタイプを試作した。本プロトタイプを用いて、緊張や運動ストレス被験者による約 300 検体の実証研究を行った。

### ３．内分泌系ストレス応答

遠心力送液型マイクロ流体デバイスを用いたμTAS 共同開発成果を紹介する [5]。測定対象には唾液中のコルチゾールを対象とした。血液中のストレスホルモンであるコルチゾール濃度と唾液濃度相関が高い報告が多くあるからである。実用化されている酵素免疫測定法（ELISA）をオンチップ自動化することを検討した。測定時間は 10 分と従来の ELISA キット法と比較して大幅な迅速化を達成した。

### ４．免疫系ストレス応答

電気泳動型マイクロ流体デバイスを用いた均一系免疫アッセイの研究成果を紹介する [5]。測定対象には、感染症に対して最も初期の免疫機能を担うことが知られている分泌型イムノグロブリン A（s-IgA）を対象とした。抗原抗体反応を微小な反応場で迅速化し、電気泳動による精密分離を組み合わせて、高精度に B/F 分離する均一系免疫アッセイ系をオンチップ化した。被験者唾液試料を用いて測定したところ、従来法である ELISA 法で得られた結果と良い相関を得た。前処理を含めて 10 分以内にと大幅な迅速化を達成した。

### ５．参考文献

1) **WHO. Depression, A global Crisis. World Health Organisation-World Federation for Mental Health (2012).**
2) **脇田慎一、ストレス関連物質計測用バイオチップ研究開発の現状と展望, ストレス科学, 23, 185-192 (2008).**
3) **脇田慎一、田中喜秀、永井秀典、一滴唾液ストレス計測用バイオチップの研究開発, 日本薬理学雑誌, 141, 296 (2013).**
4) **脇田慎一、唾液ストレス関連物質計測用バイオチップ研究開発の現状と展望, ストレス科学, 30, 276-284 (2016).**
5) **S. Wakida, Y. Tanaka, H. Nagai, Microfluidic Biochip for Single Drop Analysis towards Salivary Stress Monitoring, *Proc. IMCS 2016*, 3.3.3_TP-404 (2016).**
6) **S. Wakida, Salivary ISFET sensors for stress monitoring, *Proc. SPIE, Advanced Environ., Chem., and Biological Sensing Technologies XV*, 1100702 (2019).**

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# セッション13（一般講演）

2020年3月19日(木) 13:00 ～ 14:00 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

## [3J06(一般講演)] 耐熱性グルコースデヒドロゲナーゼ固定化電極の応答特性

○長谷部 靖[1]、竹内 隆裕[1]、榎本 紗南[1] （1. 埼玉工業大学）

13:00 ～ 13:15

## [3J07(一般講演)] CVD二層グラフェン膜を用いたバイオフィルム形成ー成長のセンシング

○兼松 秀行[1]、中川 遼一[1]、斉藤 開[1]、三浦 英和[2]、石原 正統[3]、伴 雅人[4]、平井 信充[1]、幸後 健[1]、小川 亜希子[1]、バリー ダナ[5] （1. 鈴鹿工業高等専門学校、2. 鈴鹿医療科学大学、3. 産総研、4. 日本工業大学、5. Clarkson University/SUNY Canton）

13:15 ～ 13:30

## [3J08(一般講演)] 有機分子触媒を利用したバンコマイシンの電気化学検出

○佐藤 勝彦[1]、小野 哲也[2]、吉田 健太郎[2]、大樂 武範[2]、柏木 良友[2] （1. 東北大院薬、2. 奥羽大薬）

13:30 ～ 13:45

## [3J09(一般講演)] 人工シデロフォア修飾基板を用いた微生物センシング

○猪股 智彦[1]、遠藤 卓[1]、宮本 政和[1]、小澤 智宏[1]、増田 秀樹[1] （1. 名工大院工）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3J06

## 耐熱性グルコースデヒドロゲナーゼ固定化電極の応答特性

○長谷部 靖，竹内 隆裕，榎本 紗南（埼玉工大）

Response Characteristics of Thermostable Glucose Dehydrogenase-Modified Electrode
Yasushi Hasebe, Takahiro Takeuchi, and Sana Enomoto (Saitama Inst. Tech.)

### １．目的

高温環境で生育する好熱菌のタンパク質は高い耐熱性を持つため，通常のタンパク質が変性するさまざまな条件においても強い耐性を持つ可能性があり，耐熱性タンパク質の工業利用が期待されている．耐熱性酵素をバイオセンサの触媒素子として活用できれば，通常の酵素を利用するバイオセンサに比べ，より安定なセンサの構築が期待できる．しかし，一般に耐熱性酵素は高温領域で高い活性を発現するものの，通常のセンサの作動温度（常温）での活性が低い場合も多い．そこで，高温領域に最適条件を持つ耐熱性酵素を常温で作動させるためのアプローチが重要である．本研究では，$NADP^+$依存性の耐熱性グルコース-1-デヒドロゲナーゼ（GDH）をカーボンペースト電極に固定化した．GDH の触媒反応により生じる NADPH の酸化電流をセンサの出力信号とした．グルコースに対する電流応答は，電極の前処理および GDH 固定化条件により大きく影響されることを明らかにし，25～35 ℃でも良好な応答を示すセンサの開発に成功した．

### ２．実験

耐熱性 GDH は耐熱性酵素研究所より購入した．グラファイト粉末と流動パラフィンを乳鉢で混合し，カーボンペースト電極（CPE）の先端の空隙につめた後，耐熱性 GDH を吸着固定化した．電気化学測定は，GDH 固定化 CPE（GDH-CPE）を作用極，白金線を対極，銀/塩化銀電極を参照極とする 3 電極系で行った．測定溶液の温度は，恒温水循環装置を接続したウォータージャケット型電解セルで制御した．$NADP^+$を溶解させた 0.1 M リン酸緩衝液を電解液として，サイクリックボルタンメトリー，微分パルスボルタンメトリーにより，酵素反応により生じる NADPH の酸化電流を計測した．

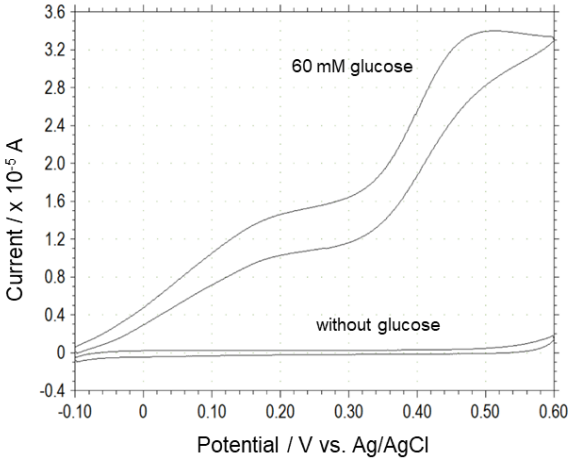



Fig. 1　CVs of GDH-CPE with and without 60 mM glucose. Air-saturated 0.1 M phosphate buffer (pH 6.5) containing 0.25 mM $NADP^+$ was used as electrolyte at 35°C.

### ３．結果および考察

図 1 に GDH-CPE の 60 mM グルコース添加前後のサイクリックボルタモグラム（CV）を示す．測定温度は 35 ℃である。グルコース添加後，-0.1 V 近傍から立ち上がる第 1 波と，0.3 V 近傍から立ち上がる第 2 波の 2 段階の酸化波が観察された．これは GDH 反応により生じた NADPH が CPE 上の異なる活性点で酸化されることによるものであると推定している．

図 2 に各グルコース濃度で得られた GDH-CPE 電極の微分パルスボルタモグラム（DPV）を示す．2 段階の酸化波に由来する 2 つの酸化ピークが-0.05～0 V 近傍および 0.35～0.4 V 近傍に観察された．いずれのピーク電流も，グルコース濃度 0.1～100 mM の比較的広い範囲でグルコース濃度に依存して増大した．また，低電位側のピーク A の検量線は高電位側のピーク B に比べ，より低濃度側にダイナミックレンジを持つことがわかった．

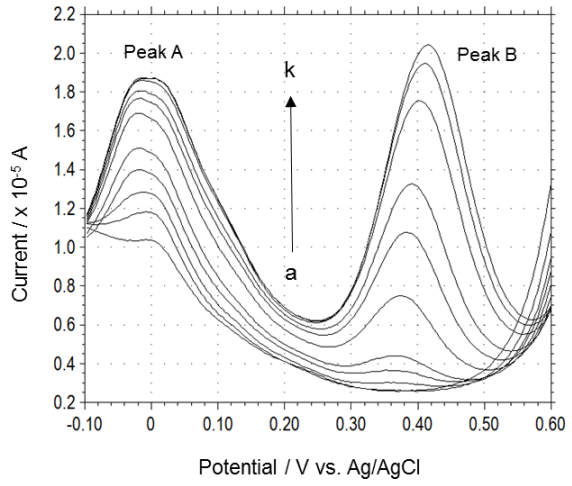



Fig. 2 DPVs of GDH-CPE for various concentrations of glucose. Glucose concentrations from a to k: 0, 0.1, 0.3, 0.6, 1, 3, 6, 10, 30, 60 and 100 mM.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3J07

## CVD 二層グラフェン膜を用いたバイオフィルム形成-成長のセンシング

○兼松秀行[1], 中川遼一[1], 斉藤開[1], 三浦英和[2], 石原正統[3], 伴雅人[4], 平井信充[1], 幸後健[1], 小川亜希子[1], Dana M. Barry[5]（鈴鹿高専[1], 鈴鹿医科大[2], 産総研[3], 日工大[4], Clarkson Univ./SUNY Canton[5]）

Sensing for Formation and Growth of Biofilms by Two Layered CVD Graphene Films
Hideyuki Kanematsu[1], Ryoichi Nakagawa[1], Kai Saito[1], Hidekazu Miura[2], Masato Ishihara[3], Masato Ban[4], Nobumitsu Hirai[1], Takeshi Kogo[1], Akiko Ogawa[1], Dana M. Barry[5] (NIT (KOSEN), Suzuka[1], Suzuka Univ. Med.Sci.[2], AIST[3], Nippon Inst. Tec.[4], Clarkson Univ./SUNY Canton[5])

### １．目的

バイオフィルムは細菌が各種材料表面に付着することにより形成される不均一な膜状物質である．これが形成されることにより，衛生状況の劣化，材料の腐食劣化への移行，スケールの形成，慢性病の誘発など，各種産業分野において様々な問題を引き起こすことが知られている．そのため一方においてはこれを抑制する必要性があり，また他方においては，その進行状況（形成-成長過程）をセンシング，モニタリングする必要性がある．著者らは以前，様々な方法によりグラフェンを各種材料上に形成させ，バイオフィルムの形成-成長挙動を調べた．その結果，炭素材料がバイオフィルム形成に対して敏感であり，また特にグラフェンの感度が極めて高いことを見いだした．そのため，グラフェンをバイオフィルムセンサーに利用できる可能性があることがわかった．一方，バイオフィルムの構成に注目すると，水が大部分を占めており，それに加えて，細菌が多数集まることにより，クオラムセンシングと呼ばれる現象が起こり，多糖が排出され，たんぱく質，脂質，核酸と相まって構成される細胞外重合物質(Extracellular Polymeric Substance: EPS)がその主要構成成分であることが知られている．従って，材料表面の電気抵抗がバイオフィルム形成に伴い変化することが考えられる．そこで本研究では，CVD 法により形成されたグラフェンとりわけ二層グラフェンを銅上に形成させ，この上にバイオフィルムを加速的かつ人工的に形成させた試料を作製し，そのインピーダンスを測定して，バイオフィルム形成のセンシングへの応用可能性を検討した．

### ２．実験

A4 サイズの銅箔基板を通電加熱により 600℃以上に加熱し、メタンと水素の混合ガス中でプラズマを照射することにより銅箔基板上に二層グラフェンを成膜した。二層であることは、銅箔基板上のグラフェンを透明基材に転写し、一層あたりのグラフェンの可視光透過率が 97.7%であることを利用して透過率測定により確認した。バイオフィルム形成には、グラム陰性菌の代表例として、*E.coli*(K12 G6)を用いた。*E.coli* は LB 培地を用いて 37℃にて 24 時間振盪培養した。その後グラフェンを表面に形成させた純銅試料を 12 穴ウェルに装填し、これに上記の前培養済みの培養液 1.6ml を加え、室温 25℃において 24 時間から 144 時間培養した。その後、試料を取り出し、アルコール置換を順次行った後，凍結真空乾燥をしてバイオフィルムを固定し、そのインピーダンスの変化を LCR メーターにより計測した。測定は、ポジ感光基板で試料をはさみリブで固定し，LCR メーターに接続して，周波数を 700～2000Hz の間において，10Hz ずつ変化させながらその応答を測定した．

### ３．結果および考察

大腸菌が含まれた培養液が満たされたウエル中に，グラフェン膜が形成された試料を一定時間浸漬することにより，バイオフィルムが形成されていることを，顕微鏡観察ならびにラマン分光分析により確認した．光学顕微鏡観察では，試料上の様々な場所に置いて，浸漬時間の経過とともに，細菌が局所的に会合することによって形成されるバイオフィルムを形態的に観察できた．バイオフィルム形成前のグラフェン試料では，グラフェンの存在を示す 2600$cm^{-1}$ 付近の 2D バンドピークと 1600$cm^{-1}$ 付近の G バンドピークが顕著に認められた．一方２４時間ウエル中に浸漬した試料，および 144 時間浸漬した試料については，これらのピークが相対的に弱まり，2800$cm^{-1}$ 付近や 1200$cm^{-1}$，1400$cm^{-1}$ 付近にピークが認められた．これらのピークは多糖，脂質などに対応したバイオフィルム特有のピークである．このようなバイオフィルム形成が認められる試料表面の容量成分の周波数依存性を調べたところ，1000Hz，1250Hz にピークが認められた．これはバイオフィルムの形成に対応するものであると考えられる．この現象を用いてバイオフィルムのセンシングが可能であると思われる．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3J08

## 有機分子触媒を利用したバンコマイシンの電気化学検出

○佐藤 勝彦[1]、小野 哲也[2]、吉田 健太郎[2]、大樂 武範[2]、柏木 良友[2] (東北大院薬[1], 奥羽大薬[2])

Electrochemical detection of vancomycin using an organocatalysts

Katsuhiko Sato,[1] Tetsuya Ono,[2] Kentaro Yoshida,[2] Takenori Dairaku[2] and Yoshitomo Kashiwagi[2]
(Grad. Pharm. Sci. Tohoku Univ.,[1] Pharm. Sci. Ohu Univ.[2])

### １．目的

酵素反応を用いることで高い選択性、感度、時間分解能を有するバイオセンサーを構築することが可能である。しかし、基本的に酵素反応にかかわらない分子を検出することは難しい。そこで、我々は2,2,6,6-tetramethylpiperidine *N*-oxyl（TEMPO）のような有機分子触媒を酵素の代わりに用いることを検討してきた。TEMPO は、安定なフリーラジカルであり、有機合成においてアルコールの酸化反応に適当な再酸化剤とともに用いられる。電気化学においては、塩基性水溶液条件および有機溶媒中において電位の印加によってヒドロキシ基の酸化を触媒する。このとき得られる酸化電流は溶液中のアルコール濃度に比例することからアルコール類および分子内に水酸基を持つ化合物を定量することが可能である。本研究では、TEMPO を利用したバンコマイシン（VCM）の電気化学的検出について検討した。

### ２．実験

Nortropine-*N*-oxyl (NNO) は nortropine から 1 工程で合成した。Nortropine と $Na_2WO_4$ をイオン交換水に溶解し氷冷下で 2 時間かく拌した。その後、$H_2O_2$ を加え析出した沈殿をろ過し洗浄後、乾燥し NNO を得た[1]。電解重合のための TEMPO 誘導体は 4-amino TEMPO と 2-hydroxyphenylacetic acid を EDC で縮合し合成した。電気化学測定（サイクリックボルタンメトリー:CV）は ALS model 660B（BAS）を使用し、作用電極（WE）にグラッシーカーボン電極、参照電極（RE）に Ag/AgCl（3 M KCl）および対極（CE）に白金線を用いた三電極系で測定した。CV は PBS（pH 7.4 100 mM）で掃引速度 10～100 mV/ sec で測定した。

### ３．結果および考察

TEMPO は電位の印加によってヒドロキシ基の酸化を触媒し、このとき得られる酸化電流からアルコール類およびヒドロキシ基を有する化合物の定量が可能である。しかし、TEMPO は、活性部位であるニトロキシルラジカル周りの立体障害が大きいために反応性が低く、結果として中性水溶液中では十分な応答電流が得られないという問題があった。そこで我々は、前述の問題を解決する触媒としてビシクロ構造によりニトロキシルラジカルを安定化した nortropine *N*-oxyl （NNO）を合成した。NNO は TEMPO と比較して嵩高さが軽減され高活性であり、本触媒を用いることで TEMPO では不可能であった生理条件下での非酵素的グルコースの検出およびアミン類の検出を行った[1,2]。

はじめにこの NNO が、生理条件下においても VCM を電解酸化するか調査を行った。NNO を 1 mM 含む溶液に、VCM が 1 mM となるように加え CV 測定を行ったところ、NNO の酸化ピークは、+0.6 V に見られたが VCM 添加によって逆に減少した。同様の実験をクラリスロマイシンで行ったところ、NNO の酸化電流値が増加した（クラリスロマイシンは分子内に 1 級アミンを持たない）。この結果から、NNO のニトロキシルラジカルが電極上で酸化され生成するオキソアンモニウムイオンが VCM 分子内の 1 級アミンと結合し触媒として不活性化すると考えた。

そこで、4-acetoamie TEMPO (A-TEMPO)を用いることにした。A-TEMPO は水溶液中でアミンによって不活性化することはない。また、分子骨格上に電子求引性基が導入されているため活性種であるオキソアンモニウムの求電子性が増すために活性が向上すると考えた。その結果、pH 7.4 PBS 中においても応答電流が得られ、VCM 10-100 μA において良好な検量線を得ることができた。また、アミド結合により TEMPO を修飾したフェノール誘導体を合成した。この分子を水溶液中で電解重合することで A-TEMPO 固定電極を作製し VCM の定量を試みた。

[1] K. Sato, T. Ono, K. Yoshida, T. Ito, Y. Kashiwagi, ***Electroanalysis***, 27, 2272-2274 (2015).
[2] K. Sato, T. Ono, Y. Sasano, F. Sato, M. Kumano, K. Yoshida, T. Dairaku, Y. Iwabuchi, Y. Kashiwagi, ***Catalysts***, 8, 649-657 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3J09

## 人工シデロフォア修飾基板を用いた微生物センシング

○猪股智彦，遠藤卓，宮本政和，小澤智宏，増田秀樹（名工大院工）

Sensing Microorganisms using Artificial Siderophore-modified Substrates
Tomohiko Inomata, Suguru Endo, Masakazu Miyamoto, Tomohiro Ozawa, and Hideki Masuda
(Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology)

### １．目的

シデロフォアとは微生物が Fe(III)イオンを外界から取り込むために産出する天然のキレート分子である．産出されたシデロフォアは Fe(III)イオンと安定な錯体を形成し，微生物細胞膜上のレセプターによって認識され細胞内へと取り込まれる．人工シデロフォアは天然シデロフォアの機能を模倣した合成分子である．我々はシデロフォアによる鉄イオンの取込機構に着目し，人工シデロフォア錯体を修飾した基板を用いることで，微生物を選択的に基板上に固定化できると着想し，人工シデロフォア錯体修飾基板による選択的な微生物の固定化・検出に成功している[1]．本研究では，こうした微生物検出技術の汎用性や選択性・検出感度を高めるために，4 つの異なる構造を有する人工シデロフォアを用い，それらの Fe(III) -人工シデロフォア錯体が修飾された基板を用いた交流インピーダンス測定により，高選択的・高感度な微生物検出技術の開発を行った．

### ２．実験

Fe(III)イオン捕捉部位の構造が異なる 4 つの人工シデロフォア，およびそれらの Fe(III) -人工シデロフォア錯体を合成した．続いて，合成された各錯体を基板上に修飾した．各錯体の基板への修飾は FT-IR RAS，および CV 測定により確認した．各基板を種々の微生物の培養液に 24 時間浸漬し，表面を洗浄後に SEM 測定により基板上に固定化された微生物を観測した．また交流インピーダンス測定による酸化還元プローブ（$[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$）の基板との電子移動の抵抗値から，基板表面上に固定化された微生物量を定量化した．

### ３．結果および考察

Fe(III)-人工シデロフォア錯体が修飾された基板の CV 測定から，基板上に各錯体は約 6.0 x $10^{-11}$ mol $cm^{-2}$ 程度表面に固定化していることが判明した．得られた修飾基板の微生物固定化能力を種々の微生物に対して検討したところ，基板に修飾された人工シデロフォアの構造の違いにより選択的に微生物が固定化された．これは各微生物が有するレセプターが認識可能な人工シデロフォアの構造に違いがあるため，認識可能な人工シデロフォアが修飾された基板には微生物がよく固定化されたためである．

各基板上に固定化された微生物は交流インピーダンス法により定量することが可能である．図 1 は大腸菌が固定化されやすい構造を有する Fe(III)-人工シデロフォア錯体が修飾された基板を用いた場合の交流インピーダンス測定の結果である．大腸菌の濃度によって酸化還元プローブの電子移動反応の抵抗成分が直線的に変化し，定量的に大腸菌を検出可能であることを示している．

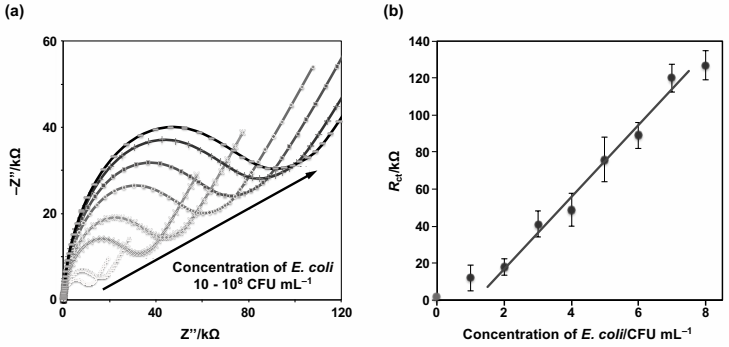



Fig. 1　AC impedance results of the adsorption of *E. coli* onto the catecholate-type Fe(III) artificial siderophore complex-modified Au substrate (**[FeL$_{C3}$]/Au**). (a) The Nyquist plot of **[FeL$_{C3}$]/Au** dipped into the broths of *E.coli* with various concentration (10 ~$10^8$ CFU $mL^{-1}$). (b) The relation between the concentration of *E. coli* and $R_{ct}$ of the redox probe.

(1) T. Inomata, H. Eguchi, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, *Langmuir*, **28**, 1611 (2012).; T. Inomata, H. Tanabashi, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, *Dalton Trans.*, **42**, 16043 (2013).; T. Inomata, T. Murase, H. Ido, T. Ozawa, H. Masuda, *Chem. Lett.*, **43**, 1146 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

# セッション14（一般講演）

2020年3月19日(木) 14:00 ～ 15:00 C1会場(センサ) (5221)

主催：化学センサ研究会

## [3J10(一般講演)] 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細菌の菌種判別のロバストネスの向上

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

14:00 ～ 14:15

## [3J11(一般講演)] 農薬グリホサートに対するデュアルリードアウトセンサの創製

浅野 康一郎[1]、佐々木 由比[1]、南木 創[1]、○南 豪[1] （1. 東京大学）

14:15 ～ 14:30

## [3J12(一般講演)] 肝機能バイオマーカー測定用電気化学発光センサ

○牧 俊之介[1]、荒木 晃子[1]、斎藤 真人[1]、民谷 栄一[1] （1. 大阪大学大学院）

14:30 ～ 14:45

## [3J13(一般講演)] 核酸試料並列分析のためのハイブリッド形成誘引-電気化学信号変調センサアレイ

○青木 寛[1]、鳥村 政基[1]、中里 哲也[1] （1. 産業技術総合研究所）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3J10

## 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細菌の菌種判別のロバストネスの向上

○前田義昌[1]，田中雄介[1]，纐纈宏也[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]）

Improvement of robustness of bacterial discrimination based on colony fingerprinting using a line imaging sensor
Yoshiaki Maeda,[1] Yusuke Tanaka,[1] Hiroya Kohketsu,[1] Tae-kyu Lim,[2] Manabu Harada,[2] Tomoko Yoshino,[1] Tadashi Matsunaga[1] and Tsuyoshi Tanaka[1] (Tokyo Univ. of Agric. & Technol.,[1] Malcom Co., Ltd.[2])

### １．目的

混入微生物の迅速な菌種判別は、飲食品や医薬品などの製造管理において重要な技術である。従来は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により混入微生物の菌種判別が行われてきた。しかし、これらの従来法の問題点として、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などが挙げられ、迅速かつ簡便な新たな菌種判別法の開発が求められている。そこで当研究室では、微生物コロニーの光学パターン画像（コロニーフィンガープリント：CFP）に基づき菌種判別を行うコロニーフィンガープリンティング法を開発してきた[1]。本手法は、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 CFP 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、同一菌種のコロニーを撮像しても、極端に小さい CFP が存在するなど、CFP の均一性に課題があり、正確な菌種判別を行う上での障害となり得ると考えられた。そこで本研究では、コロニー形成条件を検討し、CFP の均一性を向上させることを目的とした。これにより、菌種判別のロバストネスを向上できると期待される。

### ２．実験

3 種の細菌（*Escherichia coli*、*Salmonella enterica*、*Pseudomonas aeruginosa*）のグリセロールストックを L 字型試験管内の標準培地（5 ml）に播種し、37°C で約 24 時間、振盪培養した。標準培地を用いて、得られた菌体培養液を 100 cells/ml に希釈し、標準寒天培地（13.2 ml）を含むシャーレ（直径: 9.2 cm）上に 500 µl 播種し、30 分間風乾させた後に 37°C で一晩培養した。得られたコロニーを滅菌した爪楊枝で刺し、L 字型試験管内の標準培地（5 ml）に播種し、上記と同様に L 字型試験管内の標準培地で培養した。その後、得られた菌体培養液を 200 µl 採取し、再度、L 字型試験管内の標準培地（5 ml）に播種し、上記と同様に L 字型試験管内の標準培地で培養した。標準培地を用いて、定常期に達した培養液を 100 cells/ml に希釈し、上記と同様に標準寒天培地に播種し、ラインイメージングセンサと温度調節可能なインキュベーターを搭載した装置内において培養と CFP の経時的な撮像を行った。数値計算言語 MATLAB を用い、面積が 0.25 $mm^2$ に最も近いコロニーフィンガープリントから、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。その後、ランダムフォレストによる判別分析を行った。

### ３．結果および考察

*E. coli* を播種した 5 枚の培養シャーレを撮像し、得られたコロニーの経時的なサイズ推移を解析した。その結果、従来までのコロニー形成条件を用いた際には観察された、著しくサイズの小さいコロニーは観察されなかった。これは、播種密度を低減したことにより、培地中の栄養源について競合関係にある近接するコロニー数が減少したためであると考えられた。同一シャーレ内の異なる領域、および異なるシャーレ間に生じるコロニーのサイズのばらつきを評価した結果、いずれの区画に生じたコロニーであっても、ほぼ同一のサイズ推移を示した。このことから、改良したコロニー形成プロトコールにより再現性の高い CFP を取得できると期待された。そこで、改良したプロトコールに基づき、*E. coli*、*S. enterica*、*P. aeruginos*a のコロニーを形成させ、CFP を取得した。それぞれの菌種から 15 個の CFP をランダムに選出し、13 種類の画像特徴量を算出した。算出した画像特徴量に基づき、ランダムフォレスト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% (45/45) 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、*E. coli*、*S. enterica*、*P. aeruginos*a の判別を正確に行えることが示めされた。

(1) Y. Maeda, Y. Sugiyama, A. Kogiso, T. K. Lim, M. Harada, T. Yoshino, T. Matsunaga, T. Tanaka, *Sensors* **18**, 9 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3J11

## 農薬グリホサートに対するデュアルリードアウトセンサの創製

浅野康一郎，佐々木由比，南木　創，○南　豪（東大生研）

Dual Readout Sensor for Herbicide Glyphosate
Koichiro Asano, Yui Sasaki, Tsukuru Minamiki, and Tsuyoshi Minami (Univ. of Tokyo)

### 1．目的

同一の化合物に対する複数の検出手法の確立は，化学センサの実用性拡張という観点から意義深い。また，検出手法間での比較検討を行うことにより，迅速かつ簡便，高感度な化学センサの構築において多角的な知見を与えることができる。本研究では，アルキル鎖長の異なるカルボキシ基を側鎖に導入したポリチオフェン誘導体 (**1**，**2**) (Fig. 1) と $Cu^{2+}$の複合体を用いて，欧米諸国で規制が拡大しつつある農薬グリホサート (GlyP) の光学ケモセンサアレイ (Fig. 2a) 及び電解質ゲート有機トランジスタ (EG-OFET) 型化学センサ (Fig. 3a) による検出を行った。

### 2．実験

**1** ないし **2** と $Cu^{2+}$を複合化させ，次いで GlyP を添加し，添加前後における蛍光強度あるいは EG-OFET 特性変化を追跡した。光学センサアレイでは，マイクロアレイチップの作製を行い，線形判別分析 (LDA) 及びサポートベクターマシン (SVM) により GlyP の定量的解析を行った。

### 3．結果および考察

**光学ケモセンサアレイによる GlyP 検出:** **1** ないし **2** と $Cu^{2+}$の複合体は蛍光を示さないが，当該複合体に GlyP を添加すると，蛍光の増大が観測された。これは GlyP と $Cu^{2+}$が錯形成し，ポリチオフェンから $Cu^{2+}$が解離したことに起因すると推察される (Fig. 2a)。当該ケモセンサは，低分子系ケモセンサ [1] よりも高感度を示すことがわかり，さらに，光学ケモセンサアレイによる GlyP の定量検出を試みた結果，良好な精度 (RMSEP = 0.72) で分析することができた (Fig. 2b)。この結果は，パターン認識を用いることで，未知試料であっても容易に GlyP 検出が可能であることを示唆するものである。

**EG-OFET による GlyP 検出:** 上述した競争的な配位結合は，EG-OFET による GlyP 検出にも利用できる (Fig. 3a)。電解質 (即ち水溶液) に GlyP を加えることで，OFET 特性に変化が見られた。LOD 値は 0.26 ppm と推定され，この検出感度は飲料水中の GlyP 検出に充分なものであった。さらに選択性評価を行った結果，測定環境において共存が想定される他のアニオン種に対する応答は低いものの，GlyP に最も高い応答を示した (Fig. 3b)。 即ち，当該化学センサは GlyP に対して高選択性を有していることが明らかとなった。

以上より，GlyP のデュアルリードアウトに成功し，特に EG-OFET による検出感度は飲料水などの実サンプルに適用可能であることが示唆された。今後は，本研究で得た知見を活かし，医療・環境分野において重要な他の化学種の検出にも適用していく。

(1) T. Minami et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11396 (2014).

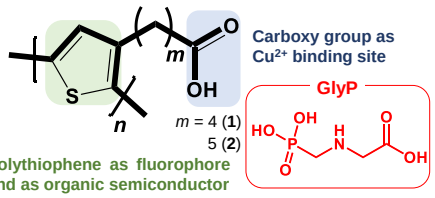



Fig. 1. Chemical structure of polythiophene derivatives and GlyP.

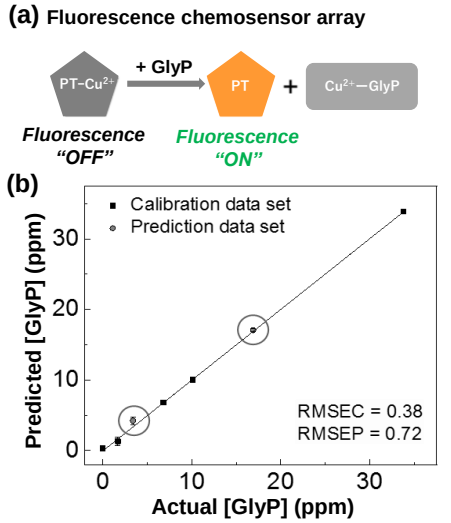



Fig. 2. (a) Mechanism of fluorimetric GlyP detection. (b) Quantitative prediction of GlyP by fluorescence chemosensor array.

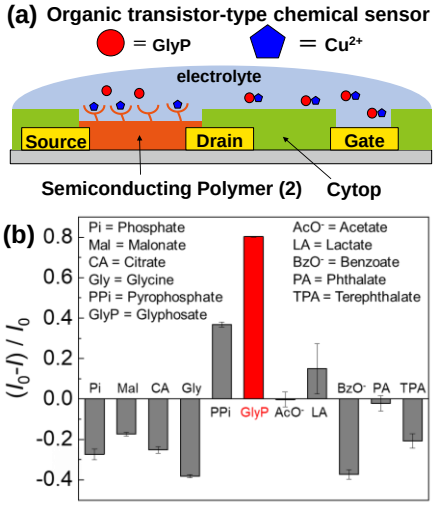



Fig. 3. (a) Schematic illustration of OFET for GlyP detection. (b) Selectivity of the OFET-based sensor for anions.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J12

# 肝機能バイオマーカー測定用電気化学発光センサ

○牧　俊之介[1]，荒木　晃子[1]，斎藤　真人[1,2]，民谷　栄一[1,2]（大阪大学[1]、産総研・先端フォトバイオ[2]）

Electrochemiluminescent Sensor for Liver Bio Marker

Shunnosuke Maki,[1] Akiko Araki,[1] Masato Saito[1,2] and Eiichi Tamiya[1,2] (Osaka Univ.,[1]AIST PhotoBIO-OIL[2])

## １．目的

アスパラギン酸アミノ基転移酵素（AST）は肝臓に多く存在する酵素である。この肝機能マーカーは肝臓だけでなく血中や唾液中にも分泌することが知られており、血中 AST は肝機能マーカーとして病気診断の現場で広く利用されている。血中 AST 測定の従来法の多くは実験系が大掛かりである。[1]一方で唾液は非侵襲的に採取できるため、実験系が簡便かつ高感度で迅速な測定方法として用いられている電気化学発光測定法（Electrochemiluminescence,ECL）[2]を組み合わせて AST 酵素活性を測定する手法が確立されれば病気診断ツールの開発に向けて有用である。そこで、本研究では、AST の酵素活性を、ECL 法を利用して測定することで Point-of-Care-Testing(POCT)を目指した高感度迅速バイオマーカー測定センサ系の開発についての結果を報告する。

## ２．実験

水溶性感光性樹脂 BIOSURFINE®-AWP(Azide-unit pendant Water-soluble Photopolymer、TOYO GOSEI)と L-グルタミン酸オキシダーゼ(L-Glutamate Oxidase,LGOX)を、印刷電極の作用極表面に LGOX 10 mU 固定化できるよう混合し 2 µL 滴下し、10 分間乾燥させた後、LED 照射により AWP を硬化させ酵素固定化を行った。初めに L-グルタミン酸を 0,0.1,1.0,10 µM の濃度で振り、0.2 mM ルミノールと一対一の割合で混合し、電気化学発光測定を行い、グルタミン酸濃度と ECL 発光強度の検量線を作成した。次にグルタミン酸濃度測定を行うための pH の最適化を反応液の pH を 8,9,10,11 の範囲で変えて行った。AST を 50、31、19 U/L になるよう D-PBS に加え、基質 L-アスパラギン酸と 2-オキソグルタル酸がそれぞれ測定時の終濃度 700 µM、70 µM になるよう AST と混合し 37℃で加温し反応させる。反応開始から 15、35、60 分後の反応液を 0.2 mM のルミノールと一対一の割合で混合し、20 µL を印刷電極作用極に滴下し Linear Sweep Voltammetry(LSV)法で 0 - 1000 mV の電圧を scan rate 50 mV/sec で加えて ECL 測定を行った。健常者の唾液と等しい濃度のタンパク質ムチンを反応液に加え用意した人工唾液の場合についても同様の AST 活性測定を行った。

## ３．結果および考察

ECL 法により測定した人工唾液中 AST 活性測定の結果を Fig.1 に示す。(a)は基質オキソグルタル酸、アスパラギン酸を肝機能バイオマーカーAST 50,31,19 U/L とそれぞれ 37℃で加温し反応させてから 15,35,60 分後 ECL により測定した ECL 発光強度の時間変化を並べた結果である。加温後、短時間で酵素活性測定を行うことが可能であることを示すための結果として(b)には 15 分後の各 AST 活性の発光強度のヒストグラムを示す。AST 酵素反応を開始後、15 分で各 AST 活性の発光強度の差を ECL 法により検出することができたことから人工唾液中の AST 活性測定は POCT を目指して迅速に行うことが可能となった。このことから唾液中に含まれる肝機能バイオマーカーの酵素活性測定に ECL 法は有効な方法だということが示唆される。

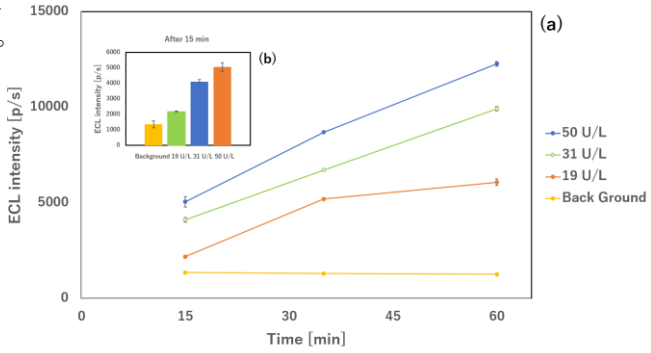



Fig.1 (a) ECL of AST 50,31,19 after 15,35,60 min
(b) Histogram of ECL after 15 min

(1) Xing-Jiu Huang, et al. Sensors 2006, 6, 756-782
(2) Mark M. Richter, Chem. Rev. ,104, 3003−3036 (2004)
(3) Swati Kejriwal, et al. Journal of Clinical and Diagnostic Research. 2014 Oct, Vol-8(10): ZC56-ZC6056 56

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3J13

## 核酸試料並列分析のためのハイブリッド形成誘引-電気化学信号変調センサアレイ

○青木　寛，鳥村政基，中里哲也（産総研）

Sensor Arrays for Parallel Analysis of Oligonucleotide Samples
Based on Hybridization-Amenable Electrochemical Signal Transduction

Hiroshi Aoki, Masaki Torimura, and Tetsuya Nakazato
(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

### １．目的

化学物質毒性や疾病などのバイオマーカー核酸配列の，環境評価や臨床診断の現場でのその場分析が近年望まれている．我々は，測定対象核酸との配列選択的なハイブリッド形成による電気化学信号変調を利用した核酸検出原理に基づき，環境評価やヘルスケア管理の分野で重要なバイオマーカー核酸試料の非標識・複数同時分析を簡便に可能とするセンサアレイを開発した．

### ２．実験

本研究では，ガラス基板上に Au/Cr スパッタ薄膜形成し，光リソグラフィ法により 384 チャンネル電極アレイを作製したセンサアレイチップを使用した．センサアレイチップは使用直前にプラズマ処理を行い，電極表面の活性化とクリーニングとを行った．また，複数の異なる試料に含まれる核酸配列の同時検出を行うため，複数試料溶液を互いに隔離するセパレータを作製した．疎水性フィルムをカッティングプロッタにて加工してセパレータとし，センサアレイチップ表面に貼り付けた．センサアレイチップに貼り付けたセパレータにより，4×4 センサアレイからなるブロックを 8 ブロック分設定した（Fig. 1A）．この状態で，各アレイにおける核酸プローブ溶液の固定化反応や核酸試料の搭載によるハイブリッド形成反応などを行った．核酸検出法は，過去に演者らが開発したペプチド核酸（PNA）プローブに基づき，ハイブリッド形成により配列選択的にセンサ表面上に蓄積した核酸由来の負電荷を，電気化学活性マーカー$[Fe(CN)_6]^{4-}$の酸化還元反応の変調により検出することで，非標識的に核酸を検出する手法を用いた．使用した核酸試料は，女性ホルモン様化合物曝露にて発現亢進する遺伝子配列および肺がんバイオマーカーマイクロ RNA 配列を有するオリゴ核酸を用いた．

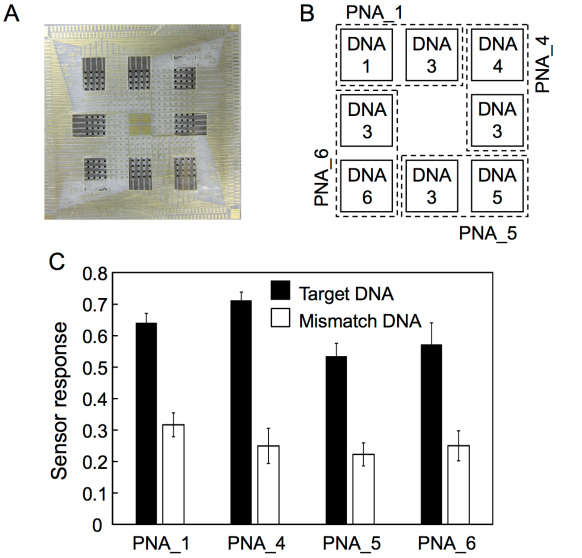



Fig. 1. A fabricated sensor array chip (A) and its layout of sensors and samples (B). Results of sensor responses (C)

### ３．結果および考察

4×4 センサアレイブロックを 2 ブロックずつ 4 種類の核酸プローブにて計 8 ブロック修飾し，2 ブロックのうち 1 ブロックをプローブ対して相補的配列を有する核酸試料溶液，もう 1 ブロックを非相補配列を有する核酸試料溶液に浸漬し，8 ブロックの同時核酸検出分析を実施した（Fig. 1B）．本センサアレイは，濃い濃度（100 μM）の核酸試料溶液にも関わらず，相補試料では大きなセンサ応答が観測された一方で，非相補試料ではほとんど応答が観測されず，両者をはっきりと識別することができた（Fig. 1C）．

次に濃度依存性について確認した．8 ブロックを 1 種類の核酸プローブにて修飾し，0 M から 100 μM までの 10 倍の濃度希釈系列にて調製した 8 種類の核酸試料を浸漬して同様に同時分析したところ，本センサアレイは，$7.33\times10^{-8}$ M の検出下限を有することを確認した．これは金ディスク電極を用いた同様の核酸検出法による我々の過去の文献値（検出下限 $7.50\times10^{-11}$ M）と比較して 1000 倍ほど高い値であった．これは，電極表面の疎水性フィルムのセンサアレイチップ表面への粘着性能や溶液保持性能，センサアレイクリーニング条件における最適化の必要性を示している。しかしながら一方で，我々は複数のバイオマーカー核酸試料を同時分析可能なセンサアレイチップを簡便に作製し使用できることを示すことができたと考えた．

(1) H. Aoki, M. Torimura, and T. Nakazato, *Biosens. Bioelectron.* **136**, 76 (2019). doi.org/10.1016/j.bios.2019.04.047

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

# 【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

## セッション5（一般講演）

2020年3月19日(木) 09:00 ～ 10:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[3K01(一般講演)] 高温 MAS-NMRによるフッ化物イオン伝導体の研究

○村上 美和[1]、嶺重 温[2] （1. 京都大学、2. 兵庫県立大学）

09:00 ～ 09:15

[3K02(一般講演)] 中性子回折による新規$(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$準安定固溶体の室温構造解析

○高井 茂臣[1]、中石 隼人[1]、太田 紘一[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[2] （1. 京都大学大学院、2. 京都大学）

09:15 ～ 09:30

[3K03(一般講演)] Ion dynamics of fluoride ion conducting solid electrolytes using NMR

○DORAI ARUNKUMAR[1]、HELLAR NITHYA[1]、河村 純一[2] （1. 東北大学 多元物質科学研究所、2. 東北大学 URAセンター）

09:30 ～ 09:45

[3K04(一般講演)] Tiドープ $NaTaO_3$のイオン伝導特性

○陳 希木[1]、畑田 直行[1]、豊浦 和明[1]、宇田 哲也[1] （1. 京都大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3K01

## 高温 MAS-NMR によるフッ化物イオン伝導体の研究

○村上美和[1]，嶺重温[2]（京都大[1]，兵庫県立大[2]）

High Temperature MAS NMR Study of Fluoride Ion Conductors
Miwa Murakami [1] and Atsushi Mineshige[2] (Kyoto Univ.,[1] Univ. of Hyogo[2])

### １．目的

これまでに，常磁性種を含むタイソナイト型フッ化物である $CeF_3$ の固体 NMR 解析として，高速 MAS・低磁場・試料温度を組合せて適用し，不対電子－$^{19}$F 核間の双極子相互作用や化学シフトの異方性を取り入れた線形シミュレーションで詳細に解析することにより，$CeF_3$ も $LaF_3$ 同様に F1(12*g*)，F2(4*d*)，F3(2*a*)の 3 種類のフッ素サイトのうち，F1 と F3 が交換すると考えられるが，交換が起こる温度が $CeF_3$ の方が低いことを報告した[1]．NMR はイオン伝導体のダイナミクス研究に有効な手法であるが，高分解能固体 NMR 測定に必須な MAS の速度や測定可能な温度範囲には制限がある．本研究では，タイソナイト型フッ化物である $CeF_3$ や $CeF_3$ に二価の金属を添加した試料を対象に，磁場強度／試料回転速度／測定温度の種々の組合せを適用してフッ素の運動を評価した．

### ２．実験

試料は原料をボールミリングにより粉砕・混合後，1000℃で焼成して作製した．NMR 測定は JEOL 社製 ECA600（14 T; $^{19}$F の共鳴周波数は 564.6 MHz）と OpenCore NMR（7 T および 4.9 T; $^{19}$F の共鳴周波数は 282.8 MHz, 188.4 MHz）を用いて行った．

### ３．結果および考察

図 1 に 80~200℃の温度範囲，試料回転 15 kHz で Hahn Echo 法を用いて測定した $CeF_3$ と Ba 添加試料（$Ce_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$）の $^{19}$F NMR スペクトルを示す．高温では試料回転を上げられないことから，分解能が不十分であるが，80℃で比較すると、Ba 添加試料の線形は，$CeF_3$ よりブロードである．この原因としては，Ba 添加による局所構造の分布が考えられるが，Hahn Echo 法と Single Pulse 法で線形が異なる（not shown）ことから，フッ化物イオンの運動性の違いの寄与もあると考えている．さらに，Ba 添加試料では，温度上昇に伴う線幅の減少，いわゆる運動による先鋭化が観測され，120℃と 160℃の間で線形に急峻な先鋭化が見られた．この結果から，数％の二価金属の添加によりフッ化物イオンの運動の相関時間を 200℃以下で NMR 線幅の逆数以下～50 μs 以下に促進出来ることが分かった．発表では他の二価の金属の添加効果についても紹介し，イオン伝導度との関係も議論する予定．

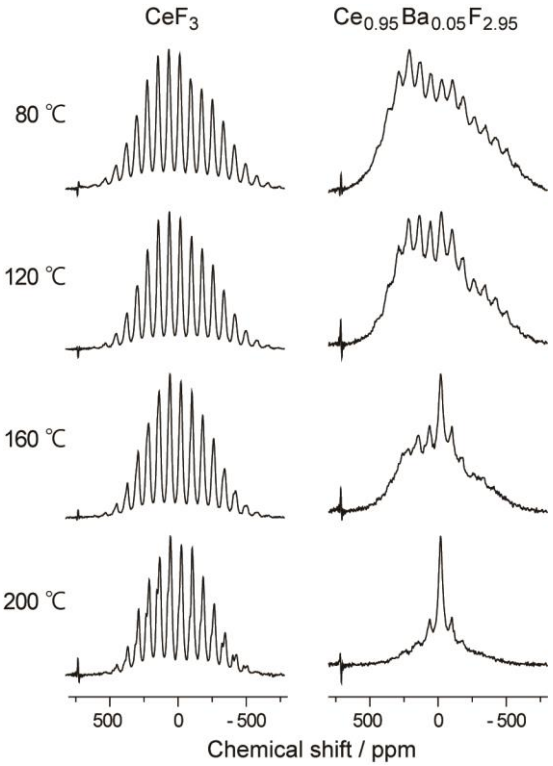



Fig.1 $^{19}$F MAS spectra at 4.7 T under $\omega_{MAS}$ = 15 kHz.

(1) 村上美和., 電気化学会第 86 回大会要旨集 3H23(2019).

謝辞：本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)，革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発事業(RISING2)の下で実施された．4.7 T の磁場の利用は、京都大学理学部竹腰先生にご協力いただきました．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K02

## 中性子回折による新規$(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$準安定固溶体の室温構造解析

○高井茂臣[1]，中石隼人[1]，太田紘一[1]，薮塚武史[1]，八尾 健[2]（京大院エネ科[1]，京大[2]）

Room Temperature Structure Analysis of the New $(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$ Metastable Solid Solutions by Neutron Diffraction

Shigeomi Takai,[1] Hayato Nakaishi,[1] Koichi Ota,[1] Takeshi Yabutsuka,[1] and Takeshi Yao[2]
(Graduate School of Energ. Sci., Kyoto Univ.,[1] Kyoto Univ.[2])

### １．目的

$\alpha$-$Fe_2O_3$ および $\alpha$-$Al_2O_3$ はいずれもコランダム型構造を示すものの，格子定数の違いから固溶範囲は極めて狭く，ほとんどの領域で $\alpha$-$Fe_2O_3$ と $\alpha$-$Al_2O_3$ の混合相として存在する．近年我々のグループでは，$\gamma$- $Fe_2O_3$ と $\gamma$-$Al_2O_3$ を出発物質として，高速の遊星型ボールミルを用いたメカニカルアロイング法により，$Fe_2O_3$- $Al_2O_3$ 系固溶体を全率で合成できることを見いだした[1]．得られた試料は X 線回折実験より初期組成比に応じた格子定数をもつコランダム型の単一相を示した．また XAFS から求めた動径分布と TEM 観測から，Fe と Al は原子レベルで均一に分布していることも明らかになった．

固溶体の合成はもともとリチウムイオン電池負極材料への応用を目指した研究であったが，この固溶体の形成によって磁性をもつ $Fe^{3+}$がコランダム型構造中で非磁性の $Al^{3+}$による連続的な希釈を実現できることとなった．室温で Mössbauer スペクトルを測定したところ，$Fe_2O_3$ に $Al_2O_3$ を加えるに従って，6 重線の弱強磁性的な挙動から 2 重線の常時性的な挙動に変化し，$x = 0.5$ ではほぼ常磁性的になることがわかった[2]．したがって，スピン相互作用が Al の置換によって希釈できたと考えられた．一方，構造についてみると格子定数は X 線回折で求めているものの，X 線回折では酸化物イオンの情報は相対的に決定しにくい．さらに中性子回折を用いれば酸化物イオンの情報が得られるばかりでなく，磁気散乱による磁気的な構造についての情報も明らかにすることができる．

本研究では，$(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$ の組成式で $x = 0$ から $x = 0.5$ に至る組成領域で中性子回折実験を行い，結晶構造と磁気構造の組成依存性を調べた．

### ２．実験

$(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$ 試料は $\gamma$- $Fe_2O_3$ (Aldrich)および $\gamma$- $Al_2O_3$ (Strem Chem., 97%) 約 0.5 g を化学量論比に窒化ケイ素製ポット(20 ml)に入れ，遊星型ボールミル (Fritsch PL-7) を用いて 800 rpm で 240 min ミリングを行った．組成は $x = 0$, 0.2, 0.4 および 0.5 を選んだ．得られた試料の結晶相は粉末 X 線回折で確認した．試料はバナジウムホルダに入れ，J-PARC の SPICA 回折計を用いて室温でパルス中性子回折実験を行った．BS バンクおよび QA バンクで得られた回折データをもとに，Rietveld 法 (Z-Rietveld) で磁気構造も含めて構造解析を行った．

### ３．結果および考察

Fig. 1 に$(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$, $x = 0.5$ の試料について，QA バンクで得られた中性子回折パターンを示す．原子散乱および磁気散乱によるピークの他にミリングポットから混入したと思われる少量の $Si_3N_4$ のピークが観測され，これらの相を仮定して回折パターンはよくフィットできた．得られた格子定数は $a = 4.90803(4)$ Å, $c = 13.38398(17)$ Å と，X 線回折で得られた結果とよく一致した．また Rietveld 解析で求めた磁気モーメントは、Mössbauer スペクトルが 2 重線になった $x = 0.5$ でも値が残った．

詳細な解析結果とその組成依存性については発表で述べる予定である．

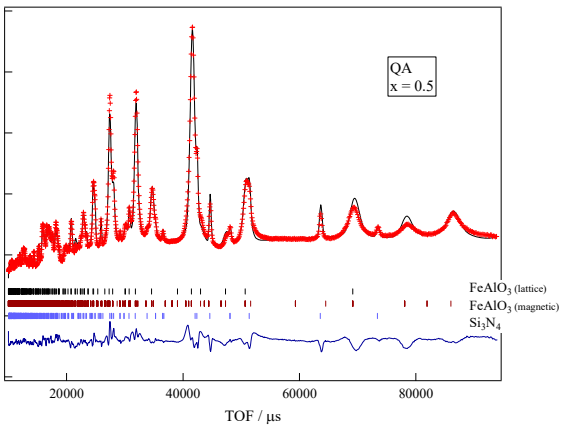



Fig. 1 Measured and fitted neutron diffraction pattern of $(Fe_{0.5}Al_{0.5})_2O_3$ collected at QA bank.

(1) S. Takai, E. Sawada, J. Harada, S. Park, M. Oda, S. Esaki, M. Nishijima, T. Yoshie, T. Yabutsuka, T. Yao, *Solid State Ionics*, **313** 1 (2017).
(2) 中石隼人，高井茂臣，薮塚武史，八尾健，北尾真司，瀬戸誠，電気化学会第 86 回大会 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K03

## Ion dynamics of fluoride ion conducting solid electrolytes using NMR

○ Arunkumar Dorai[1], Nithya Hellar[1], Junichi Kawamura[2]（東北大学 多元物質科学研究所[1]、東北大学 URA センター[2]）

Ion dynamics of fluoride ion conducting solid electrolytes using NMR
Arunkumar Dorai [1] Nithya Hellar,[1] and Junichi Kawamura[2] (IMRAM, Tohoku University,[1] URA Center, Tohoku University.[2])

### 1. Aim

Batteries based on fluoride ion conducting superionic conductors ($F^-$) have been reported to deliver higher energy density greater than the currently available battery systems when fabricated with suitable electrodes[1]. The operation mechanism of the battery is based on the shuttle of fluoride ion between the electrodes. Therefore it is prerequisite to use a fluoride ion conducting electrolyte with high diffusivity. Fluoride ion conducting solid electrolytes exhibits high ionic conductivity ($10^{-4}$~$10^{-3}$ $Scm^{-1}$ at ambient temperature) [2]. By using these as electrolytes all solid state fluoride ion batteries can be developed. The transport parameters of the electrolyte i.e., mobility and diffusion coefficient affect the performance of the battery during operation and it has to be studied/investigated in detail before the application. In the present work the ion dynamics and the $^{19}F$ diffusion coefficient in various fluoride ion conducting solid electrolytes has been studied using ac impedance and PFG-NMR spectroscopy.

### 2. Experimental

The temperature dependent ionic conductivity of the prepared fluoride ion conductors has been studied by complex impedance spectroscopic measurements, using Novocontrol alpha analyzer over the frequency range 1 Hz to 10 MHz. The ion dynamics has been studied using 19F NMR using JEOL ECA 300 NMR spectrometer operating at a frequency of 282.8 MHz. The diffusion mechanism and the diffusion coefficient of fluoride ion was studied using 19F relaxation time measurement and pulsed field gradient stimulated echo method (PGSTE).

### 3. Results and Discussion

The ionic conductivity of $RbSn_2F_5$ measured by ac impedance spectroscopy is found to be 1.60 x $10_{-4}$ $Scm^{-1}$ at 293 K. The activation energy calculated from the Arrhenius plot (Fig. 1 inset) was 0.58 and 0.27 eV below and above 373 K. Temperature dependent $^{19}F$ T1 relaxation time for $RbSn_2F_5$ is shown in fig. 1. Initially with increase in temperature the T1 decreases and increases at high temperatures giving rise to an asymmetric minimum at 413 K. The appearance of the T1 minimum is due to the motion of fluoride ions in $RbSn_2F_5$. We have used the Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) model to fit the relaxation time results and to identify the diffusion mechanism of fluoride ions.

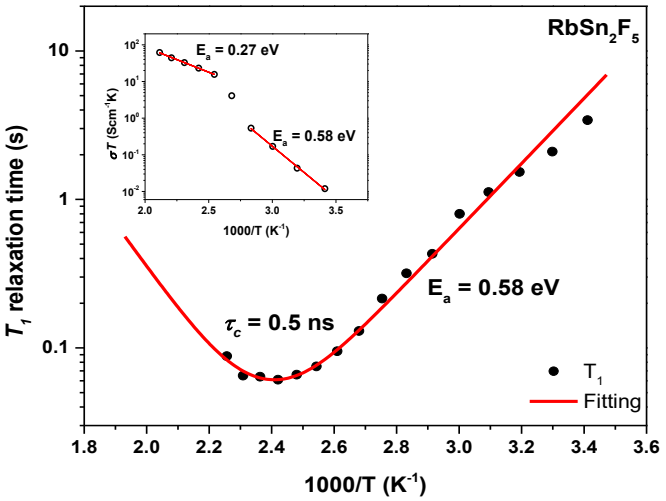



Fig. 1 Temperature dependent $T_1$ relaxation time (inset: Temp dependent ionic conductivity)

(1) M.Anji Reddy and M. Fitchner, J. Mater. Chem., 2011, 21, 17059
(2) L.N. Patro and K. Hariharan, Solid State Ionics 239 (2013) 41-49

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K04

# Ti ドープ $NaTaO_3$ のイオン伝導特性

○陳 希木[1]，畑田 直行[1]，豊浦 和明[1]，宇田 哲也[1]（京大院工[1]）

Ionic Conductivity of Ti-doped $NaTaO_3$

Ximu Chen,[1] Naoyuki Hatada,[1] Kazuaki Toyoura,[1] and Tetsuya Uda[1](Kyoto Univ.[1])

## １．目的

$BaZrO_3$ をはじめとする II-IV 型酸化物がプロトン伝導性で注目されている一方、I-V 型の $KTaO_3$ についてもプロトン伝導が確認されている[1-3]。また、水熱法で作製した 15 % Ti ドープ $NaNbO_3$ は 700 ºC で $2\times10^{-3}$ $Scm^{-1}$ のイオン伝導度を表す[4]。そのため、他の I-V 型酸化物の中にも優れたイオン伝導体があることが期待される。$NaTaO_3$ は光触媒として研究例があるが、その伝導特性について知見が少ない。本研究は Ti ドープ $NaTaO_3$ の伝導率や各電荷担体の輸率を測定し、伝導特性を明らかにすることを目的とした。

## ２．実験

固相反応法により Ta サイトへ Ti を 10 %ドープした $NaTaO_3$ 粉末を作製した。作製した粉末試料は一軸圧縮によりペレット成型して焼結した。二端子交流インピーダンス法(EIS)で電気伝導度を測定した。Na イオン伝導の存在を検証するために、Na イオンに対して不可逆と考えられる銀電極を用いて四端子直流分極法測定を行った。また、酸素濃淡起電力(EMF)測定により酸化物イオン輸率を測定した。試料の構造及び組成は X 線回折(XRD)や電子線マイクロアナライザー(EPMA)で評価した。比較のため、同様の手法でドーパントなしの $NaTaO_3$ についても調査した。

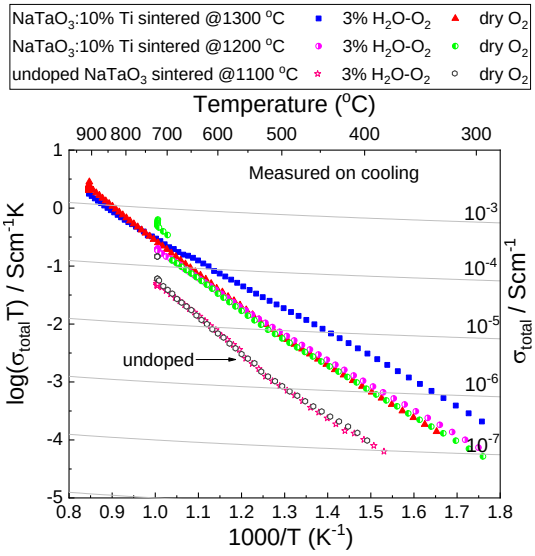



Fig.1. Total conductivity of undoped and 10%Ti-doped $NaTaO_3$.

## ３．結果及び考察

作製した試料の XRD パターンには第二相が見られず、斜方 $NaTaO_3$ (PDF:04-014-2389) 単相と同定された。1100 ºC で焼結した $NaTaO_3$ の粒径は 1 μm である一方、同じ温度で焼結した 10 % Ti ドープ $NaTaO_3$ の粒径は 100 nm と小さかった。Ti が $NaTaO_3$ の粒成長を抑制したことがわかる。Fig 1 に 1200 ºC、1300 ºC で焼結した 10 % Ti ドープ $NaTaO_3$ (緻密度: 1200 ºC　93 %, 1300 ºC　92 %)及び 1100 ºC で焼結した $NaTaO_3$(緻密度: 89 %)の伝導度測定結果を示す。350～700 ºC の温度域で $NaTaO_3$ の伝導度は Ti のドーピングで明らかに向上した。$NaTaO_3$ は乾燥酸素と湿潤酸素下での伝導度に差がなかった。一方、1300 ºC で焼結した Ti ドープ $NaTaO_3$ の場合、600 ºC 以下では乾燥酸素下よりも湿潤酸素下の方が高い伝導度を示した。Fig 2 が示すように、試料のインピーダンスは一定温度において水蒸気の有無に対して可逆に応答した。従って 10 % Ti ドープ $NaTaO_3$ はプロトン伝導性を持つ可能性がある。直流分極で測定した 1200 ºC で焼結した 10 % Ti ドープ $NaTaO_3$ の抵抗は同じ条件下での EIS による抵抗値と 1.6 %以内で一致した。即ち、Na イオン伝導はほぼ存在しないと考えられる。

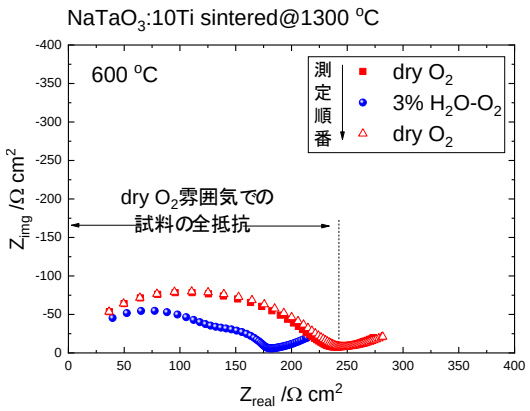



Fig.2. Nyquist plot of 10%Ti-doped $NaTaO_3$ sintered at 1300 ºC confirming hydration.

**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) W.K. Lee, et al., *Solid State Ion.* **18**, 989-993 (1986). (2) T. Scherban, et al., *Solid State Ion.,* **53**,1004-1008 (1992). (3) T.Scherban, et al. *Appl. Phy. A*, **55.4**, 324-331(1992). (4) G. Gouget, et al., *Chem. of Mater.*, ***31*(8)**, 2828-2841(2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

# セッション6（一般講演）

2020年3月19日(木) 10:00 ～ 11:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[3K05(一般講演)] $BaFeO_{3-\delta}$への3価イオン部分固溶による、無秩序酸素欠損配列を持つ導電性立方晶ペロブスカイト酸化物の合成ー置換サイトと配位数・イオン半径の相関

松本 裕之介[1]、岩渕 澪人[1]、清水 省吾[1]、北爪 将輝[1]、高橋 昌大[1]、大木葉 隆司[1]、○橋本 拓也[1] （1. 日本大学）

10:00 ～ 10:15

[3K06(一般講演)] Effects of different doping strategies on electrical conductivity of $Bi_4NbO_8Cl$ based Sillen-Aurivillius type compound

○Kluczny Maksymilian[1]、石原 達己[1,2] （1. 九州大学・統合新領域学府・オートモーティブサイエンス専攻、2. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）

10:15 ～ 10:30

[3K07(一般講演)] $Ca_{1-x}Cs_xWO_{4-x/2}$系酸化物イオン伝導体の中性子回折

陳 恒[1]、○高井 茂臣[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[2] （1. 京都大学大学院、2. 京都大学）

10:30 ～ 10:45

[3K08(一般講演)] 第三元素添加 $Sc_2O_3$安定化 $ZrO_2$の局所構造解析に基づく相安定性評価

○藤巻 慧大[1]、及川 格[1]、玉﨑 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）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3K05

## $BaFeO_{3-\delta}$ への 3 価イオン部分固溶による，無秩序酸素欠損配列を持つ導電性立方晶ペロブスカイト酸化物の合成—置換サイトと配位数・イオン半径の相関

松本 裕之介，岩渕 澪人，清水 省吾，北爪 将輝，高橋 昌大，大木葉 隆司，〇橋本 拓也（日大）

Preparation of electrical conducting cubic perovskite oxides with random arrangement of oxide ion vacancy by partial substitution of trivalent ion in $BaFeO_{3-\delta}$ – impact of coordination number and ionic radius on substitution site

Yunosuke Matsumoto, Reito Iwabuchi, Shogo Shimizu, Masaki Kitadume, Akihiro Takahashim Takashi Okiba and Takuya Hashimoto (Nihon Univ.)

### １．目的

酸素欠損が規則配列した $BaFeO_{2.5}$ の $Ba^{2+}$サイトを $La^{3+}$で置換した $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ は，酸素欠損配列が不規則化した立方晶ペロブスカイト構造をとり [1]，新たな酸化物イオン・ホール混合導電性材料として酸素透過膜や燃料電池等への応用が期待されている．さらなる高性能を持つ新物質の合成のためには，置換する 3 価カチオン($M^{3+}$)の種類・量の最適化および置換サイトを決定する因子の解明が必要である．これまでに $La^{3+}$以外の 3 価カチオンとして $Gd^{3+}$の Ba サイト部分置換 [2] または $Y^{3+}$，$Gd^{3+}$の Fe サイト部分置換による立方晶ペロブスカイト化が報告されている [3,4]．しかしながら系統的にカチオン種を変え，置換サイトおよび結晶構造を検討した例は我々の研究以外にない．前回の報告では $BaFeO_{2.5}$ の Ba サイトまたは Fe サイトに様々な $M^{3+}$の置換を試み，$M^{3+}$と $Ba^{2+}$, $Fe^{3+}$のイオン半径差によりと置換サイトに相関があることを明らかにした．本報では前回に加えて 3 価をとるランタノイドイオン全てについて置換可能性を調査した結果も用いて，置換サイトと $M^{3+}$と $O^{2-}$のイオン半径比との相関を検討した結果を報告する．

### ２．実験

試料作製法にはペチーニ法を用いた。化学量論比で秤量した原料粉を溶解後、各カチオン溶液をクエン酸溶液及びエチレングリコールと混合し約 450 °C に加熱して前駆体を得た。焼成は空気中 700 °C，24 h 仮焼成の後、空気中 1300 °C， 10 h で 2 回以上実施した。得られた試料について X 線回折測定で合成された相の評価を行った．また立方晶が得られたものについては格子定数を 220 ピークのブラッグ角より算出した．

### ３．結果および考察

Fig. 1 に合成したサンプルの結晶構造および相関係を示す．(a)は Ba サイト，(b)は Fe サイトへの置換を試みた結果である．横軸は置換量，縦軸は(a)は 12 配位 $M^{3+}$のイオン半径と $O^{2-}$のイオン半径比，(b)は 6 配位 $M^{3+}$のイオン半径と $O^{2-}$のイオン半径比である．12 配位 $M^{3+}$と $O^{2-}$のイオン半径比が 0.906 より大きければ $M^{3+}$は Ba サイトを置換，ペロブスカイト相を構成する．また比の値が 1.00 に近いほど，立方晶が得られる固溶領域が広い．剛体球モデルでは 12 配位カチオンとアニオンの比は 1.00 が安定であるが，本物質中では酸素欠損が存在するため、イオン半径比が多少小さくなっても $M^{3+}$が 12 配位サイトに固溶すると考えられる．また同モデルではイオン半径比が 0.414～0.732 で 6 配位が安定であるが，本領域を満たす $M^{3+}$で Fe サイトに置換が起こり立方晶単相が得られた．また単相領域は理想的な 6 配位位置のイオン半径比である 0.414 に近づくほど広くなっている．

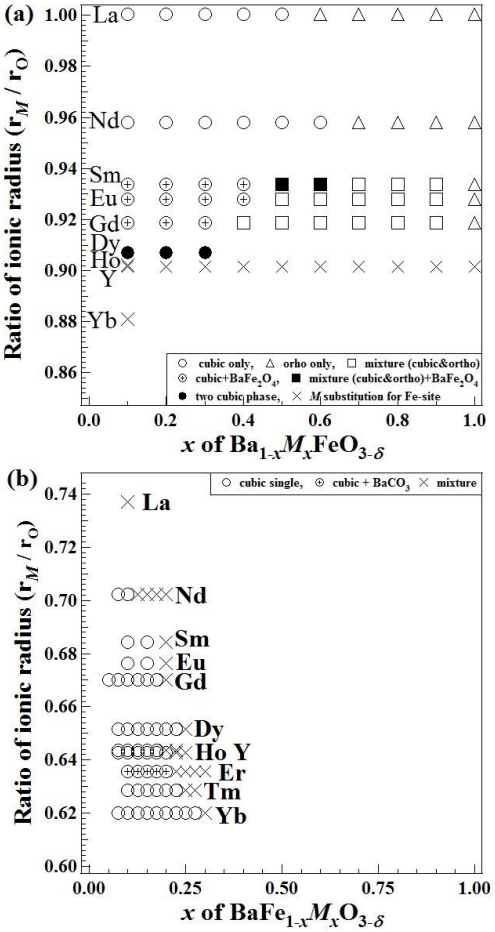



Fig. 1 Crystal structure and phase relationship of (a) $Ba_{1-x}M_xFeO_{3-\delta}$ and (b) $BaFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$.

(1) T. Okiba et al., *Solid State Ion.*, 320 (2018) 76. (2) Y. Wang et al., *J. Memb. Sci.*, 457 (2014) 182. (3) X.Liu et al., *J. Memb. Sci.*, 383 (2011) 235. (4) Y. Lu et al., *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 10454.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K06

## Effects of different doping strategies on electrical conductivity of $Bi_4NbO_8Cl$ based Sillén-Aurivillius type compound

○Maksymilian Kluczny[1], Tatsumi Ishihara[1,2] (Department of Automotive Science[1], International Institute for Carbon Neutral Energy Research[2], Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0935, Japan)

### 1. Introduction

Research on solid-oxide fuel cells (SOFC) and solid-oxide electrolytic cells (SOEC) has been a very attractive field of energy conversion, since efficient and clean energy conversion is strongly required from an environmental standpoint. However, because of stability and materials issues, decrease in operating temperature and further increase in performance are required for solid oxide fuel and electrolytic cells, and for that purpose, a fast oxide-ion conducting electrolyte is required for decreasing IR loss. Up till now, bismuth-based oxide electrolyte is a well-known fast oxide ion conductor, but due to its low stability against reduction, this family of oxide ion conductors were not applicable for SOFC and SOEC. However, recently, a new Bi-based oxyhalide, $Bi_4NbO_8Cl$ was reported as a stable photocatalyst. Due to its unique layered structure, high oxide-ion conductivity as well as stability was expected in this compound.

### 2. Experimental

The samples were prepared by a two-step solid state reaction method. First, an intermediate oxide compound, $Bi_{3-x}M_xNb_{1-y}M_yO_{7-\delta}$ was prepared. $Bi_2O_3$ and $Nb_2O_5$ with the desired amount of dopant were mixed in a mortar for 30 min and subsequently calcined for 5h at 1073K. The resulting particulate was mixed with BiOX (X = Cl, Br), with 5wt% excess of BiOX compared to stoichiometric ratio, grinded in a mortar for 30min and pressed into pellets, 2cm in diameter and around 0.3cm thickness, first by a handheld press and later in an isostatic press at 300MPa·cm$^{-2}$. Resulting pellets were enclosed in vacuumed silica tubes and finally sintered at 1073K for 20h. XRD (Source: Cu Kα), impedance spectrometry (Solartron 1287, Solartron 1255B) and 4-probe DC conductivity measurements were used to analyze the obtained samples.

### 3. Results and Discussion

XRD analysis shown in Figure 1. indicated that despite the change of dopants and their amount, a single-phase of $Bi_4NbO_8Cl$ is obtained, however, an increase in certain dopant amounts, shifts the orthogonal structure to a more tetragonal one which can be explained by the narrowing XRD peaks around $2\theta = 32°$

The 4-probe DC conductivity was used to measure the conductivity of doped $Bi_4NbO_8Cl$. Figure 2 shows the conductivity of doped and undoped $Bi_4NbO_8Cl$ as a function of temperature. Depending on the dopant, the conductivity varies significantly, and it was found that substitution of bismuth with strontium is the most effective way for increasing conductivity of $Bi_4NbO_8Cl$. Since almost no $P_{O2}$ dependency of conductivity was observed, Sillén-Aurivillius bismuth oxyhalides are a potential new family of oxide ion conductors.

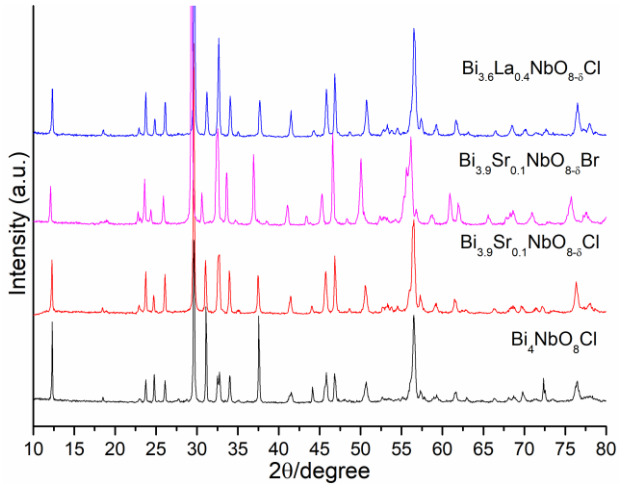



Fig 1. XRD Patterns of BNO-Cl based compounds

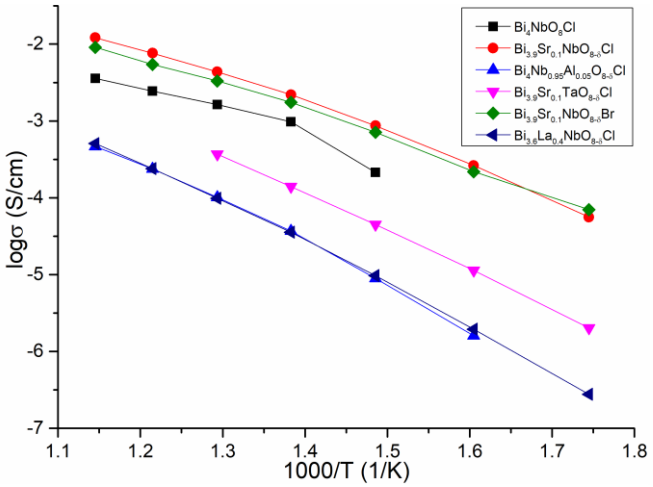



Fig 2. Temperature dependence of conductivity in BNO-Cl

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K07

## $Ca_{1-x}Cs_xWO_{4-x/2}$ 系酸化物イオン伝導体の中性子回折

陳恒 [1]，○高井茂臣 [1]，薮塚武史 [1]，八尾健 [2]（京大院エネ科 [1]，京大 [2]）

Neutron Diffraction Experiment of $Ca_{1-x}Cs_xWO_{4-x/2}$ oxide ion conductor
Heng Chen,[1] Shigeomi Takai,[1] Takeshi Yabutsuka,[1] and Takeshi Yao[2]
(Graduate School of Energ. Sci., Kyoto Univ.,[1] Kyoto Univ.[2])

### １．目的

灰重石型構造を示す $PbWO_4$ は，Pb の一部を $Pb_{1-x}La_xWO_{4+x/2}$ のように La で置換すると格子間酸化物を形成し，高温で高い酸化物イオン伝導性を示す [1]．Fig. 1 のように同じく灰重石型構造を示す $CaWO_4$ では Ca の一部を $Ca_{1-x}K_xWO_{4-x/2}$ のように K や Cs などで置換することにより，酸化物イオン空孔を形成して高温で酸化物イオン伝導性を示す [2]．これまで我々の研究グループでは $PbWO_4$ および $CaWO_4$ 系酸化物イオン伝導体について高温中性子回折実験を行い，Rietveld 解析および Maximum Entropy Method (MEM)により高温での結晶構造と導電パスについて調べてきた．このうち $CaWO_4$ 系については K 置換系についてのみ中性子回折実験を行っているものの，Cs で置換した系では詳細な構造や導電パスについては不明であった．そこで今回 $Ca_{1-x}Cs_xWO_{4-x/2}$ (x = 0.1)について高温中性子回折実験を行い詳細な構造を調べたので，これまでに解析を行った K 置換系の結果と比較して報告する．

### ２．実験

$Ca_{1-x}Cs_xWO_{4-x/2}$ (x = 0.1)試料は，$CaCO_3$，$Cs_2CO_3$ および $H_2WO_4$ を出発物質として通常の固相法で合成を行った．1 次および 2 次焼成温度はそれぞれ 900 ℃および 1000 ℃として，それぞれ 10 時間焼成した．得られた試料は粉末 X 線回折により結晶相の同定を行った．試料ペレットは，石英管を介してバナジウムホルダに入れ，J-PARC の SHRPD 回折計を用いてパルス中性子回折実験を行った．回折データは，室温，200 ℃，400 ℃，600 ℃および 800 ℃で収集した．Rietveld 解析には Z-Rietveld コードを，MEM には Z-MEM コードを用い，精密な結晶構造の決定と酸化物イオン伝導経路の推定を行った．

### ３．結果および考察

Fig. 2 に Rietveld 解析によって得られた格子定数の温度依存性を示す．Cs を添加した系の方がわずかに低い *c* 軸長を示したが，格子定数の温度に伴う膨張は 400 ℃以上で傾きがやや急になるなど基本的に同様の傾向を示した．一方 O-W-O のなす角は Fig. 3 のように 400℃以上で両者の系に違いが現れた．イオン伝導が活性化する 400℃以上で置換イオンの電気陰性度の差が現れた可能性がある．現在さらに構造の相異を調べており，発表では核密度分布の違いについても議論する予定である．

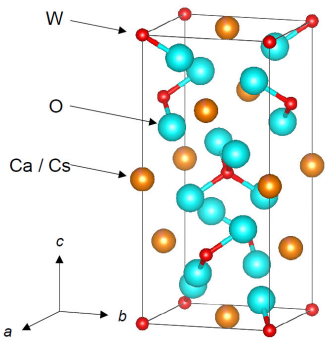



Fig. 1 Structure of Cs substituted $CaWO_4$.

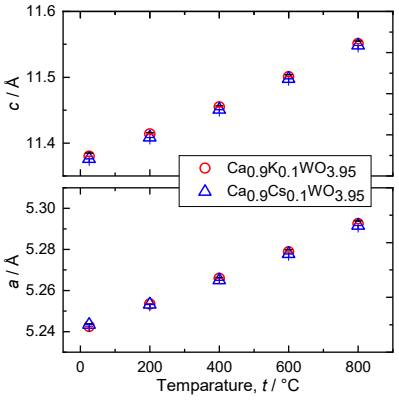



Fig. 2 Temperature dependence of lattice parameters for substituted $CaWO_4$s.

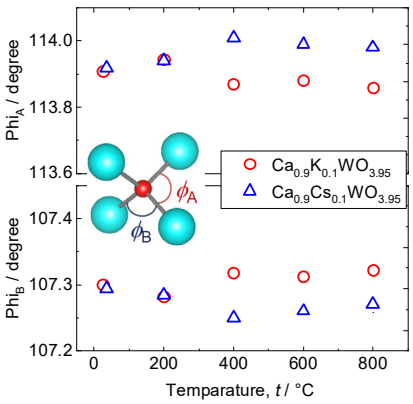



Fig. 3 Temperature dependence of lattice parameters for substituted $CaWO_4$s.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K08

## 第三元素添加 $Sc_2O_3$ 安定化 $ZrO_2$ の局所構造解析に基づく相安定性評価

○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）

Phase stability evaluation of third elements doped $Sc_2O_3$ stabilized $ZrO_2$ based on local sturcture analysis

Akihiro Fujimaki[1], Itaru Oikawa[1], Fuminori Tamazaki[2], Hiroshi Okamoto[2], Hitoshi Takamura[1]
(1.Tohoku Univ., 2.Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD)

### １．目的

Sc 安定化 $ZrO_2$(ScSZ)は既存の Y 安定化 $ZrO_2$(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低電気伝導度相である正方晶相や菱面体晶に相変化するためと考えられている [2)]。これに対し、Al や Y などの第三元素を添加することで電気伝導度の低下が緩和されることがわかっているが、その詳細なメカニズムについては未だ明らかにされていない [3,4)]。本研究では、$^{27}$Al NMR 分光法を用いて Al の局所構造が熱処理による電気伝導度の低下抑制に与える効果について調査した。

### ２．実験

第三元素添加 ScSZ 試料は $Sc_2O_3$ 添加量を 10 mol%とし、0.9 mol% $Al_2O_3$ 添加 10ScSZ(10SASZ)、0.3 mol% $Al_2O_3$, 1.0 mol% $Y_2O_3$ 添加 10ScSZ（10Sc1YSZAl）が作製された。試料は焼結後の粉砕容易化のため、テープキャスト法によって薄膜化され、1400℃で 3 時間焼成された。Al 周囲の局所構造解析は $^{27}$Al magic angle spinning(MAS) NMR 分光法によって評価された。化学シフトはすべて標準物質 $AlCl_3$ 水溶液のピーク位置を 0 ppm とした。NMR スペクトルのピーク分離には DFT 計算が用いられた。2×2×2 の立方晶蛍石型構造 $ZrO_2$ スーパーセル中の Zr サイトを Sc, Al, Y で置換し、電気的中性条件に合致するよう酸素空孔を導入した。この構造について Quantum Espresso にて構造最適化計算を行い、Wien2k によって化学シフト、四極子結合定数、非対称性パラメータが導出された。

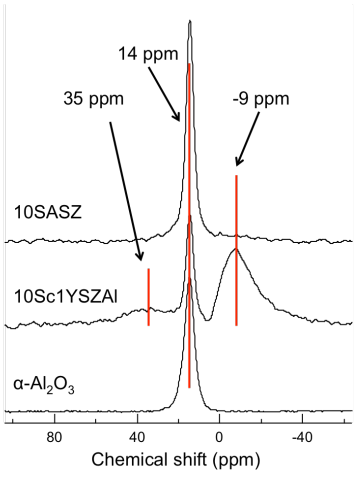



Fig. 1 $^{27}$Al MAS NMR spectra of 10SASZ and 10Sc1YSZAl

### ３．結果および考察

測定された $^{27}$Al MAS NMR スペクトルを Fig. 1 に示す。10SASZ および 10Sc1YSZAl の両試料で α-$Al_2O_3$ 中の Al-O6 配位に起因するピーク(14 ppm)が観測された。また、どちらの試料でも-9 ppm 付近に Al 局所環境が不明なピークが観測された。10Sc1YSZAl ではこれらのピークに加えて 35 ppm 付近にもピークが観測された。DFT 計算にて Al の初期配位数を 8 配位または 7 配位で設定すると、構造最適化後は Al-O4 配位構造をとることがわかった。また、初期配位数を 6 配位にした場合では構造最適化後も 6 配位を保つことがわかった。Fig. 2 にこれらの Al 配位構造の NMR スペクトルを示す。実験で得られたピーク位置と類似していたことから、Al は ScSZ 中で微量に固溶し、固溶限を超えた分が α-$Al_2O_3$ として存在していたと考えられる。長時間熱処理後の立方晶安定化にはこれらの Al 局所構造が影響を与えている可能性が示唆された。

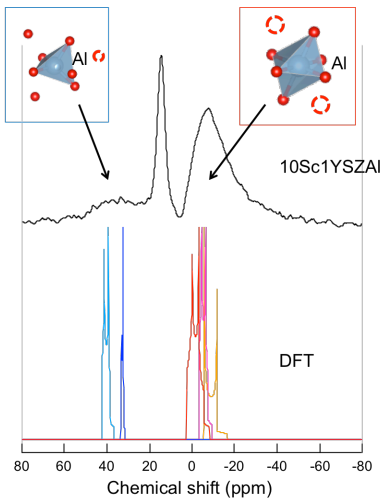



Fig. 2 $^{27}$Al MAS NMR spectra calculated by DFT

(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) C.Haering *et al.*, *Solid State Ion.* **176** (2005) 261-268
(4) F.T. Ciacchi *et al.*, *J EUR. CERAM. SOC.* **7** (1991) 197–206.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

# セッション7（一般講演）

2020年3月19日(木) 11:00 ～ 11:30 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

## [3K09(一般講演)] マグネシウム二次電池の高電位リン酸フッ素系正極材料の合成

○マセセ タイタス[1]、Rizell Josef[2]、Kanyolo Godwill[3]、Huang Zhen-Dong[4]、Sassa Yasmine[2]、妹尾 博[1]（1. 独立行政法人産業技術総合研究所、2. チャルマース工科大学、3. 電気通信大学、4. 南京大学）

11:00 ～ 11:15

## [3K10(一般講演)] マグネシウム塩を出発原料とした新規分子結晶の作製とマグネシウムイオン伝導性の評価

内山 翔太[1]、盛 佐和子[1]、○守谷 誠[1]（1. 静岡大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

# 3K09

## マグネシウム二次電池の高電位リン酸フッ素系正極材料の合成

○マセセ タイタス[1]、Josef Rizell[2]、Godwill Kanyolo[3]、Zhen-Dong Huang[4]、Yasmine Sassa[2]、妹尾 博[1] (1.独立行政法人産業技術総合研究所、2.チャルマース工科大学、3.電気通信大学、4.南京邮电大学)

Synthesis of High-Voltage Fluorophosphate Polyanion Cathode Material for Magnesium Batteries

Titus Masese[1], Josef Rizell, Godwill Kanyolo, Zhen-Dong Huang, Yasmine Sassa and Hiroshi Senoh[1]
(1.AIST, 2.Chalmers University of Technology, 3. The University of Electro-Communications, 4. Nanjing University of Posts and Communications)

### １．目的

エネルギー問題の解決に向け、エネルギー貯蔵媒体は必要不可欠であり、高性能な二次電池の開発が急務である。現在、最高性能を誇る二次電池はリチウムイオン二次電池であるが、今後の利用展開として考えられる電気自動車やスマートグリッドの実現にはその容量面、コスト面、安全面に課題が残る。そこで、現状の系を超越した革新的な二次電池の開発が必要であり、その方向性の一つにマグネシウムイオンをキャリアとするマグネシウムイオン二次電池がある。マグネシウムを負極とする二次電池系は、高い理論容量密度を有し、資源が豊富で、高融点で安全性に富むため、注目されている[1]。しかし、マグネシウム二次電池系の創製にはまだいくつかの課題が存在する。特に、現状の正極材料については、抽出できるエネルギー密度が低いのが一つの課題である。本研究では、特に高容量、高電位、さらに高安全性を兼ね備えたフッ素含有ポリアニオン系新規正極化合物に着目し[2]、$MgMnPO_4F$ 新規正極材料の合成法について確立した。

### ２．実験

$MgMnPO_4F$ は固相法により合成した。得られた粉末のキャラクタリゼーションは X 線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）等を用いて評価した。また充放電測定は三極式セルを用い、活物質，導電助剤，PTFE を重量比 80:10:10 で混合したものを集電体の Pt メッシュとプレスして作用極とし、対極に Mg 棒、参照電極にはダブルジャンクション型 $Ag^+/Ag$ 電極、電解液に 0.5 M $Mg(TFSA)_2$ / アセトニトリルを用いて充放電特性を評価した。測定温度は 25°C で実施した。

### ３．結果および考察

**Fig. 1** は合成した $MgMnPO_4F$ の結晶構造を示す。フッ化リン酸（$PO_4F^{4-}$）ポリアニオン骨格から成っており、マグネシウム（Mg）原子は２つのサイト（M1 と M2）を占有している。またサイト内の遷移金属（Mn）と Mg のサイト占有率は Rietveld 解析により定量的に評価した結果、顕著な Mg と Mn のカチオンミクシングが明らかとなり電気化学特性に影響を及ぼす可能性がある。当日は、$MgMnPO_4F$ の電気化学特性も含めて発表する。

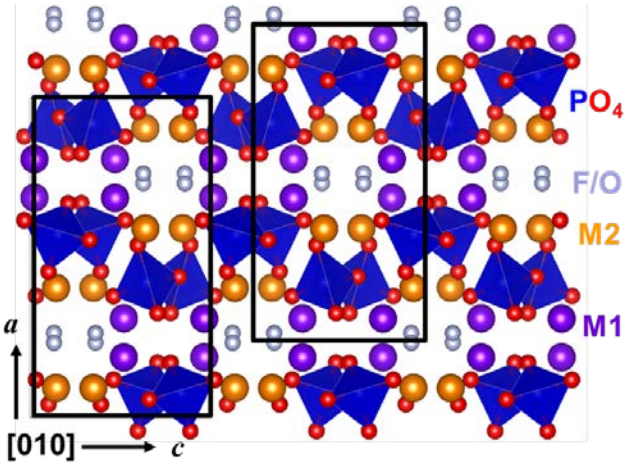



**Fig. 1** A 3D graphical representation of the crystal structure of an ordered $MgMnPO_4F$ framework along [010] direction. The highlighted black frame depicts the unit cell.

謝辞
本研究は日本板硝子材料工学助成金の支援を受けて実施した。

参考文献

(1) Y. Orikasa, T. Masese, T. Mori, M. Hattori, K. Yamamoto, T. Okado, Z.-D. Huang, T. Minato, C. Tassel, J. Kim, Y. Kobayashi, T. Abe, H. Kageyama, and Y. Uchimoto, *Sci. Rep.*, **4**, 5622 (2014).
(2) Z.-D. Huang, T. Masese, Y. Orikasa, T. Mori, T. Minato, C. Tassel, Y. Kobayashi, H. Kageyama, and Y. Uchimoto, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 11578-11582 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K10

## マグネシウム塩を出発原料とした新規分子結晶の作製とマグネシウムイオン伝導性の評価

内山 翔太[1], 盛 佐和子[1], ○守谷 誠[1]（静岡大[1]）

Synthesis of novel molecular crystals using magnesium salt and evaluation of their magnesium ion conductivity

Shota Uchiyama,[1] Sawako Mori,[1] and Makoto Moriya[1] (Shizuoka Univ.[1])

### １．目的

高いイオン伝導性と適度な柔軟性を併せ持つ固体電解質材料の候補として、我々は結晶格子中で分子が規則的に配列した構造を有する分子結晶に着目してきた。これまでに、分子性アニオンを有するリチウム塩と種々の小分子の自己集積化と結晶化を利用することにより、イオン伝導パスとみなせる構造を結晶格子中に有する一連の分子結晶の合成と単結晶 X 線構造解析に成功してきた。また、ポリマー電解質におけるリチウムイオン輸率測定に用いられる手法を適用することにより、得られた分子結晶電解質が結晶状態においてほぼ選択的なリチウムイオン伝導性を示すことも見出している。[1]

この結果を参考に、本研究ではマグネシウムイオン伝導性分子結晶電解質の開発を目的として、分子性アニオンを有するマグネシウム塩を出発原料とした分子結晶の合成を検討した。具体的には、マグネシウム塩として $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2$ ($Mg(TFSA)_2$)を用い、エーテルなどの配位性官能基を有する有機基質を作用させることにより、マグネシウムイオンを構成要素とする分子結晶を合成し、種々の電気化学測定を行うことによりマグネシウムイオン伝導性の評価を試みた。

### ２．実験

アルゴン雰囲気下において、$Mg(TFSA)_2$ をシクロペンチルメチルエーテル(CPME)に溶解させ、得られた溶液を−30 °C で冷却することにより、$[Mg(TFSA)_2(CPME)_2]$を無色透明の単結晶として得た。また、同様の手法を他の有機基質と $Mg(TFSA)_2$ との反応に適用することにより、新規分子結晶を作製した。グローブボックス中で、単結晶を粉砕した後、円盤状に加圧成型した試料を二極式密閉セルにとり、交流インピーダンス測定と直流分極測定を金電極あるいはマグネシウム電極を用いて行うことにより、イオン伝導性を評価した。

### ３．結果および考察

$Mg(TFSA)_2$ と CPME との反応からは、$[Mg(TFSA)_2(CPME)_2]$が得られることを単結晶 X 線構造解析により明らかにした(Figure 1)。交流インピーダンス測定の結果、得られた$[Mg(TFSA)_2(CPME)_2]$は室温付近の温度域から融点以下の温度範囲において、イオン伝導性を示すことを確認した。リチウムイオン輸率の算出に用いた手法を参考に、金属マグネシウムを電極として直流分極測定を行ったところ、定常電流が得られることを確認した（Fig. 1）。この結果は、$[Mg(TFSA)_2(CPME)_2]$の結晶格子中において、マグネシウムイオン伝導が起きていることを強く示唆するものである。発表当日は新規分子結晶の合成、構造解析、電気化学測定についても述べる。

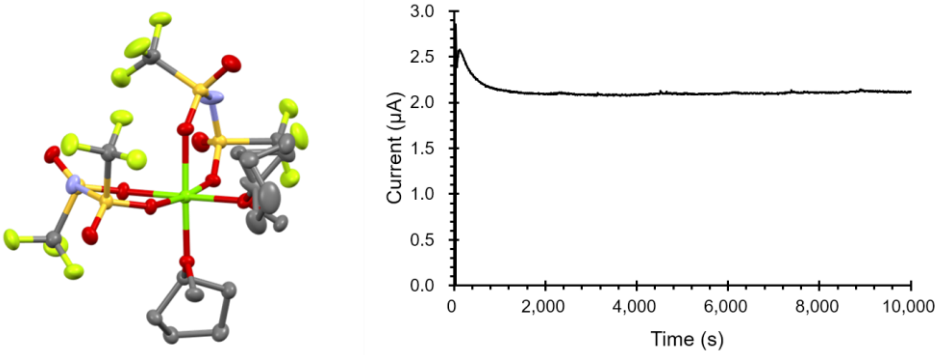



Figure 1. Crystal structure of $[Mg(TFSA)_2(CPME)_2]$ (left) and DC current of Mg|$[Mg(TFSA)_2(CPME)_2]$|Mg as a function of time (right).

(1) M. Moriya, *Sci. Technol. Adv. Sci.*, **18**, 634 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

# セッション8（受賞講演）

2020年3月19日(木) 11:30 ～ 12:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

## [3K11(受賞講演)] 水酸アパタイト系セラミックスの界面分極評価と環境発電への展開

○田中 優実[1] （1. 東京理科大学）

11:30 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3K11

## 水酸アパタイト系セラミックスの界面分極評価と環境発電への展開

○田中優実（東理大）

Evaluation of interfacial polarization of hydroxyapatite-derived ceramics and its application to energy harvesting
Y. Tanaka (Tokyo Univ. of Science)

### １．目的

イオン性結晶内部の欠陥や歪み、母相とは著しく特性の異なる不連続相の存在は、電界下において局所的な電荷蓄積（分極）誘発因子となり得る。この観点に立脚し、我々は、結晶粒内と粒界でイオンの拡散挙動が顕著に異なるセラミックス材料内に結晶粒単位で界面分極（Maxwell-Wagner 分極）を誘起し、さらにこれを固定化するというコンセプトに基づいて、セラミックス・エレクトレット（帯電材料）の開発研究を進めてきた。これまでに、水酸アパタイト（HA; $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$）に $OH^-$欠陥を導入したオキシ水酸アパタイト（OHA; $Ca_{10}(PO_4)_6[(OH)_{2-2x}O_x]$）を基材として、±4 kV 超の表面電位を安定に保持する材料の作製に成功している[1]。本講演では、OHA セラミックスの構造、導電特性と電荷蓄積及び表面帯電状態との関係に関するこれまでの研究成果を紹介するとともに、OHA セラミックス・エレクトレットの環境発電技術への適用について論じる。

### ２．実験

市販の HA 粉末をディスク状に成型し、大気下において 1400℃で 2 h 焼結処理した。得られた OHA セラミックス（φ10 mm、*T* 1 mm）は、金電極をスパッタ製膜し、室温～250℃で 10～80 $kVcm^{-1}$ の直流電界を 60 分間印加して電界下で放冷したのち、金電極を研磨除去することでエレクトレットとした。焼結試料の構造及び欠陥組成は XRD 及び IR 測定により評価し、誘電・導電特性は交流インピーダンス測定により評価した。また、分極処理後の試料における電荷蓄積状態は熱刺激脱分極電流（TSDC）測定により評価し、表面帯電状態は、100℃で 3 h 乾燥処理した試料を用いて、ケルビンプローブ式の表面電位測定結果に基づいて評価した。

### ３．結果および考察

XRD 及び IR 測定の結果より、焼結処理後の試料は量論組成の HA と比較して $OH^-$が 15%程度まで減少した OHA であることを確認した。また、焼結試料の交流インピーダンス測定では、100～400℃において、キャリアの運動に対する活性化エネルギーが 0.83 eV であるような誘電的応答（1～$10^6$ Hz、比誘電率：約 800）に加えて、550℃を境界とした低温側と高温側でそれぞれ支配的となるような、活性化エネルギー1.06 eV 及び 1.34 eV の導電的応答（直流外挿導電率：$10^{-11}$～$10^{-5}$ $Scm^{-1}$）が見いだされた。一方、分極試料の TSDC 測定を行ったところ、いずれの試料も、キャリアの移動に要する活性化エネルギーが約 0.3 eV 程度、0.6～0.8 eV、0.9～1.2 eV 及び約 1.3 eV であるような 4 種類の分極緩和過程を含んでいることが示された。

OHA 結晶内のキャリアの局所運動を第一原理分子動力学法によって解析した結果[2]によると、*c* 軸に沿って配列した $OH^-$サイトにおいて、①$OH^-$の局所回転や②$H^+$空孔を介した $H^+$の拡散、③$OH^-$空孔を介した $O^{2-}$あるいは $OH^-$の拡散が生じることが示されている。表 1 は、これらの各過程に対する、nudged elastic band（NEB）法による遷移状態解析結果より見積もられた活性化エネルギー（*Ea_NEB*; 値が幅を持つのは、移動するイオン種の周りの環境の違いに起因する）と交流インピーダンス測定より得られたキャリアの運動に関する活性化エネルギー（*Ea_IMP*）及び 200℃、80 $kVcm^{-1}$ で作製した分極試料の TSDC 測定結果より得られた分極緩和の活性化エネルギー（*Ea_TSDC*）を比較したものである。各値の間に比較的良い一致が見られていることが分かる。すなわち、OHA の分極形成は、$H^+$の回転・拡散及び $O^{2-}$、$OH^-$の拡散といった複数の過程が、1 次元 $OH^-$カラム中で互いに競合あるいは連動しながら実現しているものと考えられた。

Tab. 1 Comparison of the values of *Ea_NEB*, *Ea_IMP* and *Ea_TSDC* for OHA ceramics or electret

| Polarization mechanism | *Ea_NEB / eV* | *Ea_IMP / eV* | *Ea_TSDC / eV* |
|---|---|---|---|
| OH flipping | 0.2 – 0.8 | 0.83（dielectric） | 0.6 |
| Proton vacancy hopping | 0.1 – 0.2 | | 0.3 |
| O vacancy hopping | 0.7 – 1.1 | 1.06（conductive） | 1.0 |
| OH vacancy hopping | 0.8 – 1.2 | 1.34（conductive） | 1.3 |

1) K. Hakamata, T. Miyoshi, C. Itoga, Y. Tanaka, and Y. Suzuki, *J. Phys., Conf. Ser.*, **1052**, 012116 (2018).
2) S. Kasamatsu and O. Sugino, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, pp. 8744-8752 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

# セッション9（一般講演）

2020年3月19日(木) 13:00 ～ 14:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

## [3K12(一般講演)] ハニカム層状酸化物の固相合成

Rizell Josef[2]、○マセセ タイタス[1]、Kanyolo Godwill[3]、加藤 南[1]、Huang Zhen-Dong[4]、妹尾 博[1]、Sassa Yasmine[2] （1. 独立行政法人産業技術総合研究所、2. チャルマース工科大学、3. 電気通信大学、4. 南京大学）

13:00 ～ 13:15

## [3K13(一般講演)] ハニカム構造を有するカリウム含有層状酸化物の電気化学特性、トポロジーおよび相変化挙動

○マセセ タイタス[1]、Rizell Josef[3]、Kanyolo Godwill[2]、加藤 南[1]、内田 悟史[1]、Huang Zhen-Dong[4]、Sassa Yasmine[3]、妹尾 博[1] （1. 独立行政法人産業技術総合研究所、2. 電気通信大学、3. チャルマース工科大学、4. 南京大学）

13:15 ～ 13:30

## [3K14(一般講演)] 有機イオン性柔粘性結晶を用いたハイブリッド固体電解質材料の開発(I) -イオン伝導性に及ぼす無機固体電解質の効果-

○楊 之端[1]、山口 駿[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

## [3K15(一般講演)] Characterization of Ionic Conductivity in Solid-State Electrolyte through Neutron Radiography

○SONG Fangzhou[1]、陳 恒[1]、高井 茂臣[1]、薮塚 武史[1]、篠原 武尚[2]、甲斐 哲也[2]、林田 洋寿[3] （1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科、2. 日本原子力研究開発機構、3. 総合科学研究機構）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3K12

## ハニカム層状酸化物の固相合成

○Josef Rizell [1]、マセセ タイタス [2]、Godwill Kanyolo [3]、Zhen-Dong Huang [4]、妹尾 博 [2]、Yasmine Sassa [1] (1. チャルマース工科大学、2. (国研)産業技術総合研究所、3.電気通信大学、4.南京邮电大学)

Solid-State Chemistry of Honeycomb Layered Oxides

Titus Masese[1], Josef Rizell, Godwill Kanyolo, Zhen-Dong Huang, Yasmine Sassa and Hiroshi Senoh[1]
(1. Chalmers University of Technology, 2. AIST, 3. The University of Electro-Communications, 4. Nanjing University of Posts and Communications)

### １．目的

ハニカム構造を持つ層状型酸化物は、近年、材料科学、固体化学、電気化学、固体物理学など、さまざまな分野で応用されている。[1,2] 本発表はこれらの分野に利用用途が可能なハニカム層状酸化物に着目し、新規ハニカム構造材料の設計指針について論じる。

### ２．実験

Li、Na や K を含むハニカム構造層状型酸化物群は固相法にて 700~850$^{o}$C で合成した。得られた粉末の相同定は、粉末X線回折（XRD）測定により実施した。ICP-AES 法により試料の金属組成を決定し、高分解能 TEM や SEM により試料の粒子形態を観察した。新規化合物の構造解析に関しては、直接法より結晶構造を決定し、Rietveld 解析法により構造を精密化した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 は代表的なアルカリイオンを含むハニカム構造を示す。Li、Na、K 等のようなアルカリ原子の層と遷移金属等を含む層が層状に積み重ねられた構造を有している。遷移金属の層の中、二つの異なる金属が「蜂の巣」のように配列している。アルカリ原子によってこれらの化合物の特性を大きく左右していることが判った。本講演は、ハニカム構造酸化物系材料の合成や結晶構造内のイオンダイナミックス等について議論する。

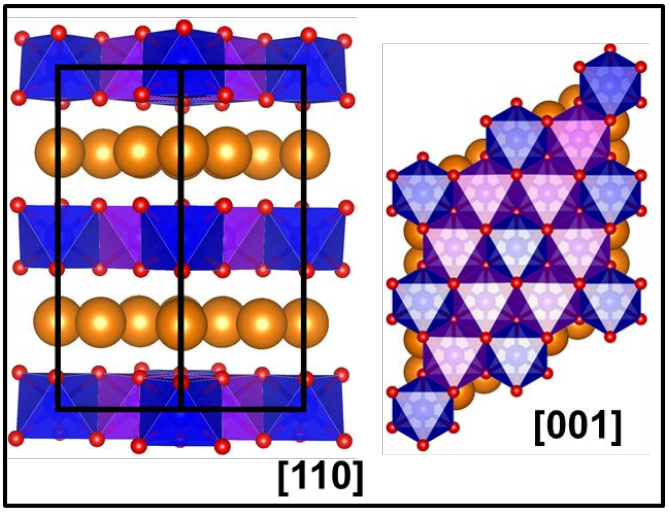



Fig. 1 Crystal structural framework of representative honeycomb layered oxides along [110] and [001] with alkali atoms (brown) sandwiched between transition metal slabs (purple/blue polyhedra).

謝辞
本研究は国立研究開発法人産業技術総合研究所の支援を受けて実施した。

参考文献

(1) Q. Zhang, X. Yang, P. Li, G. Huang, S. Feng, C. Shen, B. Han, X. Zhang, F. Jin, F. Xu and T.-J. Lu, *Prog. Mater. Sci*., **74**, 332-400 (2015).
(2) V. Kumar, A. Gupta, and S. Uma, *Dalt. Trans.* **42**, 14992 (2013).
(3) V. Kumar, N. Bhardwaj, N. Tomar, V. Thakral and S. Uma, *Inorg. Chem*. **51**, 10471–10473 (2012).
(4) L. Viciu, Q. Huang, E. Morosan, H. W. Zandbergen, N. I. Greenbaun, T. McQueen and R. J. Cava, *J. Solid State Chem*., **180**, 1060–1067 (2007).
(5) M. A. Evstigneeva, V. B. Nalbandyan, A. A. Petrenko, B. S. Medvedev and A. A. Kataev, *Chem. Mater*. **23**, 1174–1181 (2011).
(6) R. Berthelot, W. Schmidt, S. Muir, J. Eilertsen, L. Etienne, A. W. Sleight and M. A. Subramanian, *Inorg. Chem.* **51**, 5377‑5385 (2012).
(7) T. Masese, K. Yoshii, Y. Yamaguchi, T. Okumura, Z.-D. Huang, M. Kato, K. Kubota, J. Furutani, Y. Orikasa, H. Senoh, H. Sakaebe, M. Shikano, *Nat. Commun*., **9**, 3823 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K13

## ハニカム構造を有するカリウム含有層状酸化物の電気化学特性、トポロジーおよび相変化挙動

○マセセ タイタス[1]、Josef Rizell[2]、Godwill Kanyolo[3]、加藤 南[1]、内田 悟史[1]、Zhen-Dong Huang[4]、Yasmine Sassa[1]、妹尾 博[2] (1. (国研)産業技術総合研究所、2. チャルマース工科大学、3.電気通信大学、4.南京邮电大学)

Electrochemistry and Topological Phase Transitions of Honeycomb Layered Oxides

Titus Masese[1], Josef Rizell[2], Godwill Kanyolo[3], Minami Kato[1], Satoshi Uchida[1], Zhen-Dong Huang[4], Yasmine Sassa[1] and Hiroshi Senoh[2]
(1. Chalmers University of Technology, 2. AIST, 3. The University of Electro-Communications, 4. Nanjing University of Posts and Communications)

### １．目的

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]。カリウムイオン電池の高電位正極材料として、$K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ ($K_2Ni_2TeO_6$) のようなハニカム構造を有する新規層状型酸化物を作製し、電気化学反応について検討した結果を報告する。

### ２．実験

ハニカム構造を有する $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ カリウム含有層状型酸化物群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 °C 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。また充放電に伴う相変化挙動の検討には ex situ XRD を実施した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ のサイクリックボルタンメトリーを示す。充放電に伴って可逆な K+の出入れが確認され、4.0~4.3 V 付近に Ni の酸化還元反応を示唆する主ピークがみられる。また 3.0~4.0 V 電位領域で相転移に由来する複数のピークが確認された。講演では $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ の充放に伴う相変化挙動についても合わせて報告する。

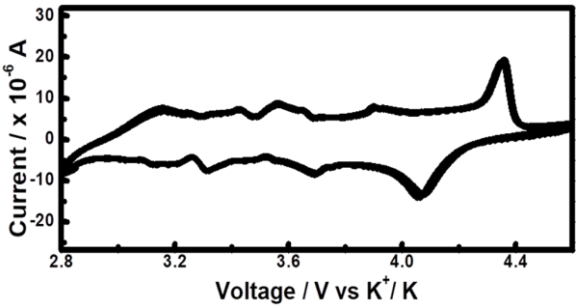



Fig. 1 Cyclic voltammograms of $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ cathode material at a current density of 0.1 mV $s^{-1}$. The voltage range was set at 2.8 V ~ 4.6 V.

謝辞
本研究は国立研究開発法人産業技術総合研究所の支援を受けて実施した。

参考文献
(1) S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, *Electrochem. Commun.*, **60**, 172– 175 (2015).
(2) T. Hosaka, T. Shimamura, K. Kubota, S. Komaba, *Chem. Rec.*, **19**, 735– 745 (2018).
(3) T. Masese, K. Yoshii, Y. Yamaguchi, T. Okumura, Z.-D. Huang, M. Kato, K. Kubota, J. Furutani, Y. Orikasa, H. Senoh, H. Sakaebe, M. Shikano, *Nat. Commun.*, **9**, 3823 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K14

## 有機イオン性柔粘性結晶を用いたハイブリッド固体電解質材料の開発(I)
## -イオン伝導性に及ぼす無機固体電解質の効果-

○楊之端，山口駿，竹岡裕子，陸川政弘，藤田正博（上智大理工）

Development of Hybrid Solid Electrolytes Using Organic Ionic Plastic Crystals (I)
-Effect of Solid Inorganic Electrolytes on Ionic Conductivity-
Zhiduan Yang, Shun Yamaguchi, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, and Masahiro Yoshizawa-Fujita (Sophia Univ.)

### １．目的

有機イオン性柔粘性結晶(OIPC)は可塑性を有する結晶であり、比較的高いイオン伝導度を示すことから新規固体電解質としての応用が期待されている[1]。OIPC の更なるイオン伝導度の向上や機械的強度の改善のため、酸化物系無機電解質である $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO)との複合化に着目した。これまでに、ピロリジニウムカチオンを有する OIPC を合成し、1,1-diethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide ([P22][FSA])が室温を含む広い温度範囲でプラスチッククリスタル相(PC 相)を示し、高いイオン伝導度を示すことを報告した[2]。本研究では、[P22][FSA]にLLZOを所定量添加し、LLZO が OIPC の諸特性に与える影響を調査した。

### ２．実験

(1) OIPC/Li/LLZO複合体の作製 *N*-Methylpyrrolidineとiodoethaneの四級化反応により前駆体である有機塩を合成し、アニオン交換反応を行うことで[P22][FSA]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、[P22][FSA]に 5 mol%となるよう LiFSA を添加し、[P22][FSA]/LiFSA 複合体を作製した。[P22][FSA]/LiFSA に 10 wt%の LLZO を添加し、ボールミルを用いて混合することで[P22][FSA]/LiFSA/LLZO 複合体を作製した。(2)評価 [P22][FSA]及び各複合体の熱分析を行い、熱物性の評価を行った。種々の温度でインピーダンス測定を行い、イオン伝導度の温度依存性を調査した。

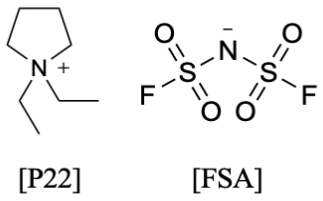



**Fig. 1.** Chemical structure of [P22][FSA].

### ３．結果および考察

示差走査熱量測定の結果、[P22][FSA]/LiFSA、及び[P22][FSA]/LiFSA/LLZOの融点は、いずれも120 ºCであった。さらに、[P22][FSA]/LiFSAと[P22][FSA]/LiFSA/LLZO の固相間転移温度は、–34 ºC 付近であった。LLZO を添加しても、OIPC の相転移温度に影響を及ぼさないことがわかった。[P22][FSA]、[P22][FSA]/LiFSA、及び[P22][FSA]/LiFSA/LLZO のイオン伝導度のアレニウスプロットを図 2 に示す。いずれのサンプルも–40 ºCと–30 ºCにおいて、イオン伝導度の急激な増加が観測された。これは、固相間転移温度と一致するため、高温側の固相において、イオンの回転や拡散が生起したためと考えられる。固相間転移後、各サンプルのイオン伝導度の温度依存性は直線的であり、アレニウス型であることがわかった。[P22][FSA]/LiFSA、[P22][FSA]/LiFSA/LLZO、[P22][FSA]の順に、高いイオン伝導度を示した。[P22][FSA]、[P22][FSA]/LiFSA、及び[P22][FSA]/LiFSA/LLZO の 25 ºC におけるイオン伝導度は、それぞれ $2.2\times10^{-6}$、$2.3\times10^{-5}$、$9.5\times10^{-6}$ S cm$^{-1}$ であった。[P22][FSA]/LiFSA は[P22][FSA]よりも約一桁高い値を示した。Li 塩の添加によるイオン伝導度の向上はよく知られており、系内に液相成分が生じたことによると考えられる。[P22][FSA] 、[P22][FSA]/LiFSA 、及び[P22][FSA]/LiFSA/LLZO の活性化エネルギーは、それぞれ 20.1、18.3、15.7 kJ mol$^{-1}$ であり、LLZO 添加により、活性化エネルギーの低下が観察された。

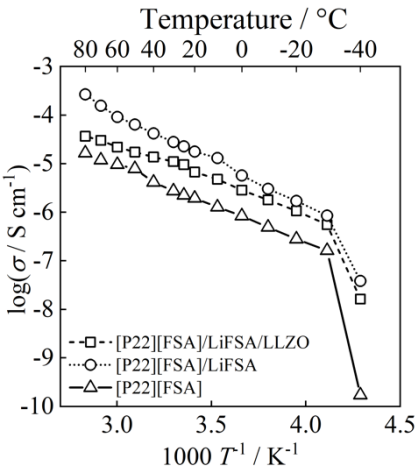



**Fig. 2.** Arrhenius plots of ionic conductivities for OIPC samples.

### ４．References

1) H. Zhu, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, M. Forsyth, *Trends Chem.*, **1**, 126-140 (2019).
2) H. Yamada, Y. Miyachi, Y. Takeoka, M. Rikukawa, M. Yoshizawa-Fujita, *Electrochim. Acta*, **303**, 293-298, (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K15

## Characterization of Ionic Conductivity in Solid-State Electrolyte through Neutron Radiography

○SONG Fangzhou[1]，陳　恒[1]，高井茂臣[1]，薮塚武史[1]，篠原武尚[2]，甲斐哲也[2]，林田洋寿[3]
（京大[1]，原研[2]，CROSS[3]）

Characterization of Ionic Conductivity in Solid-State Electrolyte through Neutron Radiography
Fangzhou SONG,[1] Heng CHEN,[1] Shigeomi TAKAI,[1] Takeshi YABUTSUKA,[1] Takenao SHINOHARA,[2] Tetsuya KAI[2] and Hirotoshi HAYASHIDA.[3] (Kyoto Univ.,[1] JAEA,[2] CROSS[3])

### １．目的

Solid-state electrolyte has been drawing great research attention in the passing decade. The majority of the efforts is focused on enhancing the ionic conductivity in the solid-state electrolyte. One of a novel method is to disperse electronic insulative particles in halogen solid-state electrolytes. It is reported that space charge regions can be formed at the vicinity of the insulative particles, which offers high mobility of $Li^+$ ions at local and increases the overall ionic conductivity of the electrolyte[1]. In a preliminary research, the suggested effect is reproduced in oxide solid-state electrolyte $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP), giving 2-times ionic conductivity as large as pristine LATP after dispersion of $Li_{0.348}La_{0.55}TiO_3$ (LLTO) particles[2]. However, the mechanism of such enhancement is not yet fully understood and thereby requires further investigation on diffusion mechanisms. This research utilizes a neutron radiography experiment reported by Takai *et. al.*, which can directly characterize the diffusion coefficient of $Li^+$ ion in LATP-LLTP composite solid-state electrolyte[3]. The measured diffusion coefficient allows calculation of ionic conductivity, and can contribute to a further understanding of the diffusion mechanism at the space charge region and insulation dispersion effect.

### ２．実験

Synthesis of LATP-LLTO composite electrolyte:

Stoichiometric amounts of starting materials of LLTO ($^7Li_2CO_3$, $La_2O_3$ and $TiO_2$) are mixed in auto-mortar for 5 hours and calcinated at 800 °C for 10 hours. The product powder is cold-iso-pressed into pellets, and sintered at 1300 °C for 10 hours. The resulting pellets are crushed into powder.

Stoichiometric amounts of starting materials of LATP ($^7Li_2CO_3$, $\gamma$-$Al_2O_3$, $NH_4H_2PO_4$ and $TiO_2$) are mixed in auto-mortar for 5 hours and calcinated at 700 °C for 2 hours. The product powder (96 wt%) is thoroughly mixed with LLTO powder (4 wt%), and iso-pressed into cubic pellets. The pellets are sintered at 1000 °C for 10 hours to form composite electrolyte.

Neutron radiography (NRG):

The cubic composite electrolyte is applied with $^6LiNO_3$ paste at one side, then annealed at elevated temperatures for different durations (30 min, 60 min, 90 min, 120 min and 150 min). After each duration, the sample is subjected to direct neutron beam at room temperature. The transmitted neutron is converted into light by converter beam, which is captured by CCD camera.

### ３．結果および考察

As described in former session, the electrolyte sample is prepared by $^7Li$, when $^6Li$ is applied to act as diffusion species (in form of $^6LiNO_3$). In this system, the $^6Li$ is the main species that absorbs the neutron. The intensity profile of the transmitted neutron can be converted to concentration profile of $^6Li$ (shown in Figure 1(a)) through Beer-Lambert's relationship. These concentration profiles allow calculation of diffusion coefficient of $^6Li$ in LATP-LLTO composite electrolyte, as shown in Figure 1 (b).

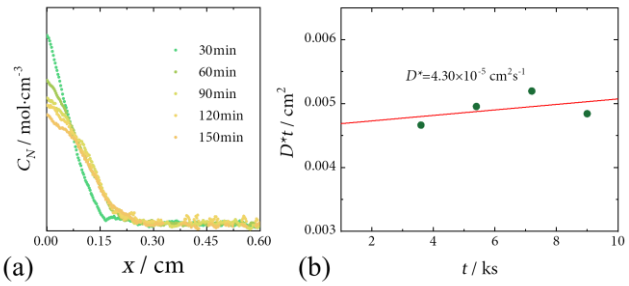



Figure 1: (a) the diffusion profile of $^6Li$ in LATP-LLTO composite after different diffusion times. (b) the calculation result of diffusion coefficient at 573K.

(1) C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1289 (1973).
(2) H. Onishi, S. Takai, T. Yabutsuka, and T. Yao, *Electrochemistry*, **84**, 967 (2016).
(3) S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda, and T. Esaka, *Solid State Ionics*, **123**, 165 (1999)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

# セッション10（学生講演）

2020年3月19日(木) 14:00 ～ 15:00 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

## [3K16(学生講演)] 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(3)

○伊藤 優汰[1]、宮崎 晃平[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、安部 武志[1,2] （1. 京大院工、2. 京大院地環堂、3. 京大産官学）

14:00 ～ 14:15

## [3K17(学生講演)] PLD法で成膜したYSZ薄膜の高プロトン伝導性および成膜雰囲気への火山型依存性

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

14:15 ～ 14:30

## [3K18(学生講演)] $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$の合成と $H^-$導電特性

○岡本 啓[1,2]、竹入 史隆[1,2]、渡邉 明尋[3]、今井 弓子[2]、神山 崇[4]、菅野 了次[3]、小林 玄器[1,2] （1. 総合研究大学院大学、2. 分子科学研究所、3. 東京工業大学、4. 高エネルギー加速器研究機構）

14:30 ～ 14:45

## [3K19(学生講演)] 固体電解質を用いた全固体酸化・還元デバイスによる $Fe_3O_4$薄膜の磁化ベクトルのその場制御

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

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3K16

## 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(3)

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

Intercalation and de-intercalation behaviors of acceptor-type graphite intercalation compounds in aqueous solutions (3)

Yuta Ito[1], Kohei Miyazaki[1,2],Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[3], Yuto Miyahara[1], and Takeshi Abe[1,2]
(Kyoto Univ.[1], .Kyoto Univ. Graduate School of Global Environmental Studies[2], Kyoto Univ. SACI[3])

### 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）を生成することができる。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、水の酸化反応が競合するため合成が困難であり、ほとんど報告例がない。我々は過去に 5.2 mol dm$^{-3}$ Lithium bis(Trifluoromethanesulfonyl)amide （LiTFSA）水溶液（水 : LiTFSA = 1 : 2.7, mol 比）中で $TFSA^-$-GIC の生成を報告した[1]。近年 Lithium (pentafluoroethanesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amide （LiPFSA）が水 : LiPFSA = 1 : 1.8 で溶解することが報告され[2]、さらなる水の活量の低減によって酸素発生反応の抑制が期待される。本研究では高濃度 LiPFSA 水溶液中で $PFSA^-$-GIC の合成および、その場解析による構造解析を行い、過去のアミド系 GIC と比較し生成挙動の違いを検討することを目的とした。

### 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 5.0 mol dm$^{-3}$ LiPFSA 水溶液を用いた。定電流保持による酸化（15 mA g$^{-1}$）を 10 時間、還元（−15 mA g$^{-1}$）をカットオフ電位−0.5 V（vs. Ag/AgCl）に設定して行った。また、GIC の構造解析として、定電流試験中に *in situ* XRD 測定および *in situ* Raman 分光測定を行った。

### 3．結果および考察

Fig. 1 は定電流試験の結果を示す。酸化時は GIC のステージ遷移特有の電位平坦領域は認められず、1.8 V 程度まで電位が上昇した。また、還元時は緩やかな電位の低下が認められた。*in situ* XRD の結果、黒鉛電極の酸化が進行しても XRD パターンに GIC の生成に帰属されるピークが認められず、GIC が生成していないことが示唆された。Fig. 2 には定電流測定中に測定した Raman スペクトルを示す。定電流保持前の黒鉛電極の Raman スペクトルから 1580 cm$^{-1}$ 付近に $E_{2g}$ モードの隣接する C−C 間の面内伸縮振動に起因するピーク（G バンド）を得た。挿入種が黒鉛に入った場合、挿入種に隣接するグラフェン層と隣接しないグラフェン層では G バンドの波数が異なり、前者はより高い波数を示す。これら 2 種のピーク強度比から stage 数が算出できる。$PFSA^-$-GIC は 7.5 mAh g$^{-1}$ で低波数側の G バンドが消え、高端数側の G バンドのみとなり、stage 2 の GIC が生成したことを確認した。これは $TFSA^-$-GIC が 40 mAh g$^{-1}$ で stage 2 となった結果と比較して小さい電気量である。さらに、Raman 分光測定は黒鉛粒子の深さ数十 nm 程度の領域を測定しており、XRD では変化が認められなかったことから、黒鉛粒子の表面にのみ GIC が形成したと考えられる。

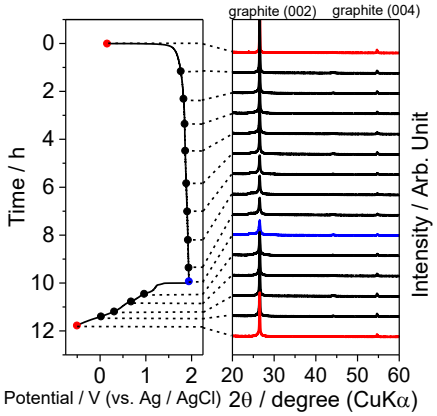



Fig. 1. Eelectrode potentials and XRD patterns of SNO-15 composite electrode obtained in situ constant current holdings in 5.0 mol dm$^{-3}$ LiPFSA.

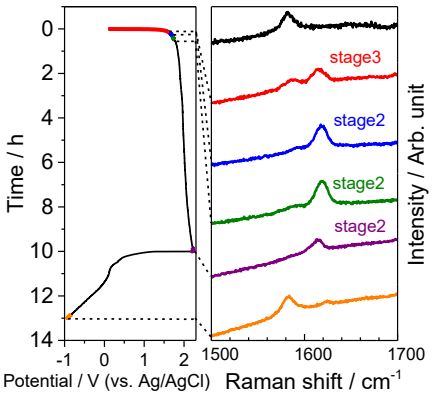



Fig. 2. Electrode potentials and Raman spectra of SNO-15 composite electrode obtained in situ constant current holdings in 5.0 mol dm$^{-3}$ LiPFSA.

[1] 伊藤ら、電気化学会第 86 回大会、2H05 (2019).
[2] Becker, M. *et. al., Chem. Commun.,* 2019, **55**, 12032

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K17

## PLD 法で成膜した YSZ 薄膜の高プロトン伝導性および成膜雰囲気への火山型依存性

○高柳　真(D1 TAKAYANAGI.Makoto@nims.go.jp)[1,2]，土屋 敬志[1]，並木 航[1,2]，
樋口 透[2]，寺部　一弥[1]（NIMS[1]，東理大[2]）

High Proton Conductivity of YSZ Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition and the Volcano-type Dependence on Deposition Atmosphere

M. Takayanagi[1,2], T. Tsuchiya[1], W. Namiki[1,2], T. Higuchi[2], and K. Terabe[1] (NIMS[1], Tokyo univ. Sci.[2])

### 1．目的

電解質にプロトン伝導体を用いた固体酸化物燃料電池は、空気極側で水蒸気が発生するため燃料濃度が下がらず、高い燃料利用率が期待できる。発電効率の高効率化のため、より高いイオン伝導度をもつ電解質が求められている。本研究では室温程度の比較的低い温度域で高いプロトン伝導性を示す YSZ(Yttria-stabilized $ZrO_2$)薄膜に注目した。室温付近ではメソ孔で水が凝縮し、Vehicle 機構によるプロトン伝導が生じるため[1-3]、このメソ孔の制御が伝導度向上には重要である。本研究では PLD(Pulsed Laser Deposition)法を用いて、YSZ 薄膜の微細組織制御による低温域での高イオン伝導化を検討した。

### 2．実験

ArF レーザーを用いた PLD 法により異なる酸素圧下($P_{O2}$ = 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 12, 15 Pa)で基板温度室温にて YSZ 薄膜を作製した。X 線回折測定よりいずれの試料もアモルファスであることが確認された。電気特性の評価は 50 ℃ 飽和の水蒸気雰囲気下において交流インピーダンス法を用いて行った。

### 3．結果および考察

Fig.1 に YSZ 薄膜の電気伝導度のアレニウスプロットを示す。Fig.1 中の文献値における室温の YSZ のプロトン伝導度は、従来の最高値である[1]。$P_{O2}$ ≧ 6 Pa 下で成膜した YSZ 薄膜の電気伝導度は温度に対し特徴的な V 字の変化を示し、プロトン伝導性を示している。室温でのプロトン伝導度は $P_{O2}$ = 10 Pa で成膜した YSZ 薄膜が最も高く($1.38\times10^{-4}$ S/cm)、従来の YSZ のプロトン伝導度の最高値よりも 1 桁程度高い[1]。しかし、高温側での伝導度低下が顕著であり、450 K では $10^{-7}$ S/cm を超える従来の最高値[4]よりも約 1 桁低かった。

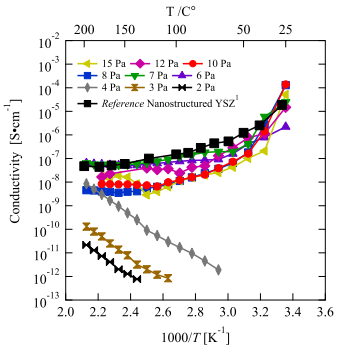



Fig.1 各 YSZ 薄膜の電気伝導度のアレニウスプロット

Fig.2 に 450 K、298 K における電気伝導度の成膜時の $P_{O2}$ 依存性を示す。いずれの温度においても 2-15Pa という狭い $P_{O2}$ 領域で急峻な火山型依存性を示した。表面ホッピングによるプロトン伝導が優勢とされる 450 K での電気伝導度は $P_{O2}$ = 7 Pa で極大値をとった[1-3,5]。一方、物理吸着水を利用したビークル機構によりプロトン伝導が生じる 298 K では[1-3]、依存性が高 $P_{O2}$ 側へシフトし $P_{O2}$ = 10 Pa で極大値を取った。SEM 観察より成膜時の $P_{O2}$ 増加につれ、YSZ 薄膜の微細組織が変化し、多孔質かつ細孔の体積が大きくなる傾向を確認しており、こうした微細組織の変化が急峻な $P_{O2}$ 依存性に関与している可能性が高い。

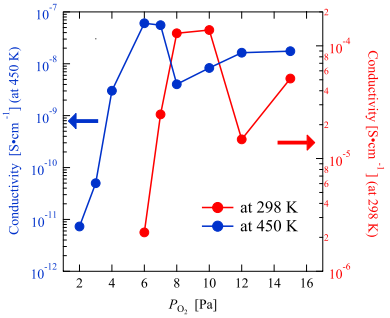



Fig.2 電気伝導度の成膜時の $P_{O2}$ 依存性

火山型依存性、および極大値をとる $P_{O2}$ のシフトは何を表しているだろうか。$P_{O2}$ による火山型依存性は(1)多孔性・細孔の体積変化による伝導経路の増加・減少の効果に加えて、(2)細孔の高体積化で増加する物理吸着水層による伝導経路増加の効果のかけ合わせによるものと見ることができる。ビークル機構[(1)と(2)の両方が寄与]に対応する低温側では、より体積が大きな細孔でも物理吸着水層を伝導経路として利用可能であるため、表面ホッピング機構[(1)のみ寄与]に対応する高温側より高 $P_{O2}$ 側に極大値をとると大まかには理解できる。これは、PLD による細孔を伴う高イオン伝導化が低温のみでしか認められず、高温側では細孔を含まない高密度バルク体より遥かに劣ることとも符合する[1]。

同様の手法で作製した $ZrO_2$ 薄膜でも電気伝導度の成膜雰囲気への火山型依存性が確認された。ただし、室温でのプロトン伝導度は YSZ 薄膜で確認されたもの($1.38\times10^{-4}$ S/cm)を大きく超えており、$ZrO_2$ への $Y_2O_3$ ドープはプロトン伝導性に対して負の影響を及ぼしていることがわかってきた。講演ではこれらについても併せて報告する。

(1) S. Miyoshi et al., Chem. Mater. 26, 5194-5200 (2014). (2) R. Sato et al., J. Phys. Chem. C 119, 28925-28933 (2015). (3) S.O. Stub et al., J. Phys. Chem. C 121, 12817-12825 (2017). (4) D.Y. Jang et al., J. Power Sources 274, 611-618 (2015). (5) S. Miyoshi et al., Solid State Ionics 207, 21-28 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K18

## $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$ の合成と $H^-$ 導電特性

○岡本啓[1,2]，竹入史隆[1,2]，渡邉明尋[3]，今井弓子[1]，齋藤高志[4]，神山崇[4]，菅野了次[3]，小林玄器[1,2]
（分子研[1]，総研大[2]，東工大[3]，高エネ研[4]）

Synthesis and $H^-$ conductivity of $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$
Kei Okamoto[1,2], Fumitaka Takeiri[1,2], Akihiro Watanabe[3], Yumiko Imai[1], Takashi Saito[4], Takashi Kamiyama[4], Ryoji Kanno[3] and Genki Kobayashi[1,2] (IMS[1], SOKENDAI[2], Tokyo Tech[3], KEK[4])

### 1．目的

水素の陰イオンであるヒドリド（$H^-$）は，一価の形式電荷，適度なイオン半径，大きな分極率といった高速イオン導電に適した特徴をもつ．我々は最近，Ba-Li-H-O からなる新規層状ペロブスカイト型（$K_2NiF_4$ 型）酸水素化物の合成に成功した [1,2]．高圧合成で得られる $Ba_2LiH_{2.8}O_{1.1}$（正方晶）は，常圧下での昇温により，200 ºC 付近で BaO が放出された常圧低温相 $Ba_{1.8}LiH_{2.8}O_{0.9}$ へと相変化し，Ba およびアニオンの欠損が秩序化した斜方晶の超格子を形成する．$Ba_{1.8}LiH_{2.8}O_{0.9}$ は 300 ºC 付近で，欠損配列が無秩序化した正方晶（高温相）への相転移を示し，それに伴って急激な導電率の上昇，さらには 320 ºC で $10^{-2}$ S·cm$^{-1}$ を超える高い導電率が得られる．本研究では高温相の安定化を目的として，Na 固溶体 $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$ を合成し，その構造相転移および $H^-$ 導電率に与える影響を調べた．

### 2．実験

$Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$ ($0 \le x \le 0.8$)の合成には高圧合成法を用いた．出発物質の BaO, $BaH_2$, LiH および NaH を遊星型ボールミルで粉砕・混合した後，プレス成形を行い，キュービックアンビル型高圧合成装置を用いて 2-3 GPa, 600-700 ºC で 60 分焼成することで目的物質を得た．得られた試料の構造と組成は，粉末 X 線および中性子回折データを用いた Rietveld 解析によって決定した．イオン導電率は交流インピーダンス法によって評価し，測定は温度範囲 200-350 ºC，周波数範囲 35 MHz - 0.1 Hz，$H_2$ 気流下でおこなった．

### 3．結果および考察

得られた試料の粉末 X 線回折測定の結果，すべての仕込み比において正方晶をとる $K_2NiF_4$ 型構造が認められた．さらに，$x \le 0.6$ では，仕込み Na 量の増加に伴う格子定数の増加が認められたことから，Na 固溶体 $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$ の形成が示唆された．これらは $x = 0$ と同様に常圧下での昇温過程において斜方晶 $Ba_{2-y}(Li_{1-x}Na_x)H_3O_{1-y}$ への相変化を示した．

Figure 1 に $Ba_{2-y}(Li_{1-x}Na_x)H_3O_{1-y}$ ($0 \le x \le 0.6$) の降温過程における格子定数の温度依存性を示す．いずれの組成においても，$x = 0$ と同様に高温相（正方晶）から常圧低温相（斜方晶）への相転移が認められ，Na 固溶量の増加に従って，転移温度が低下することが明らかになった．これは Na 固溶によって欠損が無秩序化した高温相が安定化されたことを示唆している．

Figure 2 に得られた Na 固溶体のイオン導電率の温度依存性を示す．Na 量の増加に従う相転移温度の低下を反映し，導電率の不連続な上昇がより低温で生じることが確認された．また，相転移点以下の温度域においても導電率の向上が認められることから，Na 固溶は常圧低温相における欠損秩序にも影響を及ぼしている可能性がある．

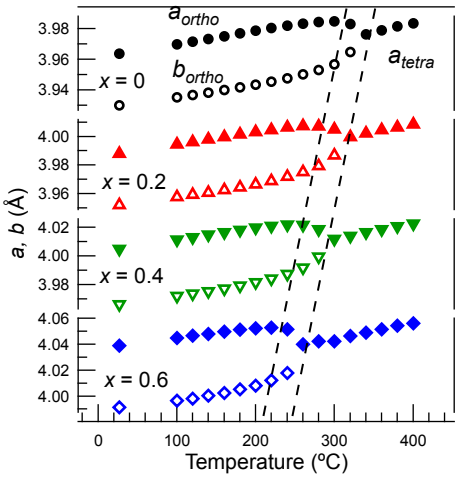



Fig. 1: Temperature dependence of lattice constants for $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$ during the cooling process.

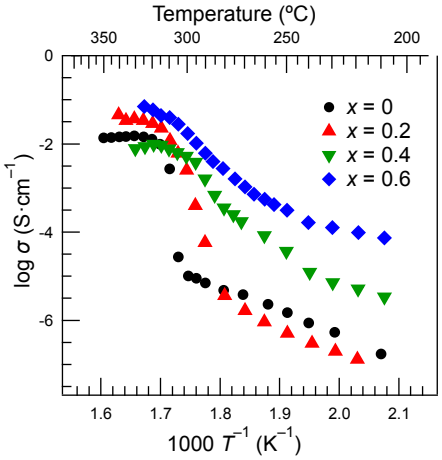



Fig. 2: Temperature dependence of the ionic conductivities of $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$.

(1) 小林玄器，渡邉明尋，平山雅章，菅野了次　特開 2017-098067.
(2) F. Takeiri, K. Okamoto, G. Kobayashi *et al*, *under revision*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K19

## 固体電解質を用いた全固体酸化・還元デバイスによる $Fe_3O_4$ 薄膜の磁化ベクトルのその場制御

○並木 航[1,2], 土屋 敬志[1], 高柳 真[1,2], 樋口 透[2], 寺部 一弥[1]（NIMS[1], 東理大[2]）

*In situ* Tuning of Magnetic Vector in $Fe_3O_4$ Thin Film,
Achieved with All-Solid-State Redox Device Using Solid-State Electrolyte

Wataru Namiki,[1,2] Takashi Tsuchiya[1], Makoto Takayanagi,[1,2] Tohru Higuchi,[2] and Kazuya Terabe[1]
(NIMS,[1] Tokyo Univ. Sci.[2])

### 1．背景および目的

磁気抵抗メモリ(MRAM)やニューロモルフィックデバイスへの応用[1]に向けて、磁気異方性のその場制御が検討されている．様々な方法(キャリア注入制御、機械的応力制御)が提案されているが、キャリア注入による磁気異方性制御は消費電力が低く、機械的応力制御の場合よりも構造が単純なため有望視されている．しかし、誘電体を用いた静電的キャリア注入では注入キャリア密度が強磁性体材料のキャリア密度(>$10^{20}$ $cm^{-3}$)に対して非常に小さいため、磁化方向の変調角は~10°と小さい[2]．一方、固体電解質を用いた電気化学的キャリア注入では、イオンの挿入・脱離に対する電荷補償により高密度のキャリア(> $10^{21}$ $cm^{-3}$) が注入されるため[3]、磁気異方性が大きく変化する可能性がある．そこで、我々は全固体酸化・還元トランジスタを用いて、室温での高いスピン分極率が予測される $Fe_3O_4$ 薄膜の磁気異方性のその場制御を試みた．

### 2．実験

Fig.1 に酸化・還元トランジスタの模式図を示す．MgO(110)基板上の $Fe_3O_4$ 薄膜($t$ ~13 nm)上に電流端子および電圧計 $V_x$, $V_y$ と接続される電圧端子から成るホールバー電極(Pt)を蒸着した．電解質として $Li^+$伝導性 $Li_2O$-$SiO_2$-$ZrO_2$ 薄膜を、ゲート電極として Pt/$LiCoO_2$ 薄膜を蒸着した．Pt は RF スパッタ法、その他はすべてパルスレーザー堆積法を用いた．印加磁場に対する磁化の振る舞いを調べるために平面ホール(PH)効果を用いた．電流印加方向は[110]とし、磁場を回転させたときの PH 抵抗(PHR)を $V_y$ で測定した．ゲート電圧($V_G$)を 0.0 ~ 2.0 V まで変化させて PHR を測定することで、$V_G$ 印加による磁気異方性の変化を検証した．各 $V_G$ 印加時に得られた PHR から、磁気自由エネルギー及び磁気異方性エネルギーが極小となる磁化方向$\varphi$と異方性磁界を算出した．$V_G$ を印加した際のゲート電流の時間積分から $Li^+$挿入量 $x$ を見積もった．

### 3．結果および考察

Fig.2 に磁化方向変化($\Delta\varphi$)の $V_G$ 依存性を示す．$\Delta\varphi$は $V_G$ < 1.0 V ($x$ < 0.04)で徐々に増加した．$V_G$ = 1.25 V ($x$ ~ 0.06)で急激に~25°増加した後、$V_G$ = 2.0 V ($x$ ~ 0.16)まで大きく変化し、$Li^+$挿入による変化量は~55.5°であった．この磁化回転角は既報のキャリア注入制御の中で最も大きい．$Li^+$挿入によって、キャリア注入だけでなく、静電相互作用により $Fe_3O_4$ の局所的な原子位置が変位する[4]．これらが $E_F$ のシフトや軌道混成の変化により、スピン－軌道相互作用が変化したと考えられる．また、この電気化学的なキャリア注入では誘電体を利用する場合(4 nm)[2]と異なり比較的厚い強磁性体薄膜(> 10 nm)を扱うことができ、熱耐性に優れるため応用に有利である．

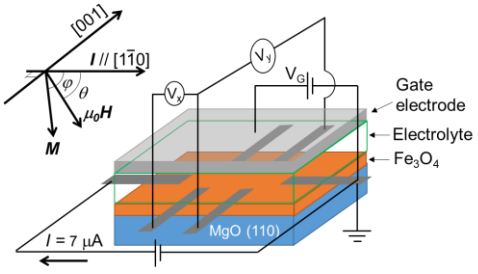



Fig. 1. Schematic illustration of all-solid-state redox device and its measurement configuration.

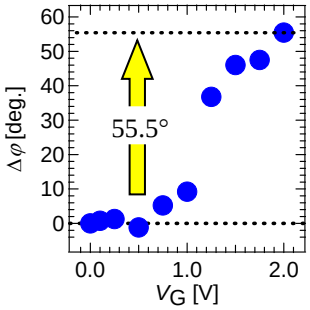



Fig. 2. The degree of magnetization vector rotation at various $V_G$.

### 参考文献

[1] Sengupta et al., *Phys. Rev. Appl.* **5**, 024012 (2016).
[2] Chiba et al., *Nature* **455**, 25 (2008).
[3] Tsuchiya et al., *ACS Nano* **10**, 1655 (2016).
[4] Lininger et al., *Chem. Mater.* **30**, 7922 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

# セッション11（学生講演）

2020年3月19日(木) 15:00 ～ 15:30 C2会場(電力貯蔵/固体/固体) (5222)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

## [3K20(学生講演)] $Li_3NaSiO_4$の $CO_2$吸収・放出挙動の解析

○平井 麻菜美[1]、神庭 伸吾[1]、丹羽 栄貴[2]、橋本 拓也[1] （1. 日本大学、2. 三重大学）

15:00 ～ 15:15

## [3K21(学生講演)] メカニカルミリング処理が Li添加 $NH_4MgF_3$のイオン伝導特性に及ぼす影響

○本橋 宏大[1]、松川 陽介[1]、中村 崇司[1]、木村 勇太[1]、ドライ アルンクマール[1]、河村 純一[1]、内本 喜晴[2]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学大学院、2. 京都大学大学院）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

3K20

# $Li_3NaSiO_4$ の $CO_2$ 吸収・放出挙動の解析

○平井麻菜美[1]、神庭伸吾[1]、丹羽栄貴[2]、橋本拓也[1]（日本大学[1]、三重大学[2]）
Analysis of $CO_2$ absorption and desorption behavior of $Li_3NaSiO_4$
Manami Hirai[1], Shingo Kaniwa[1], Eiki Niwa[2], Takuya Hashimoto[1] (Nihon Univ.[1], Mie Univ.[2])

## １．目的

可逆的に $CO_2$ を吸収・放出する物質は地球温暖化防止のキーマテリアルとして期待されている．$Li_4SiO_4$ は質量あたりの $CO_2$ 吸収量が大きく，700 ºC 以下という固体化学吸収材料としては比較的低温で $CO_2$ 吸収・放出を起こすため有望視されてきたが，$CO_2$ 分圧($P(CO_2)$)が 0.03 bar 以下では吸収速度が低下する問題があった．我々は $Li_3NaSiO_4$ が $CO_2$ 吸収量は $Li_4SiO_4$ に及ばないものの，平衡論的に $CO_2$ 吸収・放出がおこる温度・$P(CO_2)$ 領域は $Li_4SiO_4$ と大差なく両者のファントホッフプロットはほぼ一致していること，$P(CO_2)$が $10^{-2}$ bar 台でも $CO_2$ 吸収速度が $Li_4SiO_4$ より速いことを報告し，$CO_2$ 吸収・放出材料として有望であることを示してきた．

本物質の高い吸収反応速度の起源を明確にするには，吸収反応の律速段階を明らかにする必要がある．しかしながら，これが表面反応・拡散機構のいずれかについては明確となっていなかった．また本物質の $CO_2$ 吸収反応は

$$Li_3NaSiO_4 + CO_2 \rightarrow LiNaCO_3 + Li_2SiO_3 \qquad (1)$$

と表されるが放出反応が(1)式の逆反応となるか否か，および反応が可逆的に進行しサイクル特性を示すかといった実用上重要な事項については不明確であった．

本研究では特定の $P(CO_2)$下及び定温下での重量緩和曲線を解析，$CO_2$ 吸収反応の律速段階の温度・$P(CO_2)$ 依存性の検討を試みた．また温度サイクルにより(1)式の反応の可逆性および $CO_2$ 吸収・放出のサイクル特性の有無を検討した。

## ２．実験

試料は固相反応法により合成された，僅かに $Li_2SiO_3$ を不純物とする，ほぼ単相の $Li_3NaSiO_4$ を用いた．熱天秤（TG8120，リガク）に約 30 mg の試料をセット，$N_2$ ガスと $CO_2$ ガスの流量を制御して一定の $P(CO_2)$にした後，測定温度まで 100 ºC/min で昇温，一定の温度下での質量の経時変化よりヤンダーモデル等を用いて(1)式の反応速度を見積もった．また TG 内部の $P(CO_2)$を 1.00 bar にセット，温度を 860 ºC と 390 ºC で 5 回往復させ質量変化にサイクル特性があるか否かを検討した．

## ３．結果と考察

反応物が球であると仮定し、反応率を$\alpha$，見かけの速度定数を $k_p$’，反応時間を $t$ とすると(2)式が成立する．

$$\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}^n = k_p' t \qquad (2)$$

拡散過程が律速なら $n$=2，表面反応過程が律速ならば $n$=1 となる．従って横軸に$\log t$，縦軸に$\log\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}$をとり傾きが 1/2 または 1 の直線となれば各々拡散律速，表面反応律速と結論できる．Fig. 1 に $P(CO_2)$=1.00 bar での$\log t$ vs. $\log\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}$プロットを示す．404 ºC 以上では拡散律速であるが，360 ºC では表面反応律速となった．本律速段階の変化は $P(CO_2)$の低下によっても観測された．

また $P(CO_2)$=1.00 bar 下での 860 ºC と 390 ºC の温度サイクルにより，質量変化にサイクル特性が観測され、(1)の反応が可逆かつサイクル特性を示すことが分かった。

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。

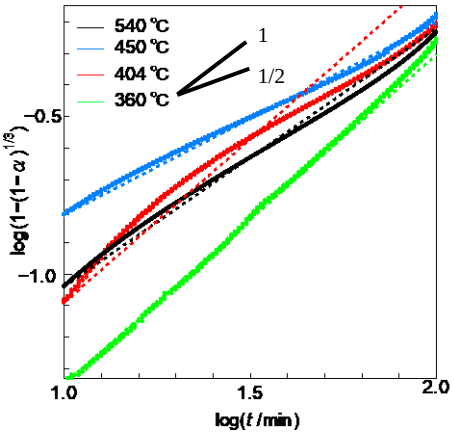



Fig. 1 Relationship between log$t$ and log{1-(1-$\alpha$)$^{1/3}$} of $CO_2$ absorption reaction of $Li_3NaSiO_4$ at $P(CO_2)$ = 1.00 bar

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3K21

## メカニカルミリング処理が Li 添加 $NH_4MgF_3$ のイオン伝導特性に及ぼす影響

○本橋 宏大[1],松川 陽介[1],中村 崇司[1], 木村 勇太[1], Arunkumar Dorai[1],
河村 純一[1], 内本 喜晴[2], 雨澤 浩史[1]（東北大[1], 京都大[2]）

Influence of Mechanical Milling Treatment on Ionic Conductivity in Li-doped $NH_4MgF_3$

Kota Motohashi[1], Yosuke Matsukawa[1], Takashi Nakamura[1], Yuta Kimura[1], Dorai Arunkumar[1],
Junichi Kawamura[1], Yoshiharu Uchimoto[2], and Koji Amezawa[1] (Tohoku Univ.,[1] Kyoto Univ.,[2])

### １．目的

有機無機ハイブリッドペロブスカイト化合物 $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$ は、導電率は室温で $10^{-8}$～$10^{-6}$ S cm$^{-1}$ 程度とそれほど高くはないものの、アニオン伝導性を有する[1,2]。これは、サイズの大きい多原子カチオンを含む化合物が有望なアニオン伝導体となりうることを示唆している。これを踏まえ、当グループでは、A サイトに $NH_4^+$をもつペロブスカイトフッ化物 $NH_4MgF_3$ をモデル材料に、そのフッ化物イオン伝導体としての可能性について検討してきた[3]。その結果、B サイトに 20%Li を置換固溶させた $NH_4MgF_3$ が、既存のフッ化物イオン伝導体と比べ、100ºC で $1.7\times10^{-4}$ S cm$^{-1}$ と比較的高い導電率を示すことを見出した。しかし、この材料を電気化学デバイスの電解質として応用することを考えると、さらなる導電率の向上が必要とされる。そこで本研究では、硫化物系リチウムイオン伝導体などでしばしば見られるメカニカルミリング処理による導電率の向上現象に着目した[4]。Li 添加 $NH_4MgF_3$ にメカニカルミリング（MM）処理を行い、これによる相状態の変化が同材料のイオン伝導特性に及ぼす影響を調べた。

### ２．実験

20%Li 添加 $NH_4MgF_3$ を固相反応法により合成した。得られた粉末に対し、遊星型ボールミルにより、回転速度 300 rpm、168 時間の MM 処理を行った。得られた粉末に対し、XRD 測定による相同定、DSC 測定による熱分析、TEM による形態観察、$^{19}$F MAS-NMR による局所構造観察を行った。また、得られた粉末を一軸加圧（200 MPa）により成型し、その導電率を、Au スパッタ膜を電極に用いた交流二端子インピーダンス測定により評価した。さらに、Pb/$PbSnF_4$/試料/$PbSnF_4$/Pb の順で圧粉された電子ブロッキングセルを作製した。これに対し直流分極法と交流二端子インピーダンス法による導電率測定を行い、両者の結果を比較することで、試料内のフッ化物イオン伝導性を評価した。

### ３．結果および考察

Figure 1 に、MM 処理前後の 20%Li 添加 $NH_4MgF_3$ の導電率の温度依存性を示す。MM 処理を施した試料において、導電率の大幅な向上が見られた。MM 処理を施した $NH_4MgF_3$ の XRD 測定では、回折ピークのブロード化が確認された。これより、MM 処理による試料の非晶質化、もしくは、結晶子の微細化が示唆された。また、TEM 観察からも、同様の傾向が確認された。さらに、DSC 測定の結果、MM 処理を施した $NH_4MgF_3$ では、0ºC 近傍でガラス転移、40ºC 近傍で結晶化と見られる挙動が確認された。Figure 1 に示される通り、MM 処理による導電率向上の度合いは、40ºC 以上で小さくなった。これらの結果は、MM 処理による導電率向上の要因の少なくとも一つが試料の非晶質化であることを示唆している。発表当日は、これらの結果に加え、$^{19}$F MAS-NMR による局所構造観察の結果についても議論する。

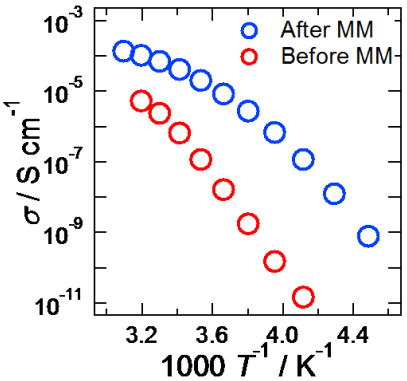



**Figure 1. Temperature dependence of electrical conductivities of 20%Li-doped $NH_4MgF_3$ prepared by mechanical milling for 0 and 168 hours.**

### 参考文献

(1) T.-Y. Yang *et al., Angew. Chem. Int. Ed.,* **54**, 7905 (2015). (2) 山口 周 *et al., 第 43 回固体イオニクス討論会要旨集,* 81 (2017). (3) 本橋 宏大 *et al., 電気化学会第 86 回大会,* 3H24 (2019). (4) F. Mizuno *et al., Adv. Mater.,* **17**, 918 (2005).

### 謝辞

本研究の成果の一部は、JST 未来社会創造事業（JPMJM18E2）の支援を受けて得られたものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

# 【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

## セッション1（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 09:45 ～ 11:00 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

[3L01(学生講演)] Zn電析初期過程における Zn原子表面拡散の第一原理計算及び kinetic Monte Carlo法による解析

○女部田 勇介[1]、大貫 浩介[1]、王 松毅[1]、國本 雅宏[1]、中井 浩巳[1]、本間 敬之[1] （1. 早稲田大学 先進理工）

09:45 ～ 10:00

[3L02(学生講演)] 陽極酸化電析法により形成した酸化タングステン光アノードに及ぼす熱処理の影響

○橋本 武[1]、笹野 順司[1]、横山 誠二[1]、伊﨑 昌伸[1] （1. 豊橋技術科学大学）

10:00 ～ 10:15

[3L03(一般講演)] 水溶液電解法によるシート状水酸化マグネシウムの積層析出と酸化物変換

○品川 勉[1,2]、千金 正也[1]、伊崎 昌伸[2] （1. 大阪産業技術研究所、2. 豊橋技術科学大学）

10:15 ～ 10:30

[3L04(一般講演)] $CuO/Cu_2O$積層型光活性層の光電気化学的形成

○阿部 紗佳[1] （1. 豊橋技術科学大学）

10:30 ～ 10:45

[3L05(一般講演)] Graphene oxide based nanostructured V2O5@RuO2 hybrid positive electrode for high performance pseudocapacitor

○PATIL AMAR[2]、岳 喜岩[1]、安 小偉[1,2]、シリソンブーンチャイ スチャダ[1,2]、于 涛[1]、吉田 曉弘[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）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3L01

## Zn 電析初期過程における Zn 原子表面拡散の第一原理計算及び kinetic Monte Carlo 法による解析

○女部田勇介[1]，大貫浩介[1]，王松毅[1]，國本雅宏[1]，中井浩巳[1]，本間敬之[1]（早大[1]）

Kinetic Monte Carlo study with First-principle Calculation of Zn Adatom Diffusion at Initial Stage of Zn Electrodeposition

Yusuke Onabuta,[1] Kosuke Onuki,[1] Songyi Wang,[1] Masahiro Kunimoto,[1] Hiromi Nakai,[1] and Takayuki Homma[1]
(Waseda Univ.[1])

### 1．目的

再生可能エネルギーの安定供給や電力平準化の要求に伴い，高いエネルギー密度，安価，安全性という点から大規模蓄電デバイスとしての Zn 二次電池が注目されている．しかし負極への Zn 異常析出による電池性能低下が課題であり，この析出形態制御に向けては，析出過程の解析による析出機構の理解が重要である．従来研究[1]では，その異常析出の析出初期に層状や突起状の析出が確認されているが，この初期過程においては，析出速度，析出原子の表面拡散速度等のバランスが析出形態に影響すると予想されるため，これらのパラメータと析出形態を関連付けた原子レベルのシミュレーションが有用と期待される．本研究では，電析のシミュレーションが可能な kinetic Monte Carlo(KMC)法と，原子レベルの解析を行う第一原理計算を用いたマルチスケールシミュレーションによって Zn 電析の初期過程の解析を行った．

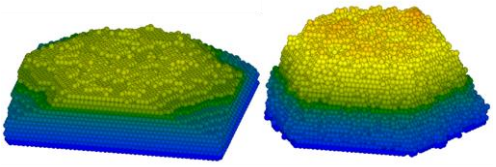
### 2．実験

KMC では，表面拡散の活性化障壁 $E_a$ をパラメータとすることで表面形態への影響を解析した．基板としては 13 nm×12 nm の基板を想定した（50 units×50 units，a = 2.6649 Å，c = 4.779Å）．Zn 電析初期には，(0001)を含んだ六角形状のマイクロステップの析出が実験的に示唆されているため[1,2]，(0001)で形成された六角形状の初期構造上への析出を想定してシミュレーションを行った．

この表面拡散についてのパラメータの解析のため，計算パッケージ Quantum ESPRESSO に実装された密度汎関数法による第一原理計算を行った．擬ポテンシャルにはウルトラソフト型，交換相関汎関数には PBE を用いた．溶媒及び電位の記述には ESM-RISM 法[3]を用いた．溶液は 6 M KOH の塩基性条件とした．

### 3．結果および考察

Zn 電析初期の状況を再現し，$E_a$ をパラメータとした KMC シミュレーションにより析出形態を観察した（図 1）．$E_a$ が 15 kJ/mol の場合には，六角形状の島状構造を保ちながら全体が平滑となる様子が確認された．それに対して，$E_a$ が 30 kJ/mol の場合には，六角形状の構造が[0001]方向に成長した山型の析出が確認された．このことから表面拡散の $E_a$ の差異によるナノレベルの析出形態への影響が確認できた．この $E_a$ の妥当性について検討するため，溶媒領域を含んだ第一原理計算によって，Zn(0001)上における Zn の adatom の表面拡散のポテンシャルカーブを算出した．比較として，Cu(111)上における Cu の adatom のポテンシャルカーブも算出した．この結果，Zn 上においては $E_a$ = 14.1 kJ/mol，Cu 上においては $E_a$ = 31.0 kJ/mol が得られ，電子状態の差異に起因した表面拡散挙動の相違が示唆された（図 2）．一般に，表面拡散の活性化障壁に関しては，低融点金属において低いことが知られており，従来の傾向とも一致した．この一連の結果から，Zn の adatom は速い表面拡散をすることで，初期核の形状を保ちつつ，層状に成長することが示唆された．また，$E_a$ に依存して析出形態が変化することも示唆された．KMC によってナノレベルの析出形態形成の様子を再現し，溶媒環境を再現した第一原理計算によってそのパラメータを解析することで，原子レベルの観点から析出形態の議論を行うことができた．このマルチスケールシミュレーションによって，原子・分子レベルの現象と析出形態の関連についての解析が期待できる．



(a) $E_a$ = 15 kJ/mol　(b) $E_a$ = 30 kJ/mol

図 1 $E_a$ 変化時の KMC 結果

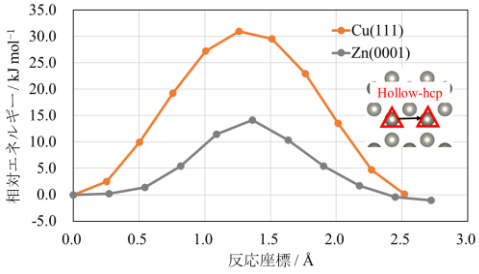



図 2 Zn(0001)及び Cu(111)上のポテンシャルカーブ

(1) T. Otani, Y. Fukunaka, and T. Homma, *Electrochim. Acta* **242**, 364 (2017).
(2) R.Y. Wang, D.W. Kirk, and G.X. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **153**(5), C357 (2006).
(3) S. Nishihara, and M. Otani, *Phys. Rev. B* **96**, 115429 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L02

## 陽極酸化電析法により形成した酸化タングステン光アノードに及ぼす熱処理の影響

○橋本武，笹野順司，横山誠二，伊崎昌伸（豊橋技科大）

Effects of Annealing on Tungsten Oxide Photoanodes Formed by Anodic Electrodeposition

Takeru Hashimoto, Junji Sasano, Seiji Yokoyama, and Masanobu Izaki (TUT.)

### １．目的

日本のエネルギー自給率は約9.6%と低く[1]，資源を輸入に頼っているのが現状である．そのため資源確保が国際情勢に影響を受けやすい．対応策として再生可能エネルギーの利用が考えられており，その一つとして，光触媒を用いた水分解による水素生成がある．水素は高効率で熱や電気などのエネルギーに変換が可能であり，次世代のエネルギー源として注目されている．水分解の効率を高めるには水素発生を担うカソード反応の効率向上だけでなく，アノードでの酸素発生反応の効率を高めることも重要である．光アノード材料として考えられているものに，酸化タングステン（$WO_3$）がある．$WO_3$ は 2.5-3.5 eV のバンドギャップを有する n 型半導体であるため，可視光領域の光エネルギーを用いることができる．$WO_3$ の代表的な作製法として，水熱合成法，ゾルーゲル法などがあるが，本研究室では陽極酸化電析法によって $WO_3$･$H_2O$ 薄膜を製膜することに成功している[2]．この材料の光触媒特性を向上させるためには熱処理による結晶水の除去，それに伴う結晶性の向上が有効であると考えられるため，本研究では熱処理が薄膜の構造に及ぼす影響に着目して検討を行った．

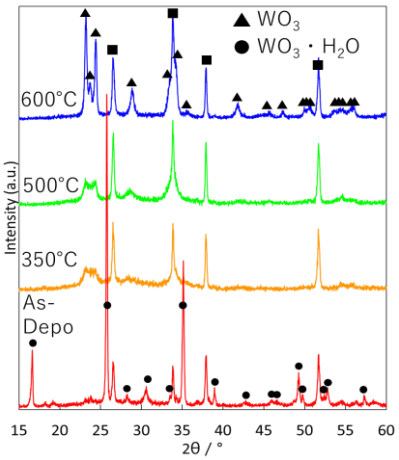



**Fig. 1 XRD patterns of annealed and as-deposited samples**

### ２．実験

製膜には三電極式セルを用いた．作用極，参照電極及び対極にはそれぞれ，フッ素ドープ酸化スズ(FTO)被覆基板，Ag/AgCl 電極(0.199 V vs. NHE)および表面酸化チタン板($TiO_2$)を用いた．$Na_2WO_4$･$2H_2O$ 0.03 mol/L 水溶液を $H_2SO_4$ で pH1.0 に調整したものを電解液とし，温度 70℃，電位+2.0 V vs. Ag/AgCl で 120 分間，陽極酸化電析を行った．電解液中に沈殿した粉末を熱重量示差熱分析で測定した結果に基づき，熱処理温度条件を決定した．各試料に対して設定した温度で 30 分間の熱処理を施した 光電流測定時には，窓付きビーカーを用いて上記の 3 電極式セルを構築したものを使用した．電解液には硫酸ナトリウム 0.1 mol/L を使用し，照射光の強度は 100 mW/cm$^2$ とした．

### ３．結果および考察

熱重量示差熱分析の結果から，100-230℃では吸着または膜中に取り込まれた水分子の脱離反応，230-350℃では結晶水の脱離反応，400℃以上では結晶度が増加していることによると思われる熱変化が観測された．この結果から熱処理温度を 200 - 650℃に決定した．Fig. 1 に熱処理を行った試料の X 線回折図形を示す．350℃の熱処理で $WO_3$･$H_2O$ を示すピークが消失し $WO_3$ を示すピークのみとなり，さらに高温では温度の上昇に伴うピーク強度の増加が確認できた．熱処理を行った試料を走査型電子顕微鏡で観察すると，表面および断面にて多数の直交している溝が生成されていることが確認できた．Fig. 2 示した $WO_3$･$H_2O$ の結晶構造を見ると，$H_2O$ 分子が配列した層が確認できる．熱処理温度の上昇に伴い $WO_3$･$H_2O$ の(020)面を示す 16.54° の XRD ピークの消失が確認できるため，熱処理によって $H_2O$ が抜けることで，結晶に多数の細長い溝が生成されたと考えられる．最後に熱処理を施した試料で光電流測定を行った．熱処理による結晶水の脱離に伴い光電流密度の増加及び皮膜の密着性の向上が見られた．

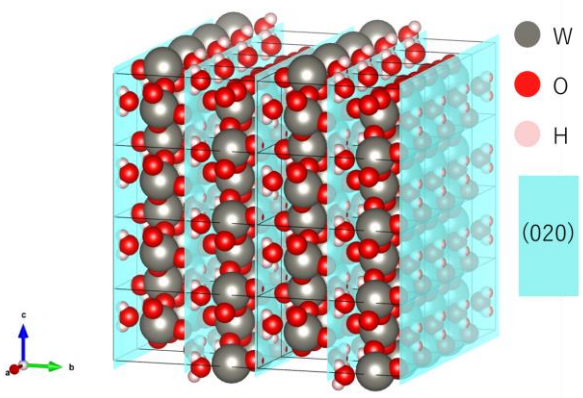



**Fig. 2 Crystal structure of $WO_3$･$H_2O$**

(1) IEA, ”World Energy Balances 2018”, (2018).
(2) K, Nishiyama, et al., Thin Solid Films, **625**, 29-34 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L03

## 水溶液電解法によるシート状水酸化マグネシウムの積層析出と酸化物変換

○品川　勉[1,2]，千金正也[1]，伊﨑昌伸[2]（大阪技術研[1]，豊橋技科大[2]）

Electrodeposition of stacked $Mg(OH)_2$ sheets and thermal conversion to MgO
Tsutomu Shinagawa,[1,2] Masaya Chigane,[1] and Masanobu Izaki[2] (ORIST,[1] Toyohashi Univ. Tech.[2])

### 1．目的

層状複水酸化物（LDH, $M^{II}_{1-x}M'^{III}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m}\cdot nH_2O$; $M^{II}$ = Mg, Ni, Zn; $M'^{III}$ = Al, Fe, Co; $A^{m-}$ = $Cl^-$, $NO_3^-$, $CO_3^{2-}$など）に代表される層状水酸化物は二次元構造の金属水酸化物が積層した化合物である．近年では，水分解触媒や化学センサー，電気化学キャパシタ等への応用で注目されているほか[1]，酸化物多孔質体形成の前駆体としても活用されている[2]．

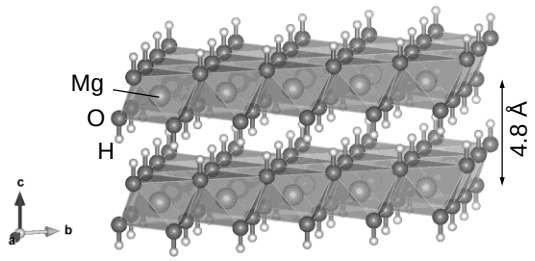



**Fig. 1.** Crystal structure of $Mg(OH)_2$.

水酸化マグネシウム（$Mg(OH)_2$）は，Fig. 1 に示すような六方晶系 brucite 構造をとる無色結晶であり，層間にアニオンや水和水を含まない最も単純な層状水酸化物のひとつとして知られている．brucite 構造は，多様な層状水酸化物に共通して存在する重要な基本骨格であり，これまでに水熱法やアルカリ沈殿法による $Mg(OH)_2$ の粉末合成や酸化物への熱的変換特性が研究されてきた．本研究では，水溶液電解法を用いた $Mg(OH)_2$ 成膜に着目し，電解条件（特に析出温度と電流密度）が析出形態に与える影響を調べた．

### 2．実験

$Mg(OH)_2$ の電析：50 mM（M = mol $L^{-1}$）の $Mg(NO_3)_2$ 水溶液を電解液（r.t.～85 °C）とし，ITO 基板または Si 基板を作用極（カソード），対極に Pt 電極を用いた定電流電解を実施した．MgO への熱的変換：得られた析出物を大気中 550～800 °C で 1 時間加熱処理し，酸化物に変換した．評価：加熱前，加熱後の析出物の析出形態および結晶構造を走査電子顕微鏡(FESEM)と X 線回折(XRD)で評価した．

### 3．結果および考察

電解液温度と電流密度が異なる 2 つの電解条件で ITO 基板上に析出したサンプルの表面 FESEM 像を Fig. 2 に示す．高温・低電流密度の電解条件では，直径約 1 μm の鱗片状粒子が基板面に対して垂直に成長した一方，低温・高電流密度の電解条件では，粒子形状が不鮮明となりシート状の析出物が基板上に積層して成長することがわかった．ITO 基板では 600 °C 以上の加熱処理が困難であることや，ITO 基板と MgO の XRD ピークが重なることから，酸化物への熱的変換においては，(100)Si 基板を使用した．Fig. 2(b)の電解条件で Si 基板上に得られたサンプルを 800 °C で加熱すると，111 単配向した多孔質な MgO が得られた．これは析出膜全体でトポタクティックな相変換[001-$Mg(OH)_2$→111-MgO]が進行したためと考えられる．

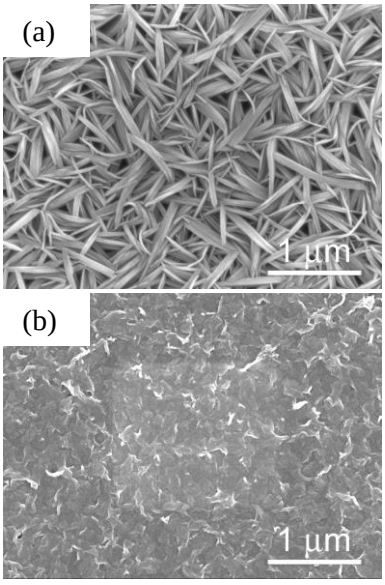



**Fig. 2.** Top-view FESEM images of deposits electrodeposited from 50 mM $Mg(NO_3)_2$ aqueous solution at (a) 85 °C and (b) r.t.

文献
1) H. Yin and Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 4873 (2016).
2) L. Poul, N. Jouini and F. Fiévet, *Chem. Mater.*, **12**, 3123 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L04

## CuO/$Cu_2O$ 積層型光活性層の光電気化学的形成

○阿部紗佳 [1]，笹野順司 [1]，横山誠二 [1]，伊﨑昌伸 [1]（豊橋技科大 [1]）

Photoelectrochemical Formation of CuO/$Cu_2O$ Stacked Photoactive Layer
Suzuka Abe,[1] Junji Sasano,[1] Seiji Yokoyama[1] and Masanobu Izaki[1] (Toyohashi Tech.[1] )

### １．目的

近年エネルギー不足や環境問題解決のため太陽光エネルギーを利用する動きが高まっており, 高いエネルギー変換効率が求められている．そこで現在までに異なるバンドギャップエネルギーを持つ複数の p 型半導体（2.1eV-p-$Cu_2O$ と 1.4eV-p-CuO）の積層体であるインタースタック CuO/$Cu_2O$ 光活性層を考案し，両酸化物が光電変換機能を示す事を実証している．しかし,電気化学的に形成した $Cu_2O$ 層を大気酸化させ CuO 層を形成する従来法では，CuO への酸化に伴いボイドなどの欠陥が発生し,変換効率が向上しないという課題が発生した [1].

そこで本研究では，電気化学的に形成した CuO 銅酸化物上に大気酸化を必要としない光電気化学析出法により CuO/$Cu_2O$ 積層体を構築し，積層体の構造や光学的性質に及ぼす製膜電位の影響を報告する.

### ２．実験

水溶液電解析出法を用いて FTO 基板上に製膜した CuO 上に，光電気化学堆積法により $Cu_2O$ を製膜した．実験には三電極式セルを用い，作用極に FTO 基板，参照電極に Ag/AgCl 電極，対極として CuO 製膜では Cu 板，$Cu_2O$ 成膜では Pt 板を用いた. 硝酸銅 0.05 mol/L, 硝酸アンモニウム 0.05 mol/L, アンモニア水 3.3 mL/0.2 L を用いて CuO を作製した．浴温は 25 ℃，製膜電位及び電荷量は 0.85 V Vs Ag/AgCl，1 C/$cm^2$ とした. $Cu_2O$ は，酢酸銅 0.4 mol/L, 乳酸 3 mol/L の溶液を NaOH で pH12.5 に調整した浴温 40 ℃ の水溶液中で、超高圧水銀灯を用いて CuO のバンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーの光を照射しながら製膜を行った. 製膜電位及び電荷量は-0.3 V, -0.4 V, -0.5V , -0.7 V, -1.0 V Vs Ag/AgCl, 1 C/$cm^2$ とした. 試料の評価は UV-vis 測定，X 線回折，電界放出形走査電子顕微鏡，外部量子効率測定装置を用いた.

### ３．結果および考察

硝酸アンモニア水溶液から電気化学的にバンドギャップエネルギー 1.5 eV の単斜晶系格子を有する針状粒子の集合体である CuO 層が形成されていた. -0.3V~-1.0V で $Cu_2O$ 層を堆積した CuO 層の UV-vis 測定，X 線回折の結果より，製膜された積層体が CuO, $Cu_2O$ の物性値にそれぞれ一致し、金属 Cu などを含有しないことを確認した．-0.4 V で作製した CuO/$Cu_2O$ 積層体の FE-SEM 断面画像を Fig.1 に示す. 針状の CuO 層の上に $Cu_2O$ 層が形成されている．-0.4 V より卑な電位では $Cu_2O$ 層の形成は十分に行われず，-0.7 V, -1.0V では全く形成されなかった．また，-0.3 V では $Cu_2O$ 層の形成は確認できたが完全に CuO 層を覆うことはできなかった.

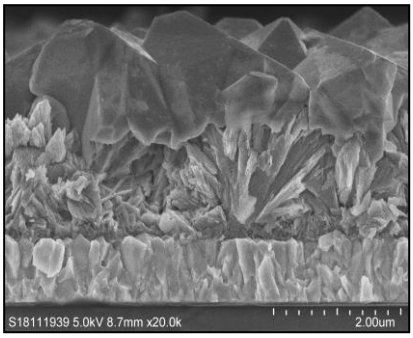



Fig.1 製膜電位-0.4V における CuO/$Cu_2O$ 積層体の FE-SEM 断面画像

-0.4V で作製した CuO/$Cu_2O$ 積層体の光電変換機能を外部量子効率測定により検討した結果を Fig. 2 に示す．-0.4 V, -0.5 V で作製した CuO/$Cu_2O$ 積層体では，バイアスをかけない状態では光電変換機能は確認できなかったが、バイアス付加により外部量子効率が観測でき、バイアス電圧と共に増加した．外部量子効率は CuO のバンドギャップエネルギーに近い 900nm 付近から観測されており、両層が光電変換層として機能していることを示唆している. CuO 層上 $Cu_2O$ 層の形成が完全でなかったことから，-0.3 V ではピークが確認されなかったと考えられる.

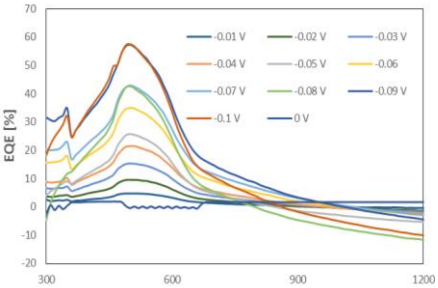



Fig.2 製膜電位-0.4V における CuO/$Cu_2O$ 積層体の外部量子効率測定結果

謝辞：本研究は科研費(19H02810)により行われたことを記し，謝意を評します.

参考文献 1 M. izaki, et al., ACS Appl. Enrg. Mater., 2(2019), 4833.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L05

## Graphene oxide based nanostructured $V_2O_5$@$RuO_2$ hybrid positive electrode for high performance pseudocapacitor

○PATIL　AMAR、岳　喜岩、安　小偉、シリソンブーンチャイ　スチャダ、于　涛、吉田　暁弘
阿布　里提、官 国清[1] (弘前大学)

**Graphene oxide based nanostructured $V_2O_5$@$RuO_2$ hybrid positive electrode for high performance pseudocapacitor**

Amar Patil, Xiyan Yue, Xiaowei An, Suchada Sirisomboonchai, Tao Yu, Akihiro Yoshida,
Abuliti Abudula and Guoqing Guan*
(Hirosaki Univ. *E-mail: guan@hirosaki-u.ac.jp)

### 1. Introduction

Nowadays, various energy storage devices including supercapacitors (SCs) and secondary batteries have been widely applied in the fields from portable machines to hybrid electrical vehicles [1]. The power and energy densities of them are important for their commercial applications. Generally, the storage capacities of different energy storage devices are strictly associated with their fundamental charge storage mechanisms and the charge kinetics at the electrode/electrolyte interface. Metal ion batteries (MIBs) such as lithium ion batteries always offer higher energy density owing to their reversible redox reactions linked with the interaction of alkali metal ions in the bulk of electrode materials. However, they always have lower ion diffusion ability, which limits their power density [2]. To achieve a higher power density, pseudocapacitor can serve as the complementary support to batteries.

### 2. Experimental Method

In a typical preparation process, GO solution was prepared by dissolving 0.02 g of GO powder in 50 ml DI water with ultrasonication for 4 h. Furthermore, 0.1 M ammonium metavanadate ($NH_4VO_3$) (0.58 g) was added in the solution and the pH of total solution was adjusted to 3 by diluted $H_2SO_4$. Thereafter, the prepared solution was transferred to a 100 ml Teflon-lined stainless autoclave, where the nickel foam was immersed in the solution. Then, the autoclave was placed in an oven at 120 °C (R-VO120), 150 °C (R-VO120) and 180 °C (R-VO120) for 8 h. Thin films were dried and annealed at 400 °C for 2 h. The solution of 0.01 M $RuCl_3 \cdot nH_2O$ and 0.1 M $(NH_4)_2S_2O_8$ in 50 ml DI water was transferred in Teflon-lined stainless autoclave. Then, the R-VO150 electrode was immersed and autoclave was placed in an oven at 60 °C for 2 h. After the deposition, the electrode was dried at 50 °C for 12 h. Herein, the synthesized electrode is nomenclated as R-VO150@RO.

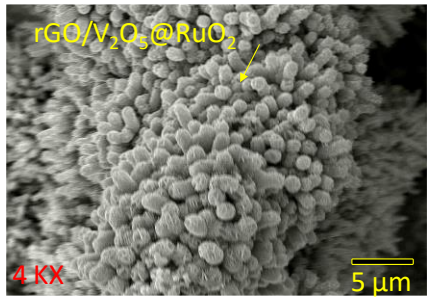


Fig. 1. SEM image of R-VO150@RO.

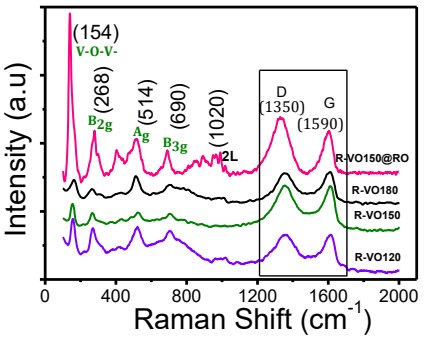


Fig. 2. Raman spectra of all electrodes.

### 3. Results and Discussion

The SEM image of R-VO150@RO electrode is depicted in Fig. 1. Herein, the electroactive sites could be easily available for the transfer of charge from the electrode materials to the current collector and the porous structure should be benefit for the ion diffusion with fast intercalation and deintercalation rates. As such, all the electroactive sites are expected to be involved in the charge storage process and finally improve the electrochemical performance. Fig. 2 shows the Raman spectra of the R-VO120, R-VO150, R-VO180 and R-VO150@RO electrode materials. The peak at 154 $cm^{-1}$ is attributed to V-O-V bonds present in $V_2O_5$ material. The peak at 690 $cm^{-1}$ is derived from '$B_{3g}$' vibrational modes with stretching vibrations of V-$O_1$. However, the main peak observed at 514 is related to the $RuO_2$ material [1, 2]. The two intense peaks at 1350 $cm^{-1}$ and 1590 $cm^{-1}$ indicate the presence of rGO in the electroactive material. Thus, these Raman analysis results confirm the formation of R-VO150@RO composite.

1. D. P. Dubal, S. Abdel-Azeim, N. R. Chodankar and Y.-K Han, iScience, 16 (2019) 50–62.
2. Q. Jiang, N. Kurra, M. Alhabeb, Y. Gogotsi and H. N. Alshareef, Adv. Energy Mater. 2018, 1703043.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

## セッション2（受賞講演/一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 11:00 ～ 12:00 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

### [3L06(学生講演)] 大ピッチ理想配列スルーホールメンブレンの高スループット形成

○小崎 真実[1]、柳下 崇[1]、益田 秀樹[1] （1. 首都大学東京）

11:00 ～ 11:15

### [3L07(一般講演)] 官能基を制御した酸化グラフェン膜によるイオン透過

○鯉沼 陸央[1]、溝口 拓哉[1]、重田 航[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）

11:15 ～ 11:30

### [3L08(受賞講演)] 構造制御を介した材料の機能デザイン

○安川 雪子[1] （1. 千葉工業大学）

11:30 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3L06

## 大ピッチ理想配列スルーホールメンブレンの高スループット形成

○小崎真実，柳下　崇，益田秀樹（首都大都市環境）

High Throughput Preparation of Ideally Ordered Through-Hole Membranes with Large Hole Period

Ozaki Mami, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

**１．目的**　サイズの揃った貫通細孔が規則配列したアルミナスルーホールメンブレンは，様々な応用が期待できる機能性材料である．我々は，これまでに，陽極酸化によって Al 材表面に形成されたポーラスアルミナから，効率的にスルーホールメンブレンを形成するための手法として，高濃度硫酸浴を用いた二層陽極酸化について報告してきた．本手法によれば，硫酸浴濃度と化成電圧を変化させることにより，様々な細孔周期の高規則性ポーラスアルミナを同一 Al 板から繰り返し形成することが可能となる．しかしながら，細孔周期が 1μm を超える大ピッチの高規則性アルミナスルーホールメンブレンの作製については，未だ，未検討であった．本報告では，高濃度硫酸浴を用いた二層陽極酸化による大ピッチポーラスアルミナの作製を行った結果を示す．特に，Al 板へのテクスチャリング処理と組み合わせることにより，1μm 周期理想配列スルーホールメンブレンの形成について検討を行った結果を示す．

**２．実験**　図 1 に実験手順の模式図を示す．まず，電解研磨した Al 板に規則的な突起配列を有する Ni モールドを押し付け，規則的な窪みパターンを形成した．その後，適切な条件下で陽極酸化を行い，1μm 周期で細孔が理想配列したポーラスアルミナを得た．電解液を高濃度硫酸に替えて，引き続き同一電圧条件下にて陽極酸化を行い，最後に皮膜底部を選択的に溶解除去し，アルミナスルーホールメンブレンを得た．また，皮膜剥離処理後のＡｌ地金に，本プロセスを繰り返すことにより一度のテクスチャリング処理により，大ピッチ理想配列スルーホールメンブレンの繰り返し形成を試みた．

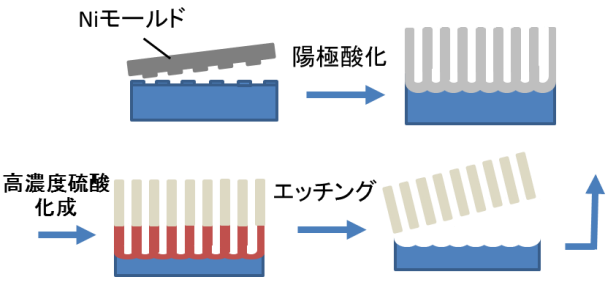



図１　実験プロセス

**３．結果および考察**　図 2 には，本手法により作製した細孔周期 1μm の理想配列アルミナスルーホールメンブレンの SEM 像を示す．それぞれ，剥離処理した後のメンブレンの表面と裏面の観察結果であるが，サイズの均一な貫通細孔が 1 μm周期で理想配列している様子か観察できる．また，図 3 には，剥離処理後の Al 地金の表面 SEM 像を示すが，均一なサイズの窪みが 1μm周期で規則的に配列している様子が観察された．この結果は，高濃度硫酸中で陽極酸化を行った際に，規則性を保持した状態で溶解性の高いアルミナ層が形成されたことを示している．しかしながら，長時間陽極酸化を行った際には，膜厚が厚くなるのに伴い細孔配列の規則性も低下している様子が確認された．このような窪み配列は，次の陽極酸化の際に細孔発生の開始点として機能するため，本プロセスを繰り返すことによって 1 μm周期理想配列ポーラスアルミメンブレンが高効率に作製できると考えられる．本検討で得られた，大ピッチ理想配列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．

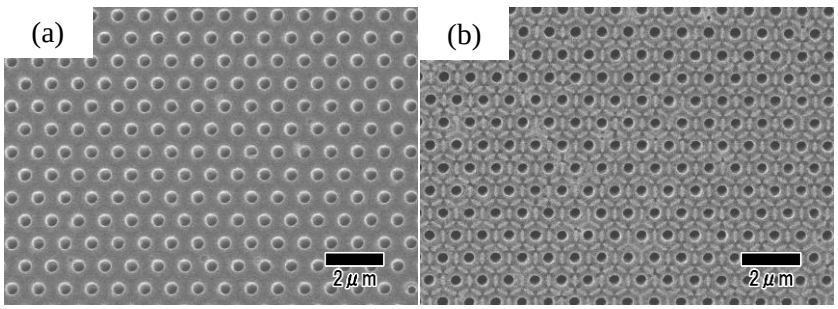



図 2　1μm 周期理想配列スルーホールメンブレン (a)表面，(b)裏面

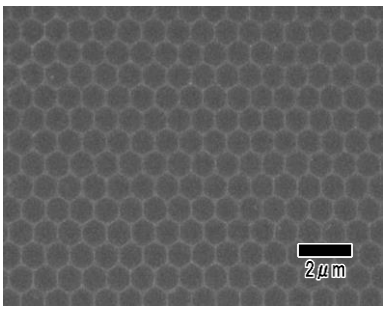



図 3　剥離処理後の地金表面

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L07

## 官能基を制御した酸化グラフェン膜によるイオン透過

○鯉沼　陸央，重田　航，溝口　拓哉，伊田　進大郎（熊本大）（

Ion permeation using graphene oxide membrane with controlled oxygen functional groups

Michio Koinuma, Wataru Omoda, Takuya Mizoguchi and Shintro Ida (Denka Univ.)

---

**1. 目的**

酸化グラフェン(GO)は、エポキシ基やカルボキシル基などの様々な表面官能基を持ち、また層間では多くの水分子を含むため、非常に高いプロトン伝導性を有することが知られている。また、GO は、その作製方法や作製後の処理方法によって、サイズだけでなく、表面官能基を制御することも可能である。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 [1]がその他の透過と GO の表面に存在するは酸素官能基との関係については、あまりわかっていない。GO の最も一般的な作製方法である Hummers 法で作製した場合、エポキシ基に加えて、ヒドロキシル基やカルボシキル基が生成するのに対して、発煙硝酸と KClO3 でグラファイトを酸化して作製する Brodie 法では、酸素官能基としてエポキシ基のみが存在することが分かっている。そこで、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酸素官能基を制御した GO 膜による NaCl および水の透過現象について検討した [2]。

**2. 実験**

$KMnO_4$ と硫酸を酸化剤として利用する Hummers' 法と $KClO_3$ と発煙硝酸を酸化剤として用いる Brodie 法により酸化グラファイトを作製した。作製した酸化グラファイトは、エチルアミンを用いて単層剥離して GO 分散液を作製した。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 膜の NaCl および水に対する透過実験を行った。透過実験後の GO 膜は、XPS, FT-IR, XRD, Raman などによって、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 は Brodie 法で作製した GO 膜(B-GO)および Hummers 法で作製した GO 膜(H-GO)の XPS、FT-IR および XRD の結果である。B-GO の XPS スペクトルでは、酸素官能基としては 287.1 eV 付近のエポキシ基(C-O-C)に対応するピークのみが検出され、また、FT-IR スペクトルも 1075 (C-O-C) $cm^{-1}$, 1246 (C-O) $cm^{-1}$, and 1391(C-O) $cm^{-1}$ のエポキシ基由来のピークが強く出現したのに対して、カルボキシル基に対応する 1632 $cm^{-1}$ のピークは出現しなかった。一方、H-GO では、XPS と FT-IR の結果ともに、ヒドロキシル基およびカルボキシル基が存在した。また、XRD の結果から、B-GO より H-GO の方が層間隔が広く、ともに、湿潤条件では層間隔が広がることが分かった。これらの結果は、カルボキシル基あるいはヒドロキシル基が存在すると層間に水が多く取り込まれることを示している。

表 1 の NaCl 水溶液中での GO 膜の透過実験の結果によると、H-GO の方が Na+イオンも水も速く透過するが、B-GO の方が水の選択性が高いことが分かった。

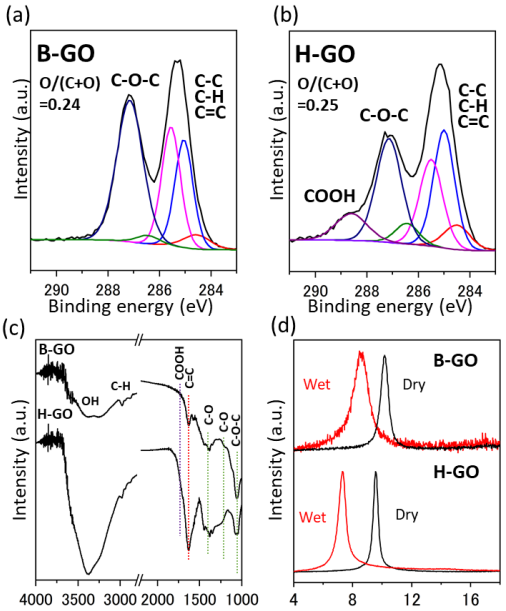



Fig.1 XPS spectra of (a) B-GO and (b) H-GO. (c) FT-IR and (d) XRD data of B-GO and H-GO.

Table.1 $H_2O$ and $Na^+$ ion permeation rates and water selectivity ($H_2O/Na^+$) of B-GO and H-GO membranes from NaCl aqueous solutions.

| Membrane | Feed NaCl [M] | $Na^+$ permeation rate [mmol/($m^2$·h)] | $H_2O$ permeation rate [mmol/($m^2$·h)] | $H_2O/Na^+$ |
|---|---|---|---|---|
| H-GO | 0.1 | 193 | 8481 | 44 |
| | 0.5 | 545 | 8010 | 15 |
| B-GO | 0.1 | 96 | 6219 | 65 |
| | 0.5 | 139 | 4429 | 32 |

1. H.Hatakeyama et.al. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 292.
2. T. Mizoguchi et al. *Chem. Lett.* **2020,** in press

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L08

## 構造制御を介した材料の機能デザイン

○安川雪子（千葉工業大学）

Design of physical functions though well-engineered structures in materials

Yukiko Yasukawa (Chiba Institute of Technology)

### １．目的

我々は磁気と電磁波の相互作用を利用した新しい原理に基づく材料の開発を目指した研究を行っている。具体的には「環境／人体に悪影響な高周波電磁波吸収材料の開発」、「磁気と光の相互作用を利用した新しいセンサ材料の開発」である。

我々は非常に周波数の高い（~$10^9$ Hz すなわち~GHz）電磁波を吸収可能なフェライト（$Fe_2O_3$ を主成分とする磁気材料）の開発に取り組んでおり、このようなフェライトのシートや薄膜を電子機器内部に実装して GHz 帯域の電磁波を吸収し、高周波電磁波の輻射抑制を目指している。磁気材料が発現する種々の磁気物性のうち、透磁率（μ）および磁気共鳴周波数（$f_r$）と呼ばれる物性が主に材料の電磁波吸収能を定義する。μが高いほど材料は効率よく電磁波を吸収し、$f_r$ が高いほど材料は高周波数の電磁波を吸収できる。従って GHz 帯域の周波数をもつ電磁波を吸収するフェライトの開発にはμが高く且つ $f_r$ も高いフェライトが要求され、我々は主に構造制御の観点から高μ・高 $f_r$ 材料の開発研究を行っている。

磁性合金 TbFeCo 薄膜は、磁性薄膜の中でも優れた磁気光学効果（磁気が光に対して及ぼす効果のこと。以下「MOKE」とする。）を示すことが知られている。一方、金属から励起される表面及び局在表面プラズモン共鳴（LSPR）は基礎研究が主流であったが、近年はプラズモンに由来した新奇機能を積極的にデバイスに活用する研究が盛んである [1,2]。我々は TbFeCo 磁性膜と Au ナノ粒子の LSPR を活用した磁気プラズモニック材料の開発と、将来的にこの材料の磁気センサへの展開を目指している [3,4]。本研究では高度な構造制御を介した Au ナノ粒子の優れた LSPR により、TbFeCo 磁性膜が示す $\theta_K$（MOKE による磁気旋光角のこと。強磁性の Fe 薄膜でも $\theta_K \leq 1°$ である。）の増大を実現し、これを活用した高感度磁気センサへの応用を目指している。

### ２．実験

六方晶系フェライトの 1 種である $BaCoTiFe_{10}O_{19}$ セラミックス粉末を合成し、これをポリマー並びに硬化剤等と混合して磁場中にてシート状に成型した。また $BaCoTiFe_{10}O_{19}$ 薄膜も作製し、シートと薄膜に電磁波を照射した際の動的な磁気物性を評価した。

$Si_3N_4$（保護層）／TbFeCo（MOKE 層）／$Si_3N_4$（制御層）／Au ナノ粒子／基板から構成される磁気プラズモニック試料を作製し MOKE を評価した。

### ３．結果および考察

$BaCoTiFe_{10}O_{19}$ セラミックス含有シートに対して 0.1~30 GHz の電磁波を照射し、電磁波の周波数に対するシートのμをはじめとする動的磁気物性を評価した。作製したシートは周波数 4 GHz の電磁波の吸収が可能なことを明らかとした。また試料の成膜条件を制御することにより、膜面内方向が磁化されやすい面内磁気異方性の $BaCoTiFe_{10}O_{19}$ 薄膜を得た。この薄膜では 20 GHz 超の電磁波の吸収を予測する結果が得られた。これは市場の電磁波抑制製品より 3 倍以上も周波数の高い電磁波の吸収を予測するものであり、シートも薄膜も構造制御に基づく GHz 帯域の新しい電磁波吸収材料の提案と考えている。

磁気プラズモニック材料を構成する Au が薄膜の場合と粒子の場合とで、$\theta_K$ には明瞭な差異が見られた。また TbFeCo 磁性薄膜の膜厚が 10 nm 以下で下地の Au ナノ粒子による影響を強く受けた試料では、ゼロ磁場での $\theta_K$ の値（これを $\theta_r$ という）が著しく増加した。Au ナノ粒子と TbFeCo 磁性薄膜のあいだに $Si_3N_4$ 制御層を成膜した試料では 0.3°以上の $\theta_r$ が観測され、これは我々がこれまでに作製した磁気プラズモニック材料のなかで最も顕著な MOKE の増大となった。この結果は $Si_3N_4$ により Au ナノ粒子の配列規則度が向上し、さらにプラズモン伝搬が効率的に実現された構造制御による結果だと考える。

(1) 西山宏昭, 電学誌 **137**, 361 (2017). (2) 菅野公二, 電学誌 **137**, 354 (2017).
(3) Yasukawa *et al.*, Nanotechnology **27**, 385605 (2016). (4) Hara *et al.*, Materials Transactions **60**, 718 (2019).

本研究の一部は文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームに参画する東京大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

# セッション3（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 13:00 ～ 14:15 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

## [3L09(一般講演)] セルロースナノファイバーのエレクトロニクスへの応用

齊藤 真希[1]、松井 響平[2]、野田 達夫[2]、○椎木 弘[1] （1. 大阪府立大学、2. 大阪府立大学高専）

13:00 ～ 13:15

## [3L10(学生講演)] 電極表面構造が水素発生反応に与える影響の解析に向けたマイクロパターン電極の作製

○佐久間 翔吾[1]、引間 稚菜[2]、藤村 樹[3]、福中 康博[4]、本間 敬之[1,2,3,4] （1. 早稲田大学先進理工学部応用化学科、2. 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻、3. 早稲田大学先進理工学研究科先進理工学専攻、4. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構）

13:15 ～ 13:30

## [3L11(学生講演)] ガスセンサ用金属電極作製及び電気的特性評価

○佐藤 翔太[1]、橋新 剛[1]、久保田 弘[1]、吉岡 昌雄[1] （1. 熊本大学）

13:30 ～ 13:45

## [3L12(学生講演)] 電析プロセスによる Snナノワイヤーの形成

○西岡 佑城[1]、柳下 崇[1]、薦田 康夫[2]、益田 秀樹[1] （1. 首都大学東京、2. 三井金属）

13:45 ～ 14:00

## [3L13(学生講演)] 局在表面プラズモン共鳴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）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

# 3L09

## セルロースナノファイバーのエレクトロニクスへの応用

齊藤真希[1]，松井響平[2]，野田達夫[2]，○椎木　弘[1]，（阪府大院工[1]，阪府大高専[2]）

Application of cellulose nanofiber to electronics

Maki Saito,[1] Kyohei Matsui,[2] Tatsuo Noda,[2] and Hiroshi Shiigi[1] (Osaka Pref. Univ.,[1] Osaka Pref. Univ. College Tech.[2])

### １．目的

本研究では，バイオマスから得られるセルロースナノファイバー（CNF）が軽量かつ高強度であり柔軟性にも優れることに着目し，金ナノ粒子（AuNP）との複合により CNF を導電化させることで，柔軟かつ生体適合性に優れた複合材料の開発を試みた。作製した複合膜について導電性や強度，耐薬性など物性評価を行った。またウェアラブルデバイスにおけるフレキシブル導電材としての応用を想定し，電気特性について調べた。

### ２．実験

CNF 分散液と金ナノ粒子分散液を混合し，吸引ろ過を行った。その後，乾燥させることで複合膜を得た。金の密度（19.3 $gcm^{-3}$）から，複合膜の金体積占有率（vol.%）を算出した。デジタルマルチメータを用いて複合膜の電気抵抗値を測定した。デジタルフォースゲージを用いて引張強度を測定した。塩酸，水酸化ナトリウム水溶液，有機溶媒などの各溶液に複合膜を浸漬し，超音波処理（45 kHz）を 30 分間行い，処理前後での複合膜の比抵抗率を比較した。

### ３．結果および考察

金ナノ粒子同様，CNF も水に分散して得られるため，両者は水を媒体として容易に混合できる。CNF と金ナノ粒子はいずれも負のゼータ電位を有するが，特定の pH 域において CNF の表面電荷は 0 となる。その pH 域では AuNP は負のゼータ電位を持つため AuNP 同士は互いに反発する。したがって，AuNP は凝集することなく CNF に疎に結合し，混合分散液は AuNP 特有の赤色を呈する。両者の結合が進行するのに伴い，赤色の綿状構造体が形成され（～4 時間），やがて赤黒色の沈殿が生じる。このとき，上澄み液に赤色の着色が見られなかったことから，分散液中のすべての AuNP が CNF に結合したものと推察された。溶液を攪拌すると沈殿は再び分散し，赤色の分散液が得られたが，しだいに赤色の綿状構造体が明確にあらわれ，再び赤黒色の沈殿が生じた。この場合も上澄み液に赤色の着色が見られなかった。このようなことから，混合溶液中の金ナノ粒子が水素結合を介して CNF に結合していると考えられる。[1] この混合溶液をろ過することで得られた複合膜の膜厚は 5-10 μm であり，柔軟性を有するとともに，金板の 6 倍の引張強度を示した。複合膜の色は金ナノ粒子含有量によって変化し，金体積占有率 1 vol%以下の複合膜は金ナノ粒子の凝集に由来する赤紫色，2 vol%以上では黒みがかった金色を呈した。

複合膜の比抵抗率は金体積占有率が増加するにつれ減少し，8 vol%付近で導体，13 vol%以上で金板と同等の比抵抗率（$2.9\times10^{-6}$ Ωcm）に達した（Fig.1）。電子顕微鏡観察から，複合膜中において金ナノ粒子は均一に分散しておらず，CNF に沿って存在している様子が確認された。金ナノ粒子の偏在によって導電経路が効率的に構築されたものと考えられる。

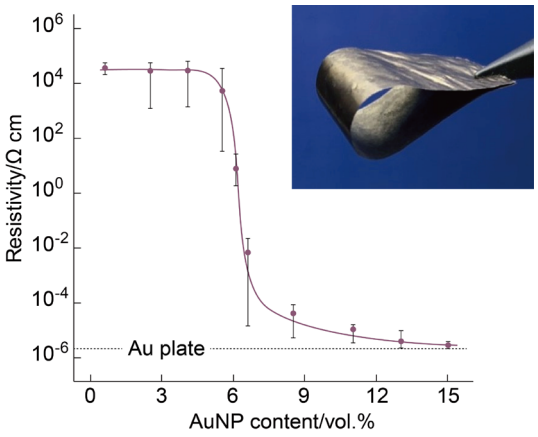



**Fig.1** Dependence of the electrical resistivity of the hybrid film on the volume content (vol.%) of AuNPs (n=5).

(1) H. Shiigi, T. Tomiyama, M. Saito, K. Ishiki, D. Q. Nguyen, T. Endo, Y. Yamamoto, X. Shan, Z. Chen, T. Nishino, H. Nakao, T. Nagaoka, *ChemNanoMat*, **5**(5), 581 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L10

## 電極表面構造が水素発生反応に与える影響の解析に向けたマイクロパターン電極の作製

○佐久間 翔吾[1], 引間 稚菜[2], 藤村 樹[3], 福中 康博[4], 本間 敬之[1,2,3,4] (早大先進理工[1], 早大先進理工研[2], 早大先進理工専攻[3], 早大ナノ・ライフ[4])

Fabrication of Micro-Patterned Electrodes for Analysis of Effect of Electrode Surface on Hydrogen Evolution Reaction
Shogo Sakuma[1], Wakana Hikima[2], Tatsuki Fujimura[3], Yasuhiro Fukunaka[4], Takayuki Homma[1,2,3,4] (Sch. of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.,[1] Dep. of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.,[2] Dep. of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.,[3] Res. Org. for Nano & Life Innovation, Waseda Univ.[4])

### １．目的

再生可能エネルギーを利用した水電解プロセスは，エネルギーキャリアとして有望視されている水素の製造プロセスとして注目されている．本プロセスに用いる触媒電極に，Pt 系材料が水素発生反応(HER)に高い活性を持つことが知られているが，コスト面等の課題から代替の触媒電極の開発が行われている．また，HER の効率化には電極表面で発生する気泡に起因する過電圧の抑制が重要であると知られており，電極表面構造が気泡の挙動に影響を与えることが知られているが [1],詳細なメカニズムは未解明な点が多く存在する．本検討では，電極表面構造が HER に与える影響の解析に向け，表面構造の系統的制御が可能であるマイクロパターン電極に着目し，単一の非貴金属で高い HER 活性を持つ Ni を電析することで，種々の表面構造を有する Ni マイクロパターン電極を作製し，HER に与える影響の解析を試みた．

### ２．実験

フォトリソグラフィ法を適用し，Cu 基板上にレジストパターンを形成した．この基板上に Periodic Reverse (PR) 電析法を適用して Ni を電析することで，マイクロパターン構造を有する Ni 電極を作製した．その際に適用した電析条件を表 1 に示す．作製した電極について表 2 に示す電解セル条件で HER 活性および反応効率の評価を行った．形成した電極の表面形態観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた．

表1 電析条件

| | |
|---|---|
| $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | 0.05 M |
| pH | 2.5 (HCl添加) |
| 浴温 | R.T. (24 ℃) |
| 電析法 | Periodic Reverse (PR) |
| W.E. | パターンCu |
| C.E. | Ptメッシュ |
| R.E. | Ag/AgCl |
| 電位 | -1.2 V vs. Ag/AgCl |
| | REST |
| ステップ数 | 8 ステップ |
| 1 ステップ | 20 s(-1.2V vs. Ag/AgCl) + 20 s(REST) |

表2 電解セル条件

| | |
|---|---|
| W.E. | Ni パターン |
| C.E. | Pt メッシュ |
| R.E. | Hg/HgO (1M KOH) |
| 電解液 | 1 M KOH |
| 浴温 | R.T. (24℃) |
| $N_2$脱気 | 20 分 |

### ３．結果および考察

露光条件やマスクを変えてフォトリソグラフィを適用し Cu 基板表面の Ni 被覆率が異なる円柱型，四角柱型のマイクロドット構造を持つパターン電極を形成した．また，四角柱型のマイクロドット配列に関して，四角柱が並列に並ぶ並列型(四角柱-1 型)と 45°回転千鳥配列型(四角柱-2 型)を形成した．そして，この 2 種類の電極を用いてマイクロドット間のピッチ形状が HER に与える影響の解析を行った．

触媒電極の HER 活性を評価するために LSV 測定(電位:REST～-1500 mV vs. Hg/HgO，走査速度: 10 $mVs^{-1}$)を行った．その結果，パターン構造によらず同程度の電位から HER に起因すると推測される電流密度の増加が確認され，マイクロドット形状による HER 活性への影響は小さいと考えられた．また，反応効率の評価を目的として，定電流電解(CP: -20 mA $cm^{-2}$，30 min)測定を行った．得られた電位プロファイルより，安定した反応の進行が推測される測定開始後 200 s から測定終了時の 1800 s における過電圧変化量を算出した結果，円柱型，四角柱-1 型，四角柱-2 型の順に大きくなる傾向が確認された．ドット側面形状が曲面の円柱型は平面の四角柱型よりも反応効率が優れ，ドット側面形状が平面より曲面の方が効率的に反応を進行すると推測された．さらに四角柱-1 型は四角柱-2 型よりも反応効率が優れ，ドット間のピッチ形状が反応効率に影響を与えることが示唆された．以上より，凸面を有する形状が HER 効率低下の抑制に寄与すると示唆され，このような凸状構造の制御が反応効率向上に向けたファクターの一つであると推測された．

### 参考文献

(1) S. H. Ahn et al, *Chem. Comm*. **49**, 9323-9325 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L11

## ガスセンサ用金属電極作製及び電気特性評価

○佐藤翔太[1]，橋新 剛[2]，久保田弘[3]，吉岡昌雄[4]
(熊本大院自然[1],熊本大院先端[2],熊本大院パルス[3],熊本大工技術[4])

Preparation of metal electrodes for gas sensors and evaluation of electrical characteristics

Shota Sato,[1] Takeshi Hashishin,[2] Hiroshi Kubota,[3] Masao Yoshioka,[4]
(GSST, Kumamoto Univ.,[1] FAST, Kumamoto Univ.,[2] IPPS, Kumamoto Univ.,[3] Tech. Div. Eng., Kumamoto Univ.[4])

### 1. 目的

$SnO_2$ や $WO_3$ などの酸化物半導体の電気抵抗変化から空気中の微量ガスを検出する半導体ガスセンサは毒性ガスや悪臭ガス，大気汚染ガスなどを検知することができ，室内環境の保全や医療用として人体から発生するガスの検知などに用いられている[1]．ガスセンサの評価装置内の回路とガスセンサ用の Au 電極をつなげるために熱処理が必要であり，この熱処理によって接着層である Cr 層と Au が合金化し電気的特性に悪影響を及ぼすことが問題視されている[2]．本研究では Cr と Au の厚さの比を変動させ，プロービング SEM を用いた電気的特性，二次イオン質量分析装置の深さ方向分析による Au/Cr 界面の元素拡散の観点で，従来の電極及び合金化前の電極を比較し，最適な Au：Cr 比を見出す．

### 2. 実験

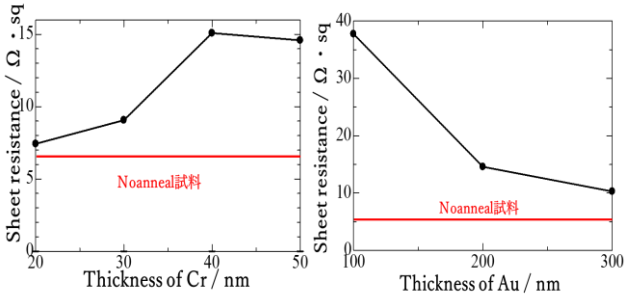
試料には$SiO_2$/Si基板上(10 cm×4 cm)に抵抗型真空蒸着装置を用い，$4.5\times10^{-5}$ Torrの圧力で，厚さを変えながらCr及びAuを蒸着した．密着性確認のため超音波洗浄を行った（アセトン: 45 kHz, 60 sec，純水: 100 kHz, 60sec）．ガスセンサ用電極のオーミック接合に用いられる熱処理条件(600 ℃, 30 min, in air)で加熱した．その後，プロービングSEMを用いてI-V挙動を評価し，二次イオン質量分析装置を用いて表面及び界面の元素の拡散状態を調査した．

### 3. 結果および考察

Fig. 1 (a)に Au の厚さを変えず Cr の厚さを変えた際のシート抵抗を，(b)に Cr の厚さを変えず Au の厚さを変えた際のシート抵抗を示す．また，熱処理前の Au 電極のシート抵抗を直線で示す．Cr を薄くするほど，Au を厚くするほどシート抵抗が減少し，熱処理前の Au 電極のシート抵抗に近づいていることが分かった．また Au を厚くするよりも，Cr を薄くするとシート抵抗が大きく下がる傾向にあった．

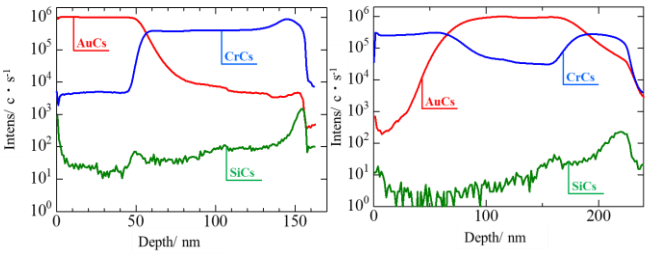
Fig. 2 に熱処理前後の深さ方向分析の結果を示す．熱処理したことにより Cr 層が表面層に拡散していることが分かる．プロービング SEM は表面に電気を流しているため，最表面にまで Cr 層が現れたことで，Cr の影響が大きくなり，シート抵抗が下がったと考えられる．

また，Cr 層の厚さを 10 nm 以下にすると超音波洗浄により Au 層が剥離した．この Au 層と Cr 層の最もシート抵抗の低い組み合わせで試料を作製したところ，さらに低いシート抵抗となる試料を作製することができた．




(a) (b)

Fig. 1 Film thickness dependence of normalized sheet resistance: (a) variation of Cr (Au thickness: 200 nm), (b) variation of Au (Cr thickness: 50 nm).




(a) (b)

Fig. 2 Depth profile of (a) as deposit; (b) annealing (600 ℃, 30 min); in a magnetic sector instrument using $Cs^+$ ions. Red curve: AuCs, Blue curve: CrCs, Green curve: SiCs.

【参考文献】
(1) 電気化学会 化学センサ研究会 編，先進化学センサ, TRC-11.
(2) A. Munitz, Y. Komem, *The Solid Films* **37**, 171 (1976).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L12

## 電析プロセスによる Sn ナノワイヤーの形成

○西岡佑城[1]，柳下　崇[1]，薦田康夫[2]，益田秀樹[1]（首都大都市環境[1]，三井金属[2]）

Preparation of Sn Nanowires by Electrochemical Deposition
Yuki Nishioka,[1] Takashi Yanagishita,[1] Yasuo Komoda,[2] Hideki Masuda,[1]([1]Tokyo Metropolitan Univ., .[2]Mistui Mining & Smelting)

**１．目的**　金属ナノワイヤーは，微細配線や透明電極など様々な応用が期待できる機能性材料であることから，近年，その重要性が高まっている．金属ナノワイヤーを各種応用に用いるためには，効率的な作製手法の確立が課題となるが，化学還元法やテンプレート電析法にもとづく既存の合成法では，金属ナノワイヤーを高スループットに形成することは容易ではない．他方，水相と有機相からなる二相電解液を用いる二相電析法によれば，金属（Cu）ナノワイヤーを効率的に形成することができる[1]．二層電析法では，通常の電析で形成されるデンドライトとは明らかに形状が異なるナノスケールのワイヤーが形成される．本発表では，二相電析法にもとづいて新たに Sn ナノワイヤーの形成が見出されたので，その結果について報告する．

**２．実験**　図１に実験プロセスを示す．実験には，Sn の塩を含む水相と有機相からなる二相電解液を用いた．電析による Sn ナノワイヤーの形成は，作用極を有機相中に浸漬して定電圧条件下で電解することで行った．得られた試料の形状および構造評価には，SEM，TEM, XRD を用いた．

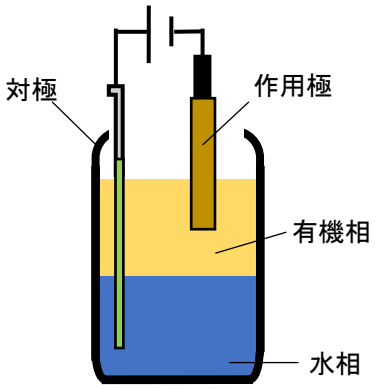


図１　実験概要

**３．結果および考察**　図２には、本検討で得られた典型的なナノワイヤーの SEM 像を示す．SEM 像より．直径均一性に優れたナノワイヤーが電極表面に形成されている様子が観察された．得られたナノワイヤーの平均直径を SEM 像より測長した結果，75nm であった．図３には，電析で得られたナノワイヤーの XRD パターンを示す．XRD 測定の結果，　Sn に由来する回折パターンが観察された．この結果より，本検討で得られたナノワイヤーは Sn ナノワイヤーであることが示された．

[1] 薦田他，特許　第 5249642 号(2013)．

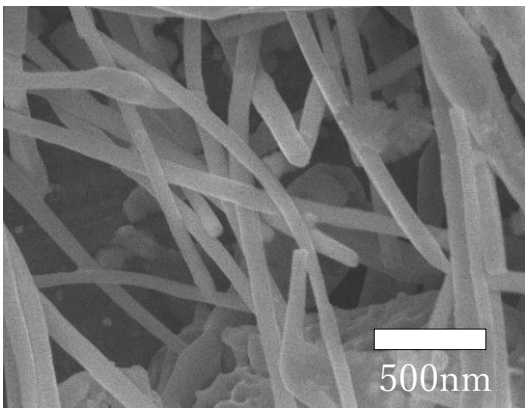


図 2　電析によって得られたナノワイヤーの SEM 像

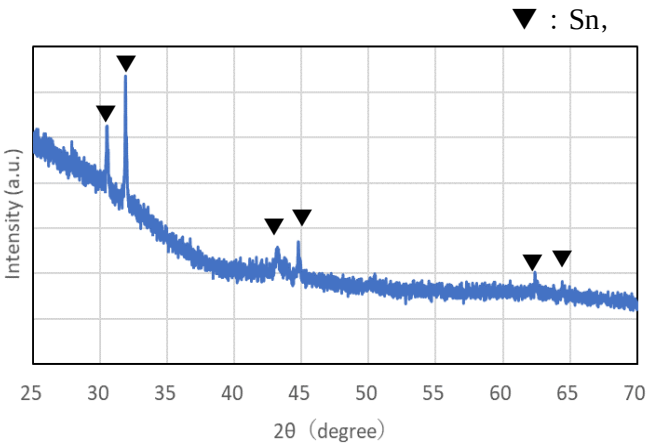


図 3　ナノワイヤーの XRD パターン

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L13

## 局在表面プラズモン共鳴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 by Localized Surface Plasmon Resonance
Naoko Yamaguchi,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Yasuyuki Tsuboi,[2] Susumu Kuwabata,[3] Hajime Ishihara,[3] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka City Univ.,[2] Osaka Univ.[3])

### 1．目的

量子サイズ効果を示す多元半導体量子ドットでは、その物理化学特性が粒子サイズとともに粒子組成によって大きく変化する。この特徴は、CdSe や PbS などの二元半導体量子ドットにはないものであり、幅広い光学特性の制御が可能なことから、太陽電池の光吸収層や発光材料への応用を目指して近年活発に研究されている。液相合成された多元量子ドットは、粒子ごとにサイズと組成にばらつきがあるが、より高精度に光機能を制御するためにはこれらを単一なものとする必要がある。本研究では、Cd フリー量子ドットとして注目されている $ZnS\text{-}AgInS_2$ 固溶体半導体（$(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$,ZAIS)）量子ドットを対象とし、まずサイズの精密分離法の開発を目指した。薄層クロマトグラフィー(TLC)に Au 粒子を担持し、光生成したプラズモン増強電場による光捕捉[(1)]を利用して量子ドットのサイズ分離を試みた。

### 2．実験

クエン酸法で合成した球状 Au 粒子（粒径 ：12 nm)を、オクタデシル基で修飾された逆相シリカゲル TLC プレートの一部分に幅が約 7 mm の帯となるよう担持した。この際、Au 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。平均粒径が 12 nm および 19 nm の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)]。クロロホルムとオレイルアミン混合溶液を移動相とし、種々の光強度の 620 nm 単色光照射下で、ZAIS 量子ドットを Au 担持 TLC プレー上に展開させた。

### 3．結果および考察

光強度 0.89 W $cm^{-2}$ で光照射しながら、サイズ 19 nm の ZAIS 量子ドットを展開したところ、Fig.1 挿入図に示すように、Au 粒子固定領域で量子ドットが捕捉され、展開位置($R_f$ 値)が $R_f$= 0.25 となった。しかし、光照射しない場合では、量子ドットの光捕捉は見られず、$R_f$= 0.65 の位置まで移動した。Au 担持 TLC プレートに種々の光強度で 620 nm 単色光照射を行いながら展開した際の、ZAIS 量子ドットの $R_f$ 値と光強度との関係を Fig. 1 にまとめた。いずれの粒子サイズにおいても、光未照射ではほぼ同じ $R_f$ 値（0.6~0.7）にまで展開されることがわかる。一方、光照射を行った場合では、約 0.8 W $cm^{-2}$ 以上の光強度では、いずれのサイズの量子ドットも Au 粒子担持部分に捕捉された。さらに照射光強度を弱くするにつれ $R_f$ 値が増加した。Au 粒子担持部分に捕捉される光強度の閾値を比較すると、12 nm 量子ドットでは 0.76 W $cm^{-2}$ であるのに対し、19 nm 量子ドットでは 0.63 W $cm^{-2}$ となった。より大きな量子ドットでは低い光強度で効果的に Au 粒子に捕捉されることがわかった。また、Au 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 $R_f$ 値はいずれの光強度においても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 粒子のプラズモン増強電場による光捕捉によって量子ドットの展開速度が遅くなり、その度合いが量子ドットのサイズによって大きく異なることを示す。

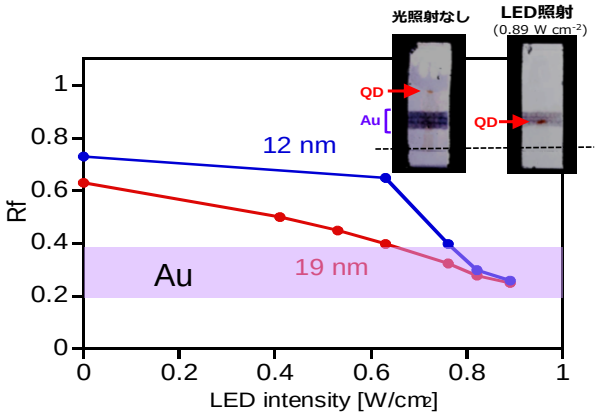



**Fig. 1** Relationship between the $R_f$ value of ZAIS QDs and the light intensity of 620 nm-light irradiation. (inset) Photographs of ZAIS QDs-spotted Au-TLC plates after the development with and without light irradiation.

(1) Y. Tsuboi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2957 (2014). (2) T. Torimoto, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 27151 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

# セッション4（一般講演）

2020年3月19日(木) 14:15 ～ 15:30 C3会場(キャパシタ/キャパシタ/マイクロ-ナノ) (5223)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

## [3L14(一般講演)] シンクロトロン光光励起反応によるナノ・マイクロ粒子生成

○山口 明啓[1]、桜井 郁也[2]、岡田 育夫[2]、内海 裕一[1] （1. 兵庫県立大学、2. 科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センター）

14:15 ～ 14:30

## [3L15(一般講演)] 液中レーザー溶融法を利用した球状 GaN粒子の作製と評価

○児玉 裕美[1]、和田 裕之[1] （1. 東工大物質理工）

14:30 ～ 14:45

## [3L16(一般講演)] 液中レーザーアブレーション法を用いた銅ナフタロシアニンナノ粒子の作製と光音響イメージングへの応用

○大村 景太[1]、中村 健太郎[2]、和田 裕之[1] （1. 東京工業大学 物質理工学院、2. 東京工業大学 科学技術創成研究院）

14:45 ～ 15:00

## [3L17(一般講演)] Cu添加によるダンベル型 ZnS-$AgInS_2$固溶体ナノ粒子の光化学特性制御

○常泉 修平[1]、亀山 達矢[1,2]、桑畑 進[3]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. JST-さきがけ、3. 大阪大学）

15:00 ～ 15:15

## [3L18(一般講演)] 流動性媒体中での高分子との相互作用による磁気微粒子の流体力学的振舞の変化

竹原 万莉那[1]、趙 辛堯[1]、○北本 仁孝[1] （1. 東京工業大学）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

# 3L14

## シンクロトロン光光励起反応によるナノ・マイクロ粒子生成

○山口明啓(yamaguti@lasti.u-hyogo.ac.jp)[1]，桜井郁也[2]，岡田育夫[2]，内海裕一[1]
（兵庫県立大学[1]，あいちシンクロトロン光センター[2]）

Synthesis of nano- and micro-scale particles using synchrotron radiation radiolysis-induced chemical reaction
Akinobu Yamaguchi,[1] Ikuya Sakurai,[2] Ikuo Okada[2], and Yuichi Utsumi[2] (Univ. Hyogo.,[1] Aichi SR.[2])

### １．目的

放射光は、非常に輝度が高く、エネルギーを選択的に利用可能な光源であることから、物質との相互作用を選択的に励起することが可能である。この光と物質との相互作用を利用することで、たんぱく質や各種物性測定に活用されている。光と物質との相互作用をさらに積極的に利用すると、材料の加工や化学反応を励起することも可能となる。以上の理由から、X 線微細加工プロセスへの展開や液相化学反応等の研究開発が進められてきた。

本研究では、X 線を液相に直接、照射することで、溶液からの粒子生成を行い、その粒子生成過程の反応機構の究明と応用展開を検討することを目的として研究を行う。[1, 2)]特に本研究では、固液界面にも着目し、液相中の放射光光励起化学反応による粒子生成の基板依存性についても研究を行う。

### ２．実験

溶液として酢酸銅水溶液 $Cu(COOCH_3)_2$ 水溶液を準備した。溶液セル中にシリコン基板や金属基板等を浸漬させて X 線を照射した。X 照射後に、浸漬させた基板を溶液セルから取り出して、純水洗浄を行った。それらの基板を走査線型電子顕微鏡及び顕微ラマン分光法等の手法によって、表面観察や組成分析を行い、X 線光励起化学反応の機構究明を行う。X 線光源として、あいちシンクロトロン光センターBL8S2 を用いた。

### ３．結果および考察

酢酸銅水溶液 $Cu(COOCH_3)_2$ 単体に 5 分間 X 線照射を行った結果、粒子生成は見られなかった。次に、酢酸銅水溶液 $Cu(COOCH_3)_2$ に少量のエタノールを添加した水溶液を準備して、X 線照射を行った結果、Fig. 1 に示すようにシリコン基板上に粒子が固着していることが分かった。EDX 測定によって、この粒子は酸化銅であることが分かった。酸化銅には、3 つの組成があり、組成分析の結果、CuO 及び $Cu_2O$ を主たる混合組成であることが分かった。[3)]

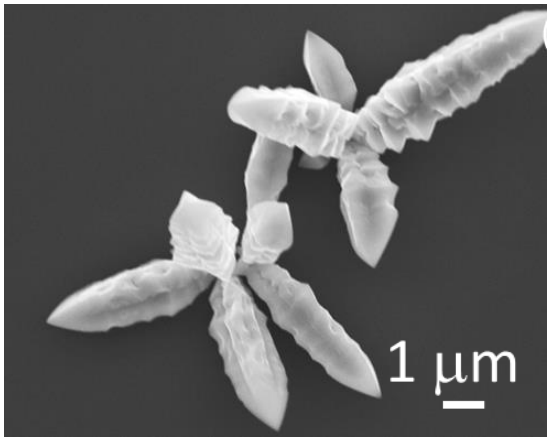


Fig. 1 SEM image of particles immobilized onto a silicon substrate by X-ray radiolysis-induced photochemical reaction.

次に顕微ラマン分光測定も行った結果、EDX の結果を補完する結果を得られた。X 照射によって、溶液に照射すると水の電離作用が励起され、様々な活性ラジカルが生成する。強い酸化作用を有する OH-を除去して、系全体の反応を還元方向に進めるために、エタノール等のスカベンジャーが必要になると考えられる。[3, 4)]本実験では、酢酸銅水溶液に対する X 線励起粒子生成に関するエタノール混合比依存性及びアルコール直鎖依存性を測定した。その結果、エタノール混合比については粒子成長が最大となる混合比が存在することが分かった。また、アルコール直鎖依存性では、ブタノール以上の高級アルコールになると粒子生成が起きないことを確認した。その理由は、アルコールの水への溶解度に起因していると考えられる。X 線照射による基板からの 2 次電子発生や粒子生成・成長・凝集時の基板との相互作用が考えられるので、基板依存性についても測定を行った結果について講演で報告する。

(1) A. Yamaguchi, T. Matsumoto, I. Okada, I. Sakurai and Y. Utsumi, Materials Chemistry and Physics **160**, 205 (2015).
(2) A. Yamaguchi, I. Okada, I. Sakurai and Y. Utsumi , Japanese Journal of Applied Physics, **55**, 055502 (2016).
(3) A. Yamaguchi, I. Okada, I. Sakurai, H. Izumi, M. Ishihara, T. Fukuoka, S. Suzuki, K. Elphick, E. Jackson, A. Hirohata, and Y. Utsumi, Journal of Synchrotoron Radiation **26**, 1986 (2019).
(4) G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 513 (1988).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L15

## 液中レーザー溶融法を利用した球状 GaN 粒子の作製と評価

○児玉裕美，和田裕之，（東工大）

## Preparation and Characterization of GaN Spherical Particles by Pulsed Laser Melting in Liquid

Hiromi Kodama, and Hiroyuki Wada (Tokyo Inst. Tech.)

### １．目的

液中レーザー溶融法は、液中の懸濁したナノ粒子にパルスレーザーを照射することにより粒子の急速加熱と溶融が生じ、液中でナノ粒子からサブマイクロサイズの溶融液滴を形成することで球状粒子を得る手法である[1]。本手法は、比較的弱いレーザーフルエンスでの照射で球状粒子が得られる。さらに、照射するレーザーフルエンスや分散媒の選択によって球状粒子の粒径や組成を制御出来ることが知られており[2]、汎用性と拡張性が高い手法である。液中レーザー溶融法は Au[3] や ZnO[2] など様々な組成の球状粒子が作製されているが、窒化物や半導体での報告例は少なく[4]、特に GaN については現在報告例がない。GaN は硬度が高く安定性に優れているなどの特性を持ち、さらにリンやヒ素などの毒性のある元素を含んでおらず安全な物質であるため、容易に球状粒子化が可能となれば幅広い応用が期待できる。

本研究では GaN 球状粒子作製を試み、作製した粒子の特性評価を行った。

### ２．実験

窒素ガス置換（酸素量：0.1 %以下）したグローブボックス内で、超純水 3 mL に GaN パウダー0.6 mg を分散させた懸濁液に窒素ガスバブリングを 20 min 行った。バブリング後は、グローブボックス内でガラスセルと蓋をパラフィルム、テフロンテープ、パラフィルムの順で密閉させた。

撹拌を行いながら、レーザーを高いフルエンスで一段階目の照射をし、球状 GaN 粒子の原料となる GaN ナノ粒子を作製した。その後、作製した GaN ナノ粒子懸濁液に低フルエンスで二段階目の照射をすることにより、球状 GaN 粒子を作製した。

### ３．結果および考察

一段階目の照射を 400 mJ/cm$^2$ で 15 min と固定してナノ粒子作製を行い、二段階目の照射フルエンスを変化させた際の SEM 像観察結果を Figure 1 に示す。二段階目の照射フルエンスは 50, 100, 150, 200, 300 mJ/cm$^2$、照射時間は 30 min とした。

どのフルエンスにおいても球状に近い粒子が観察された。一方で、二段階目の照射フルエンスを高くするほど球状に近い粒子は増加し、ナノ粒子は減少した。また、フルエンスを増加させるほど大きい粒子が増えたように SEM 像から観察された。作製したナノ粒子が凝集し、溶融する際に高フルエンスの方が溶融しやすいために大きい粒子が作製されたと考えられる。

小さい粒子は比較的平滑であるのに対し、大きい粒子ほど凸凹の多い球状粒子となって観察された。これは大きい粒子になるほど溶融するためのエネルギーが必要となるためであると考えられる。

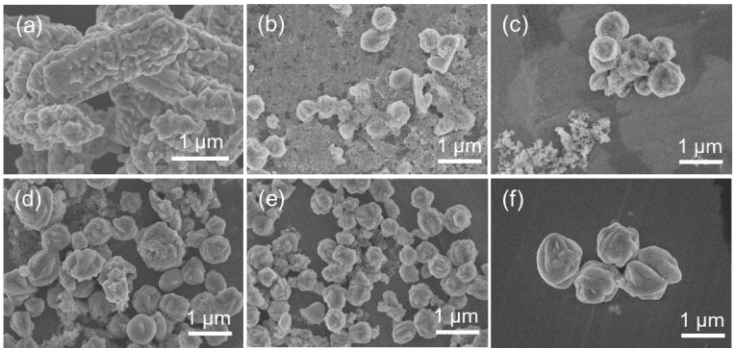



Figure 1. SEM images of GaN particles after irradiation for (a) raw particles, (b) 50 mJ/cm$^2$, (c) 100 mJ/cm$^2$, (d) 150 mJ/cm$^2$, (e) 200 mJ/cm$^2$ and (f) 300 mJ/cm$^2$.

(1) Y. Ishikawa, et al. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 161110 (2007).
(2) H. Wang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6361 (2010).
(3) Z. Swiatkowska-Warkocka et al. *Langmuir*, **28**, 4903 (2012).
(4) K. Kawasoe, et al. *Appl. Phys. B*, **119**, 475 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L16

## 液中レーザーアブレーション法を用いた銅ナフタロシアニンナノ粒子の作製と光音響イメージングへの応用

○大村景太，中村健太郎，和田裕之（東工大）

Preparation of copper naphthalocyanine nanoparticles by laser ablation in liquid and characterization for photoacoustic imaging

Keita Omura, Kentaro Nakamura, and Hiroyuki Wada (Tokyo Inst. Tech.)

### １．目的

生体内観察技術である光音響イメージングに用いるための新規造影剤として銅ナフタロシアニン (以下 CuNc) を液中レーザーアブレーション法によりナノ粒子化し、物性および光音響信号の強度を評価した。

光音響イメージングは断続光を造影剤に対して照射することで光エネルギーが熱エネルギーに変換され、この熱エネルギーにより造影剤が膨張収縮を繰り返すことで超音波が発生することを利用したイメージング技術である[1]。この光音響イメージングは高コントラストで体の深い部分までイメージングが可能であるという利点があるが腫瘍細胞の観察など体の深部の測定には造影剤が必要となる。造影剤はヘモグロビンや水など生体内の物質による吸収が少ない近赤外領域に吸収を持ち、体内から排出されにくい大きさである 10 nm 以上、かつ 500 nm 以下で水に不溶であることが望ましいとされる。また、大きさが 20-200 nm 程度の粒子は Enhanced Permeability and Retention 効果 (EPR 効果) によってがん細胞に選択的に蓄積されることも知られている[2]。本研究では、近赤外領域に非常に強い吸収を持ち、分子骨格において高い平面性を有するため難溶性である CuNc を液中レーザーアブレーション法でナノ粒子化し、光音響の新規造影剤として検討した。

### ２．実験

CuNc 5 mg を純水 20 mL 中に分散させ、撹拌しながら波長 532 nm の Nd:YAG レーザーを照射し、ナノ粒子を作製した。特性評価は紫外可視分光法 (UV-vis)、動的光散乱法 (DLS)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、ラマン分光分析、X 線回折測定 (XRD)、光音響信号強度の測定を行った。

### ３．結果および考察

Fig.1 に照射時間を変化させた際の吸光度を示す。吸光ピークは 700 nm 付近で、照射時間を増加させると吸光度が上昇した。生成ナノ粒子の粒径は、照射時間 10 秒のものは 170 nm 程度、それ以上のものは 80 nm 程度で、特定の形状を持たない不定形であった。Fig.2 は Fig.1 をピーク強度で規格化したもので、照射時間が長いものは短いものと比較して 790 nm に存在するサブピークの比率が小さくなった。原料とナノ粒子のラマン分光測定の結果を比較することにより CuNc 自体の化学組成の変化ないことが示唆された。次に XRD 測定を行ったところ、Fig.3 のように部分的な変化が見られた。ラマン分析で変化がなかったにも関わらず、XRD スペクトルに変化が見られたことから、CuNc の結晶構造がレーザーの高エネルギーにより部分的に変化したと考えられる。作製したナノ粒子を用いて光音響信号の強度を測定したところ、現在最も研究の進められていて吸光度がこの材料よりも大きいインドシアニングリーンよりも高い信号強度が確認された。

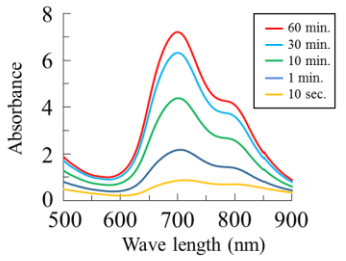



Fig.1. Absorbance of nanoparticles

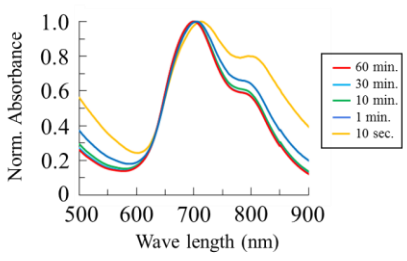



Fig.2. Normalized absorbance of nanoparticles

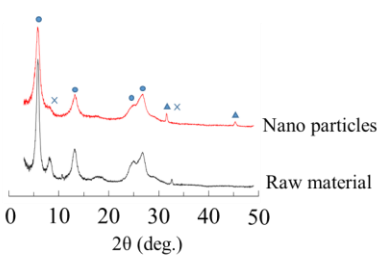



Fig.3. XRD spectra spectra of CuNc

(1) A.G. Bell, *Am. J. Sci.* **20**, 305 (1880)
(2) Y Matsumura and H. Maeda, *Cancer Res.* **46**, 6387 (1986)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L17

## Cu 添加によるダンベル型 ZnS-$AgInS_2$ 固溶体ナノ粒子の光化学特性制御

○常泉 修平[1]，亀山 達矢[1,2]，桑畑 進[3]，鳥本 司[1]（名大院工[1]，JST-さきがけ[2]，阪大院工[3]）

Control of Photochemical Properties of Dumbbell-shaped ZnS-$AgInS_2$ Nanoparticles by Cu Doping

Shuhei Tsuneizumi,[1] Tatsuya Kameyama,[1,2] Susumu Kuwabata[3], and Tsukasa Torimoto[1]
(Nagoya Univ.,[1] JST-PRESTO,[2] Osaka Univ.[3])

### 1．目的

半導体ナノ粒子光触媒の活性向上のため、粒子内部にヘテロ構造を形成させ光励起したキャリアの再結合を抑制する方法が注目されている。私たちは、低毒性元素からなる ZnS-$AgInS_2$ 固溶体半導体（$(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$；ZAIS）ナノ粒子を液相合成し、粒子組成と形状を最適化することで水素発生反応に対する光触媒活性が向上できることを報告した[1]。さらに、ロッド形状 ZAIS 粒子の両末端に、固溶体組成の異なる楕円球状 ZAIS 粒子を接合したダンベル形状ヘテロ接合ナノ粒子では、末端粒子の固溶体組成を制御することで、光触媒活性をさらに向上させることに成功した[2]。一方、バルクの光触媒では、ZAIS に Cu を固溶化させた ZnS-$CuInS_2$-$AgInS_2$（$(Cu_yAg_{(1-y)}In)_xZn_{2(1-x)}S_2$；ZCAIS）が、近赤外光領域にエネルギーギャップ（$E_g$）をもち、太陽光の効率的な利用に有効であることが報告されている[3]。本研究では、ダンベル形状 ZAIS ナノ粒子光触媒の近赤外光応答化を目指し、ZAIS 粒子への Cu の添加量の制御による電子エネルギー構造の変調を試みた。

### 2．実験

ダンベル形状 ZCAIS 粒子は、Cu、Ag、In の金属酢酸塩およびチオ尿素を含むオレイルアミン、および 1-ドデカンチオールの混合溶媒中に核となるロッド状 ZAIS 粒子を溶解させ、170 ºC で加熱することにより作製した。この時、副生する楕円球状の粒子をサイズ選択的沈殿法により分離することで、ダンベル型粒子を単離した。また混合溶媒中の金属前駆体比を変化させることでダンベル末端粒子への Cu ドープ量を制御した。

### 3．結果および考察

TEM 観察により Cu 添加量に関わらず、用いた ZAIS ロッド粒子の両方の先端に粒子が成長し、ダンベル形状粒子が生成していることが確認された（Fig. 1 挿入図）。また、合成時に副生する楕円球状粒子はダンベル先端に析出したものとほぼ同じサイズであった。

Fig. 1 は異なる Cu 添加量で合成した、ダンベル形状 ZCAIS 粒子の吸収スペクトルである。先端に生成した粒子への Cu 添加量（すなわち $y$ 値）の増加にともなって、吸収端波長が 650 nm から 850 nm にシフトし、ダンベル形状 ZAIS ナノ粒子では可視域のみあった吸収が、近赤外光領域まで拡張されたことが確認された。また、この吸収端波長は、副生する楕円球状粒子のものと一致した。これらのことから、ロッド形状 ZAIS 粒子の先端に楕円球状 ZCAIS が析出し、ダンベル形状を形成したことが示される。大気中光電子分光収率測定より、楕円球状粒子の電子エネルギー構造を算出したところ（Fig. 2）、Cu の添加量が増加しても、伝導帯下端のエネルギー（$E_{CB}$）に変化がほとんどないが、価電子帯上端のエネルギー（$E_{VB}$）が正側にシフトした。すなわち、Cu 添加により、ダンベル形状粒子先端の $E_{VB}$ を精密に制御できることが示唆された。

(1) T. Torimoto, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 27151. (2) T. Torimoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 13705. (3) A. Kudo, *et al.*, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1969.

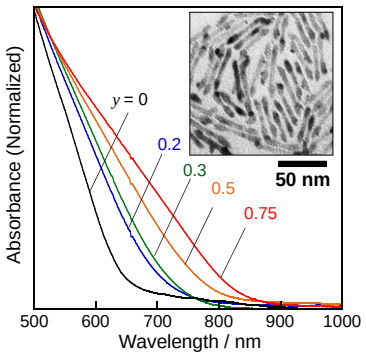



**Fig. 1** Absorption spectra of dumbbell-shaped ZCAIS nanoparticles prepared with various $y$ values. (Inset) A representative TEM image of dumbbell-shaped ZCAIS nanoparticles ($y$ = 0.2).

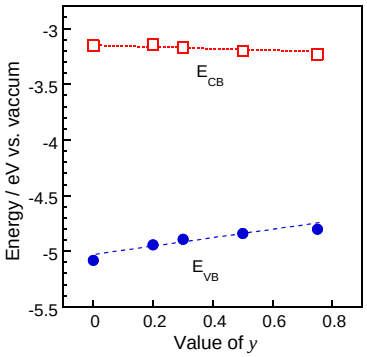



**Fig. 2** Electronic energy structure of ellipsoidal ZCAIS nanoparticles depending on the $y$ value.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3L18

## 流動性媒体中での高分子との相互作用による磁気微粒子の流体力学的振舞の変化

竹原 万莉那，趙 辛堯，○北本 仁孝（東京工業大学）

Change in Hydrodynamic Behaviors of Magnetic Nanoparticles by Interaction with Polymers in Rheological Media

Marina Takehara, Xinyao Zhao, Yoshitaka Kitamoto (Tokyo Institute of Technology)

### １．目的

液体やゲル等の流動性のある媒体中に存在する磁気微粒子の磁気的振舞を理解することは磁気技術に基づくバイオセンシングや磁気アクチュエータの開発にとって不可欠である．液体やゲル等の流動的な媒体中の磁気微粒子に交流磁場を印加すると，微粒子は物理的に回転・振動し，磁気緩和現象が観測される．この微粒子の交流磁場下での流体力学的な振舞は粒径（流体力学的径），媒体の粘度に依存するが，媒体中に存在する分子やイオン等との相互作用によっても変化する．イオンとの相互作用による磁性ナノ粒子の交流磁化特性の変化をこれまでに報告してきた[1]．一方，分子，特に高分子との相互作用に基づく知見は核酸やタンパク質などの生体高分子を検出するバイオセンシングにも生かせると考え，高分子と磁性ナノ粒子とが水などの流動性のある媒体中に存在する系で，その交流磁化特性が分子濃度とともにどのように変化するかを調べることを目的とした．

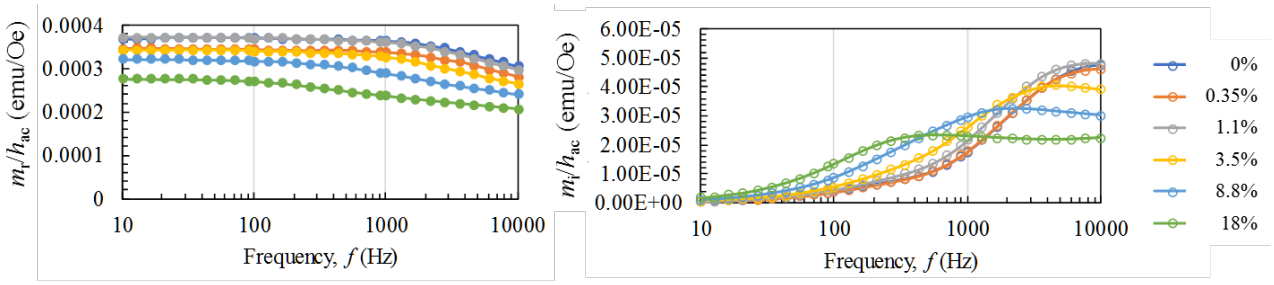
### ２．実験

1 次粒子径が約 20 nm の酸化鉄磁性ナノ粒子を含有する磁性流体と高分子水溶液を混合した溶液を作製し，その交流磁化特性を評価することによって磁性粒子の流体力学的振舞を調査した．測定に用いた混合溶液中の磁性粒子濃度は 15 mg/mL で，用いた高分子は分子量 6000 のポリエチレングリコール（PEG）でその濃度を 0～18%とした．交流磁化測定は 50 μL の溶液を用いて，印加磁界を 10 Oe として 10～10,000 Hz の周波数で行った．高分子としては PEG のほかにカチオン性，アニオン性の電解質高分子も用いたが，本稿ではこのような電気的性質を持たない PEG についての例を紹介する．

### ３．結果および考察

Fig.1 に PEG 濃度の異なる溶液の交流磁化の周波数依存性を示す．交流磁化は振幅と位相の情報を持ち、複素数となるため，実数部と虚数部とに分けて表示している．実数部は低周波数領域の値が PEG 濃度の増加とともに減少し，さらにその値が低下し始める周波数が低周波数側にシフトしていることがわかる．一方，虚数部の周波数特性におけるピーク周波数は緩和周波数と呼ばれ，磁性粒子の流体力学的振舞を反映するが，このピーク周波数が PEG 濃度の増加とともに低周波数側にシフトしている．また交流磁化の値は実数部同様低下している．虚数部におけるピーク周波数は流体力学的径の増加，媒体の粘度の増加により減少する．つまり PEG 濃度の増加とともに流体力学的径，粘度の増加が起こっていると考えられるが，それらを考慮しても大幅なピーク周波数の減少が見られていることから，PEG と磁性ナノ粒子との相互作用により，流体力学的な振舞が制限されているとも考えられる．これは交流磁化の値の減少からも説明される．このように高分子の濃度変化により交流磁化特性の変化が見られることから，高分子の存在や濃度を知る，すなわちセンシングができる可能性があることが示されている．

(1) Shoya Oda, Yoshitaka Kitamoto, *AIP Advances* **7**, 056729 (2017).




(a) Real part　　(b) Imaginary part

Fig. 1 Frequency dependence of AC magnetization for ferrofluids with PEG.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15.クロモジェニック材料の新展開

# 【.クロモジェニック材料の新展開】

## セッション1（招待講演）

2020年3月19日(木) 09:15 ～ 10:00 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

主催：クロモジェニック研究会

### [3N01(招待講演)] 酸化物エレクトロクロミック材料の高速スパッタ成膜技術

○阿部 良夫[1]（1. 北見工業大学）

09:15 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3N01

## 酸化物エレクトロクロミック材料の高速スパッタ成膜技術

○阿部良夫（北見工大）

High-rate sputter deposition of electrochromic oxide thin films

Yoshio Abe (Kitami Inst. Technol.)

### 1．目的

酸化タングステンや酸化ニッケルなど，多くの遷移金属酸化物がエレクトロクロミック(EC)特性を示す．この酸化物材料をスマートウィンドウやディスプレイに応用するには，大面積基板上に均一な薄膜を形成する成膜技術が必要である．また，優れたエレクトロクロミック特性と同時に，生産性が高く，製造コストが低いことも実用上，重要な課題である．

真空中で原料ターゲットに高速イオンを衝突させ，弾き飛ばされた原料原子を基板表面に堆積させるスパッタ法は，代表的な酸化物薄膜の作製方法のひとつである．我々は，電気化学的活性の高い酸化ニッケルや酸化イリジウム薄膜を作製するため，水蒸気を反応ガスに用いたスパッタ法を開発している．本講演では，最近得られた液体窒素($LN_2$)による基板冷却を利用する高速成膜の研究結果[1]について報告する．

### 2．実験

薄膜試料の作製には，Fig. 1 に示す低温水蒸気スパッタ装置を用いた．スパッタガスとしてアルゴンと水蒸気を用い，水蒸気は基板、あるいは金属ターゲット表面に向けて噴射している．また，基板はペルチェ素子と液体窒素により，室温から−170℃まで冷却できる．

この方法では，ターゲットからスパッタされた金属原子と水分子が基板表面で反応し，酸化物薄膜が形成される．また，反応に寄与しない過剰な水分子は $LN_2$ タンクの表面に凝縮するため，チャンバ内の水蒸気分圧は十分に低い状態を維持できる．この結果，成膜速度低下の原因となる金属ターゲット表面の酸化を防ぎ，高速成膜が可能である．

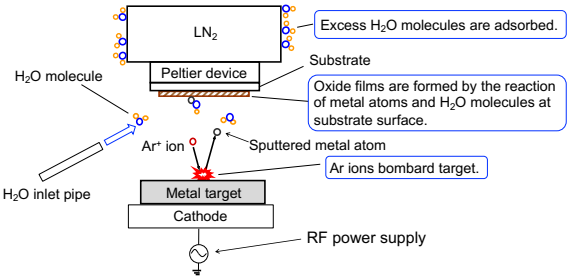



Fig. 1. Reaction model of the low temperature water vapor sputtering.

### 3．結果および考察

基板温度(Ts)が−80℃と室温で，水蒸気流量比($R_{H2O}$)を変えて作製した金属ニッケルと酸化ニッケル薄膜の堆積速度を Fig. 2 に示す．室温で成膜した場合は，$R_{H2O}$ が 10%以上で透明な酸化ニッケル膜が形成されるが，堆積速度は約 4 nm/min に低下する．これに対し，$LN_2$ を用いて基板を−80℃に冷却した場合は，30 nm/min 以上の高い堆積速度が得られた．これは，室温では金属ニッケルターゲットの表面が酸化されるが，$LN_2$ を用いて基板を冷却すると，ターゲット表面が金属状態で酸化ニッケル薄膜が形成されたものと考えられる．

次に，作製した酸化ニッケル薄膜の EC 特性を KOH 水溶液電解質中で測定した．Fig. 3 に示した着脱色時の透過スペクトルより，室温で作製した試料よりも−80℃で作製した試料の方が，大きな透過率変化を示すことがわかった．これらの結果より，低温水蒸気スパッタ法は，酸化物 EC 材料の高速成膜技術として好適と考えられる．

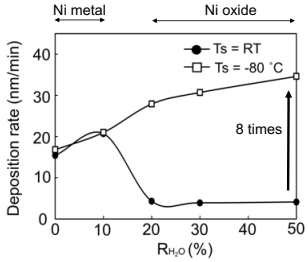



Fig. 2. Deposition rate of Ni metal and Ni oxide films as a function of water vapor flow ratio.

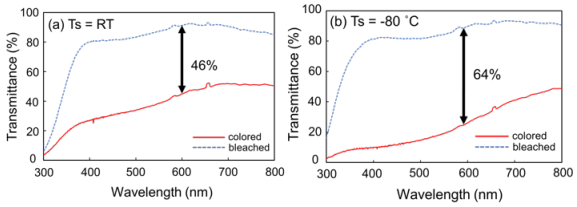



Fig. 3. Bleached and colored transmittance spectra of Ni oxide films deposited in $R_{H2O}$ = 50% at (a) RT and (b) −80 ˚C.

(1) Y. Yokoiwa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 055504 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15.クロモジェニック材料の新展開

# セッション2（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 10:00 ～ 11:00 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

主催：クロモジェニック研究会

## [3N02(一般講演)] スリットコーター法を用いたエレクトロクロミック薄膜の大面積化

○田嶌 一樹[1]、渡邊 浩[1]、西野 瑞香[1]、川本 徹[1]、肥田 紀樹[2]、村井 信彦[2]、伊藤 俊文[2]、荒木 克己[2]、福士 大輔[3]、齋藤 秀一[3] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 東レエンジニアリング株式会社、3. 東芝マテリアル株式会社）

10:00 ～ 10:15

## [3N03(学生講演)] 酸化タングステンナノ粒子分散スラリーの調整とエレクトロクロミック特性評価

○鄭 讃揚[1]、田嶌 一樹[1]、渡邊 浩[1]、西野 瑞香[1]、川本 徹[1]、福士 大輔[2]、齋藤 秀一[2] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 東芝マテリアル株式会社）

10:15 ～ 10:30

## [3N04(一般講演)] 自由形状を有するフレキシブル ECデバイスの開発

○樋口 昌芳[1]、藤井 幸男[1]、黒岩 繁樹[2]、大橋 啓之[2]、濱田 芳治[3]、久保田 晃弘[3] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 早稲田大学、3. 多摩美術大学）

10:30 ～ 10:45

## [3N05(一般講演)] $VO_2$ナノ粒子の短時間合成とサーモクロミック特性 (II)

○岡田 昌久[1]、山田 保誠[1] （1. 産業技術総合研究所）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3N02

## スリットコーター法を用いたエレクトロクロミック薄膜の大面積化

○田嶌一樹[1]，渡邊浩[1]，西野瑞香[1]，川本徹[1]，肥田 紀樹[2]，村井 伸彦[2]，伊藤 俊文[2]，荒木 克己[2]，
福士大輔[3]，齋藤秀一[3]（産総研[1]，東レエンジニアリング[2]，東芝マテリアル[3]）

Scale-up of Electrochromic Thin Film fabricated by Slit-nozzle Coater

Kazuki Tajima[1], Hiroshi Watanabe[1], Mizuka Nishino[1], Tohru Kawamoto[1], Noriki Hida[2], Nobuhiko Murai[2], Toshifumi Ito[2], Katsumi Araki[2], Daisuke Fukushi[3], and Shuichi Saito[3] (AIST[1], TORAY Engineering Co.[2], Toshiba Material Co.[3])

### １．目的

当研究グループでは酸化タングステン（$WO_3$）ナノ粒子、ならびに、配位高分子の一つであるプルシアンブルー（PB, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$）及びその類似体の錯体ナノ粒子を用いた塗布型エレクトロクロミック素子（ECD）の研究開発を進めている。当該素子は電気化学的酸化還元反応に伴い、色変化を生じる。これまでの研究において、これらナノ粒子を水系溶媒に分散したインクを作製し、スピンコーター法を用いて EC 薄膜を成膜していた。一方、スピンコーター法の場合は基材上部から所定量のインクを滴下し、基材を回転させることで薄膜を形成するが、余分なインクは回転により飛び散るために材料の使用効率も悪く、また、インクを滴下する中心付近の膜厚が厚くなるなど膜厚の均一性の観点でも課題があった。そこで、今回新たに塗布プロセスの一種であるスリットコーター法に着目した。スリットコーター法は、調整した液剤をスリットノズルから精密塗布することが可能であり、従来の蒸着プロセスと比較しても、材料の使用効率および歩留まりが非常に良い特徴を有している。本研究では、当該手法に適するように $WO_3$ ナノ粒子分散インクと PB 型錯体ナノ粒子分散インクを調整することで、EC 薄膜の大面積化を試みた。

### ２．実験

基材として、G2（370×470mm）サイズの透明導電膜 ITO 付き ITO/ガラスを用い、成膜前に各基材表面をプラズマ処理装置により親水化処理を行った。基材上にスリットコーター法を用いて PB 薄膜を形成した（PB/ITO/ガラス）。対向として、ITO/基材に同じくスリットコーター法を用いて $WO_3$ 塗布膜を形成した（$WO_3$/ITO/ガラス）。特に独自調整した PB インクならびに $WO_3$ インクの固形量、粘度などインク性状が、薄膜の均一性・密着性・安定性などに大きく影響を及ぼすことが示唆されたため、様々なインク物性の調査を行った。この各基板間に調合した電解質を挟み込み、周辺を電子デバイスで用いるシールテープによりシールすることで ECD を得た。得られた構造は、樹脂/ITO/PB/電解質/$WO_3$/ITO/樹脂である。ITO 間に電極端子を繋ぎ、種々電圧を印加することで、電気化学特性と透過率変化などを測定した。

### ３．結果および考察

図 1(a)に PB ナノ粒子分散インクを用いてスリットコーター法により ITO/ガラス基板上に成膜した PB 薄膜の外観写真を示す。成膜直後のウェット膜厚は約 15μm であったが、乾燥膜厚は約 1μm であった。また、面内の膜厚分布誤差は 3%以内に収まっており、非常に均一な膜を形成できることを確認した。一方、成膜中にインク内の微量な凝集沈殿物などを巻き込むことが成膜ムラの起因になることが示唆されたため、新規に PB ナノ粒子を合成し、調整インク化を検討することで、当該プロセスに適するインク物性を見出した。また、図 1(b)(c)に同じ PB ナノ粒子分散インクを用いて、スピンコーター法およびスリットコーター法により成膜した PB 薄膜の断面 FE-SEM 写真を示す。図のように、スピンコーター法では粒子の凝集が多く、かなり粗い構造になっているが、スリットコーター法では全体として非常に緻密に形成されている。本講演では、スリットコーター法により作製した各薄膜を用いて ECD 化した事例も合わせて、より詳細に議論する。

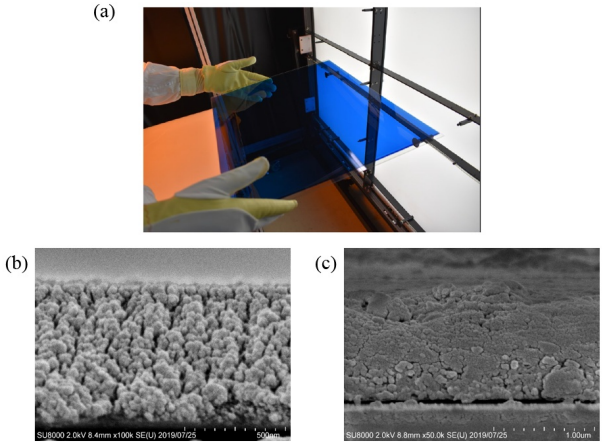



Fig.1 (a)Photograph of large size electrochromic PB thin film fabricated by Slit-nozzle Coater, and cross-sectional FE-SEM images of (b) PB thin film fabricated by spin-coating, (c) PB thin film fabricated by Slit-nozzle Coater.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3N03

## 酸化タングステンナノ粒子分散スラリーの調整とエレクトロクロミック特性評価

○チョンチャンヤン[1]，田嶌一樹[1]，渡邊浩[1]，西野瑞香[1]，川本徹[1]，福士大輔[2]，齋藤秀一[2]
（産総研[1]，東芝マテリアル[2]）

Preparation of tungsten oxide nanoparticle dispersion slurry and evaluation of electrochromism

Chan Yang Jeong[1], Kazuki Tajima[1], Hiroshi Watanabe[1], Mizuka Nishino[1], Tohru Kawamoto[1], Daisuke Fukushi[2], and Shuichi Saito[2] (AIST[1], Toshiba Material Co.[2])

### １．目的

エレクトロクロミック（EC）特性を示す材料には、酸化物ニッケル（$NiO_x$）や酸化タングステン（$WO_3$）などの遷移金属酸化物があり、電気化学的な酸化還元反応により色変化を生じる。これら酸化物系 EC 材料を用いた応用製品としてスマートウインドウや防眩ミラーなどが挙げられ、上市されているが、一般的な製造方法ではマグネトロスパッタ法を用いているため、場合に応じてコスト高となり、普及を阻害している一面もある。当グループでは、酸化物系 EC 材料として $WO_3$ に着目し、$WO_3$ ナノ粒子を水分散させたスラリーを作製し、塗布・印刷プロセスを用いた EC 薄膜の作製を試みている。一方、塗布・印刷プロセスの種類に応じて、$WO_3$ スラリーと基板の濡れ性や密着性が EC 特性や安定性に影響を与えることが示唆されるため、薄膜作製プロセスに適した $WO_3$ スラリーの物性最適化が重要となる。本研究では $WO_3$ スラリーの成分・粘度など物性を調整することにより、接触角測定を用いた基板との濡れ性評価を行い、それら作製した薄膜について EC 特性の評価を行った。

### ２．実験

$WO_3$ ナノ粒子を所定量精製水に分散させることで $WO_3$ ナノ粒子分散スラリーを得る。本研究では当該ナノ粒子の分散性と基材との濡れ性の観点でも、DLS 測定と粘度に着目し、スラリー成分などを種々調整した。当該スラリーの物性評価としては、XRD、FE-SEM、および X 線光電子分光法（XPS）を用いて詳細に分析を行った。また、当該スラリーを用いた薄膜作製には、スピンコーター法を用いた。成膜前に濡れ性を向上させるために ITO/ガラス基板表面をプラズマ処理することにより親水化処理し、この親水化処理の効果についても比較検討を行った。特に当該スラリーの物性に応じて、濡れ性が異なることが示唆されるため、スピンコーターの回転数など成膜条件についても検討を行った。得られた $WO_3$ 薄膜について、カウンター電極として Pt、参照電極として Ag/AgCl を用いて三電極法により電気化学特性評価を行った。

### ３．結果および考察

図 1 は調整した $WO_3$ ナノ粒子分散スラリーを基板上に滴下した際の接触角を示す。当該スラリーをプラズマ処理前の基板上に滴下すると接触角は 77.1° であったが、プラズマ処理後では接触角が 14.8° であり、プラズマ処理の効果により親水性が向上していることが確認できた。また、表面張力を下げる作用がある添加剤を加えることで、さらに接触角が低くなり濡れ性が格段に向上することが分かった。図 2 は添加剤を加えた $WO_3$ スラリーを用いてプラズマ処理なし・ありの基板上に作製した $WO_3$ 薄膜の光学透過率変化の一例を示す。電解質として炭酸プロピレンに KTFSI を 1.5mol/kg 溶かした物を用いた。基板のプラズマ処理を行うことで、透過率変化幅が増大した。これは基板の親水化により、より均一な薄膜形成が可能となり、基材との密着性が向上したことが一因と考えられ、本講演ではこの挙動についてより詳細に議論する。

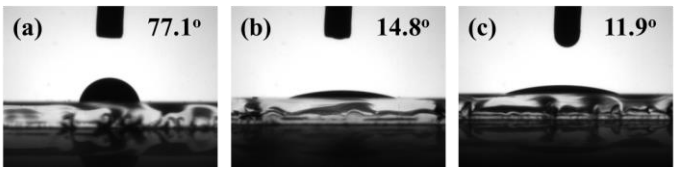



Fig.1 Contact angle of $WO_3$ slurry on ITO/glass substrates. (a) before and (b) after plasma treatment, and (c) with additive.

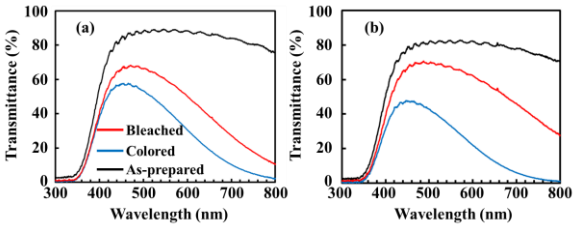



Fig.2 Change in transmittance of $WO_3$ thin films on ITO/glass substrates (a) without and (b) with plasma treatment.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3N04

## 自由形状を有するフレキシブル EC デバイスの開発

○樋口昌芳[1]，藤井幸男[1]，黒岩繁樹[2]，大橋啓之[2]，濱田芳治[3]，久保田晃弘[3]
（物材機構[1]，早稲田大[2]，多摩美大[3]）

Development of Flexible, Free-Shape EC Devices

Masayoshi Higuchi,[1] Yukio Fujii,[1] Shigeki Kuroiwa,[2] Keishi Ohashi,[2] Yoshiharu Hamada,[3] and Akihiro Kubota[3]
(NIMS,[1] Waseda Univ.,[2] Tama Art Univ.[3])

---

### １．目的

メタロ超分子ポリマーは一次元鎖状の超分子型ポリマーであり、含まれる金属イオンの電気化学的酸化還元により色を変えるエレクトロクロミック（EC）物質であることをこれまで見出している[1-3]。また、最近、二次元ナノシート構造のメタロ超分子ポリマーの合成にも成功している[4]。今回、本ポリマーの特性を生かした従来にないECデバイスの開発を目的として、自由形状を有するフレキシブルECデバイスの作製を行った。

### ２．実験

葉っぱの形状を有するフレキシブル EC デバイスのデバイス構造を図 1 に示す。デバイス構造はガラス基板の EC デバイスの場合[5-7]と基本的に同じである。今回フレキシブル導電フィルムとして、PET を基板とする ITO フィルムを使用した。また、EC 材料（メタロ超分子ポリマー）として、ルテニウムとビスターピリジンの錯形成により合成したポリマー（polyRuL1）を使用した。このポリマーをメタノールに溶かした溶液を ITO-PET フィルム上にスプレイコートした。電解質層は、過塩素酸リチウムと PMMA を含むゲル電解質を使用した。

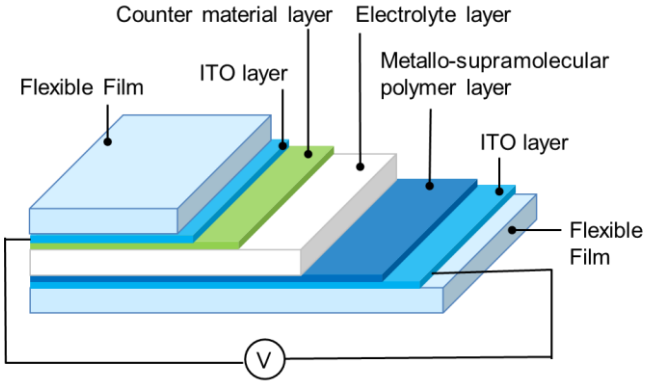



Figure 1. A device structure of flexible, free-shape EC device with metallo-supramolecular polymer.

### ３．結果および考察

あらかじめ ITO-PET フィルムをレーザー加工により（虫食いの穴を含む）葉っぱ型に形成することで、葉っぱ型の EC デバイスを作製した。また polyRuL1 を（マスクを用いて）多重塗布することで、（自然の紅葉の変化と同じように）葉っぱの色を不均一に緑色から赤色へと電気化学的還元により変化させることに成功した。逆に、赤色のデバイスを電気化学的に酸化させると（紅葉前の色の）緑色へと戻った。

### ４．謝辞

本研究は、JST-CREST「超高速・超低電力・超大面積エレクトロクロミズム」（プロジェクト番号：JPMJCR1533）の支援を受けて行った。

(1) M. Higuchi, D. G. Kurth, *Chem. Rec.*, **7**, 203-209 (2007).
(2) M. Higuchi, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 9331-9341 (2014) (Feature article).
(3) M. Higuchi, "Metallo-Supramolecular Polymers: Synthesis, Properties, and Device Applications", *NIMS Monograph Series* (Springer 2019).
(4) M. K. Bera, T. Mori, T. Yoshida, K. Ariga, M. Higuchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 11893-11903 (2019). (Selected to supplementary cover)
(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*, **200**, 110000 (1-8) (2019).
(7) S. Mondal, T. Yoshida, M. Higuchi, *J. Soc. Inf. Display*, **27**, 661-666 (2019) (Special selection paper. Best of International Display Workshops 2018) (Selected to front cover)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3N05

## $VO_2$ ナノ粒子の短時間合成とサーモクロミック特性 (II)

○岡田昌久，山田保誠 （産業技術総合研究所中部センター）

Short-Time Hydrothermal Synthesis of $VO_2$ (M) Nanoparticles and Their Thermochromic Property (II)
Masahisa Okada, and Yasusei Yamada (AIST Chubu Center)

### １．目的

Monoclinic 構造を有する二酸化バナジウム（$VO_2$ (M)）は、金属 - 絶縁体相転移に起因するサーモクロミック特性を発現することから、スマートウィンドウへの応用が注目されている。我々は、$VO_2$ (M)ナノ粒子を用いたサーモクロミックフィルムの開発を行っている。特に、スマートウィンドウに要求される大きなサーモクロミック特性と高い可視光透過率を実現するためには、$VO_2$ (M)ナノ粒子の結晶性向上と小径化の両立が重要である。従来の水熱合成法では、$VO_2$ (M)ナノ粒子の結晶性向上のためには 270℃で 24 時間以上の長時間加熱を要するが、その際に粒子同士の融合による粗大化が生じるため小径化が困難であった。前回我々は、マイクロ波支援水熱合成法により $VO_2$ (M)ナノ粒子の合成時間が 250℃で 60 分まで短縮化され、結晶性向上と小径化の両立ができることを報告した [1]。今回は、マイクロ波支援水熱合成法による $VO_2$ (M)ナノ粒子合成時間のさらなる短縮化を試みた

### ２．実験

純水中に適量の $V_2O_5$ 粉末、10%硫酸水溶液、5%ヒドラジン一水和物水溶液を混合して加熱撹拌し、$VO^{2+}$イオンを含有する青透明色の酸性水溶液を調製した。続いて 10%アンモニア水溶液を添加して中和させた後に、遠心分離による脱塩処理を行い、沈殿物を回収して純水中に懸濁させた。この懸濁液をマイクロ波支援反応装置（CEM 社 MARS6）の専用反応容器に封入して水熱処理を施すことによりナノ粒子試料を得た。

### ３．結果および考察

図 1 に、マイクロ波支援反応装置を用いて種々の温度で 3 分間水熱処理したナノ粒子の X 線回折（XRD）パターンを示す。250℃及び 260℃では $VO_2$ (M)相の結晶が生成されているものの、サーモクロミック特性を発現しない $VO_2$ (B)相も混在していた。270℃では $VO_2$ (B)相のピークは消失して $VO_2$ (M)相のみの結晶構造となり、さらに 290℃まで合成温度を上げると $VO_2$ (M)相のピーク強度は大きくなった。図 2 に、マイクロ波支援反応装置を用いて 290℃で 3 分間水熱処理した。$VO_2$ (M)ナノ粒子の走査電子顕微鏡（SEM）像を示す。$VO_2$ (M)ナノ粒子は殆どが粒径 15nm～30nm の範囲であり、前回報告した 250℃で 60 分の水熱処理した $VO_2$ (M)ナノ粒子と同程度の粒径であった。以上のことから、マイクロ波支援水熱合成法では、合成温度を上げることにより極めて短時間で小径 $VO_2$ (M)ナノ粒子を得られることが示された。当日は、得られた小径 $VO_2$ (M)ナノ粒子の金属 - 絶縁体相転移特性、及び小径 $VO_2$ (M)ナノ粒子分散フィルムのサーモクロミック特性についても報告する。

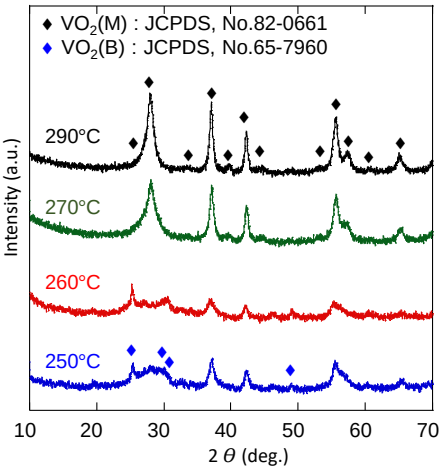



Fig.1. XRD patterns of the products prepared by microwave-assisted hydrothermal treatment for 3 min at 250ºC, 260ºC, 270ºC and 290ºC.

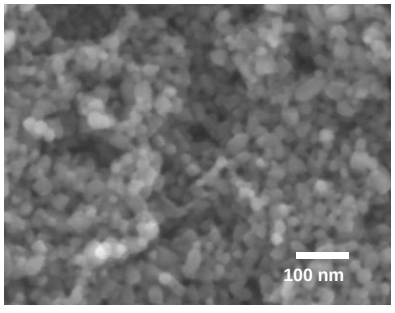



Fig.2. SEM of $VO_2$ (M) nanoparticles prepared by microwave-assisted hydrothermal treatment at 290ºC for 3 min.

**謝辞**）この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(P16010)の結果得られたものです。

[1] 2019 年電気化学会第 86 回大会予稿集, 3J11

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15.クロモジェニック材料の新展開

# セッション3（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 11:00 ～ 12:00 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

主催：クロモジェニック研究会

## [3N06(一般講演)] 銀析出型 EC素子の銀析出挙動に与える溶媒種ならびに温度の影響

○福田 栞[1]、杉田 隆紀[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大学院）

11:00 ～ 11:15

## [3N07(学生講演)] 銀析出型 EC素子の銀ナノ粒子形態がプラズモン共鳴吸収に及ぼす影響

○木村 俊輔[1,2]、杉田 朋子[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 国立大学法人 千葉大学、2. 日本学術振興会特別研究員ＤＣ）

11:15 ～ 11:30

## [3N08(一般講演)] 調光銀ミラーデバイスのための電極表面修飾に関する検討

○森田 久也[1]、伊藤 暉[2]、青木 純[2] （1. 名古屋工業大学、2. 名古屋工業大学大学院）

11:30 ～ 11:45

## [3N09(学生講演)] テレケリックポリマーを用いた半固体調光銀ミラー浴の作製

○古川 智貴[1]、伊藤 暉[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

3N06

# 銀析出型 EC 素子の銀析出挙動に与える溶媒種ならびに温度の影響

○福田栞，杉田隆紀，中村一希，小林範久（千葉大院工）

The effects of solvent and temperature on electrodeposition behavior of Ag nanoparticles in Ag deposition-based electrochromic device

Fukuda Shiori, Takanori Sugita, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi, (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

## １．目的

エレクトロクロミズム(EC)とは、電気化学的な酸化還元反応による可逆的な色調変化を示す現象であり、低消費電力デバイスとして表示素子や調光素子へ利用されている。我々はこれまで、銀イオンの電解析出に基づき、単一素子において透明から黒や鏡、マゼンタ、シアン、イエロー等の多様な光学状態を可逆に発現可能な銀析出型 EC 素子を報告してきた[1]。この多様な光学状態は析出銀の形状および粒径等に依存しており、溶媒種や温度の影響を大きく受けると考えられる。本報では、銀析出型 EC 素子において溶媒種の変更ならびに駆動温度を変化させた際の銀析出挙動に与える影響を解析した。

## ２．実験

溶媒種としてジメチルスルホキシド(DMSO) またはトリエチレングリコールジメチルエーテル(TGM)を用いた。それぞれの溶媒に硝酸銀50 mM、塩化銅(II)10 mMおよび支持電解質を溶解させEC溶液とした。これらの溶液を、2枚のITO電極間(電極間距離:500 μm(DMSO)、350 μm(TGM))にそれぞれ挟み込み2極素子を作製した。これらの素子に対し核生成と粒子成長を分離するためのステップ電圧を印加し素子の光学特性を評価した。またこれらの溶液を用いて作用極をITO電極、対極を白金線、参照電極をAg/Ag$^+$としてそれぞれ3極素子を作製し、溶液温度を変化させた際のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。

## ３．結果および考察

まず各溶媒を用いた素子が良好な有彩色の変化を示すステップ電圧条件を検討した。その結果、DMSO 素子では第 1 電圧 $V_1$=−4.0 V, $t_1$=20 ms; 第 2 電圧 $V_2$=−1.6 V, $t_2$=20 s、TGM 素子では $V_1$=−4.8 V, $t_1$=100 ms; $V_2$=−2.0 V, $t_2$=20 s を印加することで両素子ともにマゼンタからシアンの有彩色を良好に発現した(Fig. 1)。核生成電圧および粒子成長電圧は TGM 素子の方が高い値を要することが分かった。このことから、TGM 溶液は DMSO 溶液に比べ、核生成や粒子成長が困難であることが示唆され、銀析出挙動に溶媒種が影響を与えていることが分かった。

次に、各素子の CV の温度変化について検討した(Fig. 2)。電位を負方向へ掃引すると、両素子ともに約−1.5 V から Ag の析出に起因した還元電流が観測され、掃引を折り返すと、両素子において−0.8 V より Ag の溶解に起因した酸化電流が見られた。溶液温度を 45℃まで上げると、両溶液において、銀イオンの拡散速度上昇に伴い酸化還元の電流値が増加した。また、TGM 素子の酸化還元電流は DMSO 素子に比べ 1/5 程度と低く、銀の還元が起き難いことが示唆された。この結果は Fig. 1 で示す、TGM 素子は発色に高い印加電圧を要することを支持する。

以上の結果より、TGM 溶液は DMSO 溶液よりも銀析出速度が低いことが明らかとなり、溶媒種により銀電着過程が大きく異なることが示唆された。

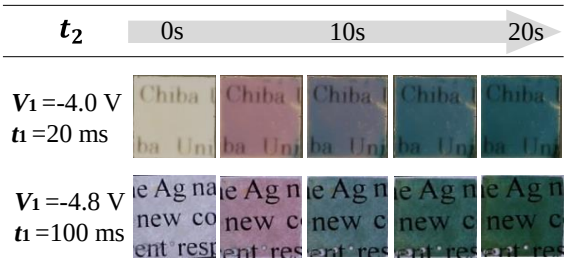



Fig. 1 Photograph of DMSO cell(top) and TGM cell(bottom) under the applied step voltage (DMSO:$V_1$=−4.0 V, $t_1$=20 ms; $V_2$=−1.6 V, $t_2$=20 s, TGM: $V_1$=−4.8 V, $t_1$=100 ms; $V_2$=−2.0 V, $t_2$=20 s).

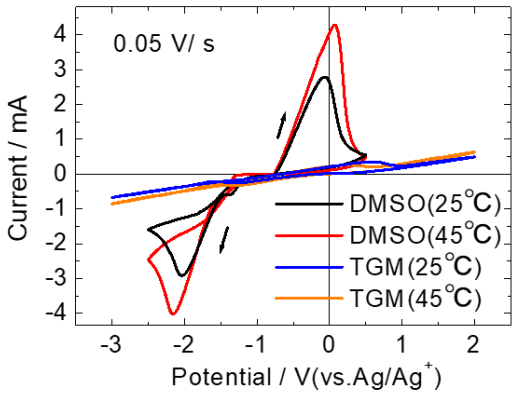



Fig. 2 Cyclic voltammograms of 3-electrode DMSO cell and TGM cell at 45°C.

(1) A. Tsuboi et. al., *Chem. Mater.*, **26**, 6477 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3N07

## 銀析出型 EC 素子の銀ナノ粒子形態がプラズモン共鳴吸収に及ぼす影響

○木村俊輔[1,2]，杉田朋子[1]，中村一希[1]，小林範久[1]（千葉大[1]，日本学術振興会特別研究員ＤＣ[2]）

Effects of the Ag nanoparticles morphology on LSPR absorption in silver electrodeposition-based EC device.
Shunsuke Kimura[1,2], Tomoko Sugita[1], Kazuki Nakamura[1], and Norihisa Kobayashi[1] (Chiba Univ.[1], JSPS Research Fellow[2])

### １．目的

銀の酸化還元に基づく銀析出型エレクトロクロミック(EC)素子は，単一素子中において透明から黒や鏡，シアン，マゼンタ，イエロー等の多様な光学状態を可逆に発現可能である[1,2]．この多様な光学状態は，析出銀の形態に依存した局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に基づいている．特に，低速な粒子成長速度で銀が析出した素子は，2 つの吸収ピークを有しグリーン状態を示すことが分かっている．本研究では，この発色原理を明らかにするため暗視野光学顕微鏡や光学特性シミュレーションによる解析を行った．

### ２．実験

EC 材料として硝酸銀($AgNO_3$)を 10 mM，メディエーターとして塩化銅($CuCl_2$)を 10 mM，支持電解質として臭化リチウム(LiBr)を 50 mM の濃度でジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解させ電解液を調製した．この溶液にゲル化剤としてポリビニルブチラール(PVB)を 10 mw.%加えゲル電解液を調製した．このゲル電解液を，電極間距離を 500 μm とした 2 枚の ITO 電極間に挟み込み，2 極 EC 素子を作製した．この素子に，第一電圧 $V_1$ = −4.4 V (印加時間 $t_1$=70 ms)，第二電圧 $V_2$ = −1.5 V (反応電荷量 25 mC)としたステップ電圧の印加を行い，析出銀粒子形態および光学特性を評価した．

### ３．結果および考察

まず，ステップ電圧を印加した際の素子の吸収スペクトルを測定した(Fig.1 green line)．素子は波長 440 nm および 690 nm をピークとした 2 つの吸収帯から成る，グリーン状態を発現した(Fig. 1 inset, left)．

暗視野顕微鏡は金属ナノ粒子のプラズモン共鳴による光散乱を観察可能であり，その散乱光から金属ナノ粒子の LSPR 波長がわかる．グリーン状態の発色原理について解析を行うために，暗視野顕微鏡による電極の観察と散乱光のスペクトル測定を行った．顕微鏡画像(Fig.1 inset, right)は紫色を示し，散乱光スペクトル(Fig.1 purple line)からは，460 nm および 620 nm をピークとした 2 つの散乱ピークが観察された．この暗視野顕微における散乱スペクトルから，グリーン状態の吸収スペクトルが有する 2 つの吸収帯は，どちらも金属ナノ粒子の LSPR に起因していることが明らかとなった．

Fig. 2 に電極の銀粒子析出面を観察した FE-SEM 像を示す．粒子径約 40 nm の単分散性の高い球状銀ナノ粒子が密に析出し，隣接する粒子同士が接触していることが明らかとなった．有限差分時間領域(FDTD)法計算による解析を行った結果，単一の球状粒子は短波長域に吸収を有する一方で，複数個の粒子同士が接触したモデルでは長波長側に吸収が見られた．このことから，グリーン発色における長波長側の LSPR 帯は，球状粒子同士の接触に起因していることが示唆された．

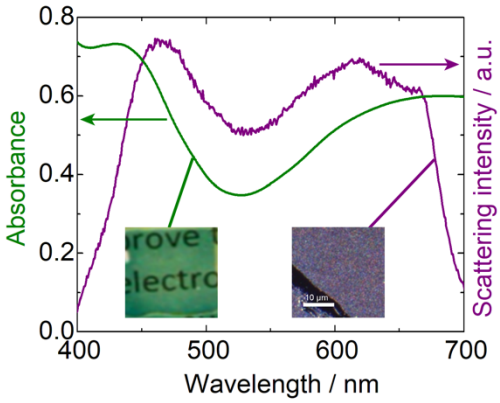



Fig. 1 Absorption spectrum (green line) and image of the cell (inset, left). Scattering spectrum detected by dark-field microscopy (purple line) and dark-field microscope image (inset, right).

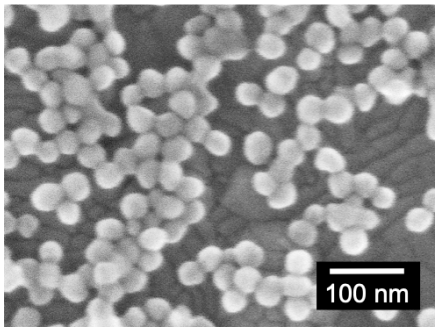



Fig. 2 FE-SEM image of deposited silver particles.

(1) S. Araki, K. Nakamura, K. Kobayashi, A. Tsuboi, and N. Kobayashi, *Adv. Mater.* **14**, 122 (2012).
(2) A. Tsuboi, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Chem. mater.* **26**, 6477 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3N08

## 調光銀ミラーデバイスのための電極表面修飾に関する検討

○森田久也[1]，伊藤　暉[2]，青木　純[2]（名工大工[1]，名工大院工[2]）

Surface modification of the working ITO electrode for switchable Ag mirror devices
Hisaya Morita,[1] Akira Ito,[2] and Atsushi Aoki[2] (Nagoya Institute of Technology[12])

### １．目的

調光ガラスは着色状態と透明状態の間で透過率を調節可能であるが，欠点として着色時に吸収した熱を内部に放出することが挙げられる．一方，鏡状態と透明状態を可逆的に切り替える調光ミラーは，鏡面反射を利用するために熱の放出がなく，調光ガラスの代替として期待されている．当研究室では Ag の電解めっきを利用した調光ミラー系のひとつを提案しているが，本系では，平滑な Ag 鏡面薄膜を得るため下地に Pd 触媒を必要とする．そこで本研究では，ITO 作用電極上への Pd 触媒の堆積法としてストライクめっき法と真空蒸着法を検討した．さらに，Pd 触媒と ITO 作用電極間の物理・化学的安定性を図るため，ITO 電極上に Pd ナノ微粒子と化学的に結合する自己組織化単分子膜（SAM）を導入し，末端官能基により Pd ナノ微粒子を固定することを試みた．

### ２．実験

Pd ストライクめっき法では，塩化パラジウム（II），水酸化アンモニウム，リン酸二水素ナトリウム二水和物，塩化アンモニウムからなる Pd めっき浴を使用し，作用電極に ITO 基板（電極面積 1 $cm^2$），対極に白金コイル，参照電極に銀線を用いた三電極系で-20 mA, 0.25 s の定電流を印加した．Pd 真空蒸着法では，Pd 線を蒸着源として ITO 基板上に Pd 薄膜を蒸着した．

Ag めっき浴は，アセトニトリルとイオン液体（1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）の混合溶液中にクエン酸一水和物と硝酸銀を添加して調製した．

Pd 触媒の安定性の違いを検討するため、Pd ストライクめっき ITO 電極（電極面積 1 $cm^2$）では，対極と参照電極に銀線を用いた三電極系を用い，一方，Pd 真空蒸着 ITO 電極（窓面積 2 $cm^2$）では，対極に銀メッシュを用いた二電極系デバイスで行った．-0.3 V 6 s を印加して Ag めっきを行い，開回路 5 s の後に 0.1 V 2 s, 0.2 V 2 s, 0.25 V 15 s と段階的に定電圧を印加して溶出する操作を計 500 サイクル繰り返してデバイスを駆動させ，波長 500 nm における透過率変化を同時に測定した．

また，トルエンに（3-メルカプトプロピル）トリメトキシシランを 10 μM の濃度で添加し，この溶液に ITO 基板を浸漬して加熱することで基板表面に SAM を導入した．SAM 修飾 ITO 基板へ Pd ストライクめっきを行った．

### ３．結果および考察

Pd 真空蒸着 ITO 電極では，Fig. 1 に示すように透過率の最小値が 30 サイクル付近から上昇した．これは，真空蒸着した Pd 触媒が失われ，均一な Ag めっき薄膜が得られなくなったためと考えられる．

一方，同一駆動条件の Pd ストライクめっき ITO 電極を 500 サイクル駆動させたときの，5 サイクル目（a）および 500 サイクル目（b），（c）の ITO 電極の様子を Fig. 2 に示した．この図から，均一な Ag 薄膜による鏡面形成と溶出の持続が可能であることが分かる．以上のことより，Pd ストライクめっき ITO を用いた場合，より優れた耐久性が得られることが分かった．

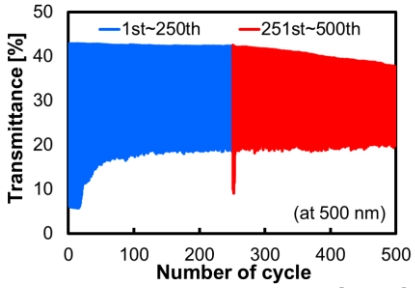



Fig. 1. Transmittance at 500 nm through the device during switching between transparent and mirror states.

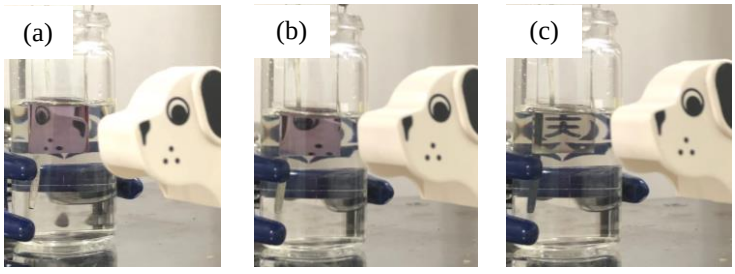



Fig. 2. Photographs of the ITO working electrode in a three-electrode cell. (a) 5th mirror state, (b) 500th mirror state, (c) 500th transparent state

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3N09

## テレケリックポリマーを用いた半固体調光銀ミラー浴の作製

○古川智貴[1]，伊藤　暉[1]，青木　純[1]（名工大院工[1]）

Fabrication of semi-solid switchable silver mirror bath using telechelic polymer

Tomoki Furukawa[1], Akira Ito[1], Atsushi Aoki[1] (Nagoya Inst. of Tech.[1])

### １．目的

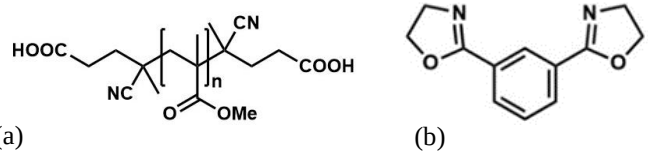
着色状態と透明状態が切り替えられる調光ガラスは、着色部分が熱を吸収して内部に放出してしまう欠点がある。一方、調光銀ミラーは鏡状態と透明状態を可逆的に切り替えられる新規のデバイスであり、反射により透過率を調整するため、内部に熱を放出することなく光を遮蔽できる。この点から、調光ミラーは調光ガラスの代わりとして期待されており、当研究室では電解めっきによる調光ミラー系のひとつを提案している。本系をデバイス化するためには液漏れの可能性を排除するため、浴をゲル化する必要がある。これまでに、当研究室ではメッキ浴にポリメタクリル酸メチル（PMMA）を添加し、増粘した浴において銀イオンの拡散速度が遅くなった場合でもメッキ浴としての性能が維持できることを報告している。本報告では PMMA の両末端に官能基を修飾させることで架橋点をつくりメッキ浴の三次元架橋を試みた。

### 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-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを加えることで調製した。両末端に官能基をもつテレケリックポリマーの合成は以下の方法で行った。メタクリル酸メチル（MMA）10 mL と 4-シアノ-4-(チオベンゾイルチオ)ペンタン酸, 4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)（ACVA）0.52 g を DMF 溶媒中で 80℃,6h 反応させ､片末端にカルボキシル基を持つ生成物を 8.9 g 得た（収率 94.6%）。得た生成物と ACVA 2.94g を同じく DMF 溶媒中で 80℃、24h 反応させることで両末端にカルボキシル基を持つテレケリックポリマーを 4.91 g（収率 61.2%）得た（Fig.1）。すべての反応において、反応溶液を氷冷メタノール中に滴下することで目的物を得た。また、目的物の確認は、$^1$H-NMR（核磁気共鳴）を用いて行った。その後、メッキ浴に両末端にカルボキシル基を持つテレケリックポリマーを添加し、エポキシ反応やオキサゾリンを用いることで架橋を試みた。

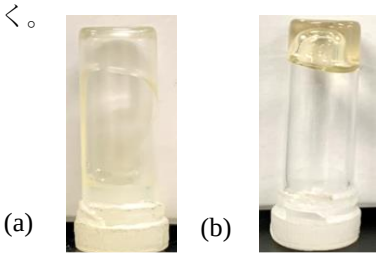
### ３．結果および考察

Fig.1 (a)に示した両末端にカルボキシル基を持つポリマーとエポキシ基を三つ持つイソシアヌル酸トリグリシジルとの架橋を試みたが､常温 24h､湯浴 70℃による加熱 4h を行ったが反応は進行しなかった｡そこで、オキサゾリンとカルボキシル基のカップリング反応を狙い、Fig.1 (b)に示した 1,3-ビス(4,5-ジヒドロ-2-オキサゾリル)ベンゼンを 0.67g/mL 添加したのち、75℃4h 反応させた。Fig.2 は反応後にサンプル瓶を逆さにした際の浴の時間経過に伴う様子を表している。カップリング前後の様子を比較すると、カップリング後では大きく粘性が向上している｡しかし､しばらくすると浴がサンプル瓶の壁面を伝うため完全にゲル化していない。これはオキサゾリンによる架橋点が二か所のためである。また、これ以上ポリマーの添加量を増やすと、反応前の段階で高粘性液体となってしまう｡これはデバイスを組む際に注射針を用いての注入を困難するため、反応前の粘性は低い状態であることが求められる。そこで今後はオキサゾリンを三つ持つトリオキサゾリンの合成を試み、架橋後のメッキ浴における電気化学的な測定を行っていく。




(a)　(b)

Fig.1. (a) PMMA with carboxyl groups at both ends.
(b) 1, 3-Bis (4, 5-dihydro-2-oxazolyl) benzene



(a)　(b)

Fig.2. Photograghs of a bath containing oxazoline and telechelic polymer after 10 sec when the vial is turned upside down (a) before and (b) after coupling reaction.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15.クロモジェニック材料の新展開

# セッション4（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 13:00 ～ 14:00 D1会場(基礎/基礎/クロモ) (5231)

主催：クロモジェニック研究会

## [3N10(学生講演)] 黒表示可能な非水系電解液中の Bi析出型エレクトロクロミズム

○諸見里 栄治[1]、梁 壮[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大学）

13:00 ～ 13:15

## [3N11(学生講演)] 発光性ユーロピウム錯体とエレクトロクロミック分子を吸着させた粘土膜の電気化学挙動と光学特性制御

○小林 直人[1]、小林 範久[1]、中村 一希[1] （1. 千葉大学院）

13:15 ～ 13:30

## [3N12(一般講演)] 電気化学発光素子におけるルテニウム錯体の架橋化

○林 直弘[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

13:30 ～ 13:45

## [3N13(学生講演)] $Ru(bpy)_3^{2+}$系電気化学発光における酸化還元種の安定性が素子特性へ与える影響

○村岡 遼真[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大学）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3N10

## 黒表示可能な非水系電解液中の Bi 析出型エレクトロクロミズム

○諸見里 栄治，梁 壮，中村 一希，小林 範久 (千葉大院工)

Bi deposition based electrochromism in non-aqueous electrolyte for black imaging

Eidji Moromisato, Zhuang Liang, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi (*Grad Sch. Eng., Chiba Univ.*)

### １．目的

エレクトロクロミズム(EC)とは、電気化学的な酸化還元反応により可逆な色調変化を示す現象である。我々は、これまでにマルチカラー発色可能な銀析出型 EC について報告を行ってきた[1]。本研究では、更なる金属析出型 EC の展開へ向け、良好な黒表示が可能なビスマス(Bi)析出型 EC に着目した。これまで報告されたほとんどの Bi 析出型 EC 素子は、酸性水溶液中での駆動であった[2]ため、ITO 電極が劣化するという問題を抱えていた。そこで本研究は，有機溶媒の一つであるジメチルスルホキシド（DMSO）を用いて黒表示可能な Bi 系 EC 材料とその電気化学特性について検討を行った。

### ２．実験

DMSO 中に支持電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)を 100 mM、硝酸ビスマス五水和物($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)を 10 mM、塩化銅($CuCl_2$)を 30 mM の濃度で溶解させ、ゲル化剤として 15 wt.%ポリビニルブチラール(PVB)を加えゲル電解質を調製した。スペーサーを用いてゲル電解質を 2 枚の ITO 電極間（電極間距離 300 μm）に挟み込み、2 極素子を作製した。この素子に対し、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定と析出－溶解電圧の印加（析出電圧 －2.5 V / 60 s、溶解電圧 ＋0.5 V / 120 s）を行い、同時に波長 600 nm における透過率変化も測定した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に、2 極素子の CV 測定の結果と透過率変化を示す。この素子において電圧を負方向に掃引すると、－1.4 V から電流が流れ始めた。これは $Cu^{2+}/Cu^{+}$の還元反応に起因すると考えられる。さらに、－2.2 V 付近から還元電流が増加し、それに伴い波長 600 nm における透過率が減少した。これは主に $Bi^{3+}/Bi$ の還元反応が起こり、Bi が電極上に析出したためである。また、正方向に折り返し掃引すると、Bi の電気化学的な酸化溶解および塩化銅がメディエーターとして機能し、0 V 付近から透過率が回復した。

Fig. 2 に、2 極素子に対して Bi を析出/溶解する電圧（析出電圧 －2.5 V / 60 s、溶解電圧 ＋0.5 V / 120 s）を印加した際の波長 600 nm での透過率変化を示す。1 回目の析出電圧印加では、析出が不均一であったが、2 回目以降では透過率は 10 %まで減少し、繰り返し電圧を印加した際にも可逆的に透過率が変化した。

以上の結果から、硝酸ビスマスを含んだ DMSO 系非水電解質は、適切な電圧印加により透明と黒の光学状態間を可逆的にスイッチでき、優れた EC デバイスの構築に有効であることが示唆された。

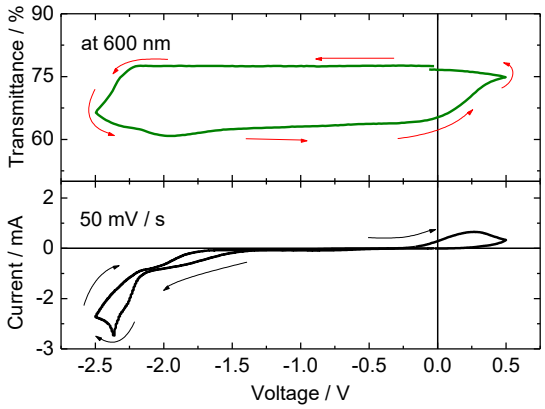



**Fig.1** Transmittance change (top) and cyclic voltammogram (bottom) of the EC device containing 10 mM $Bi(NO_3)_3$, 30 mM $CuCl_2$, PVB 15 wt. %.

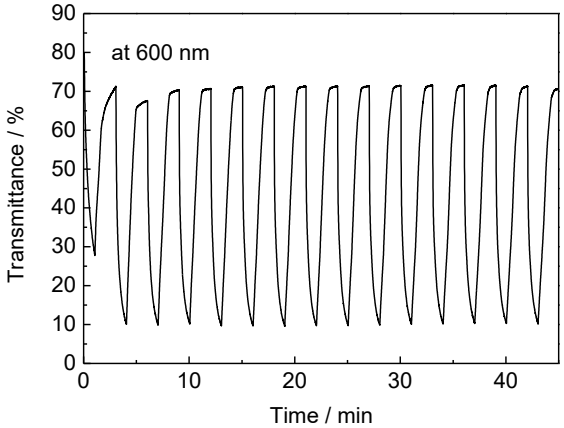



**Fig.2** Change in transmittance at 600 nm of the EC device during successive voltage application. The voltage profile used was − 2.5 V for 60 s (metal deposition) followed by + 0.5 V for 120 s (metal stripping).

(1) A. Tsuboi et. al., *Chem. Mater.*, 26, 6477 (2014).
(2) T. S. Hernandez et. al., *ACS Energy Lett.*, **3**, 104, (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3N11

## 発光性ユーロピウム錯体とエレクトロクロミック分子を吸着させた粘土膜の電気化学挙動と光学特性制御

○小林直人，小林範久，中村一希（千葉大院）

Electrochemical behavior and optical control of clay film adsorbing Eu(III) complex and electrochromic molecule

Naoto Kobayashi, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi (Graduate School, Chiba Univ.)

### １．目的

電気化学的な酸化還元反応により可逆な色変化を示すエレクトロクロミック(EC)材料と発光材料を組み合わせることで、吸収や発光特性が多様に変化する光電機能材料を構築できる。これまで我々は EC 材料と発光性希土類錯体を組み合わせ、電気化学的な刺激による発光制御が可能であることを報告してきた[1]。この発光制御は発光材料から着色した EC 材料への光励起エネルギー移動によるものであり、その移動効率は材料間の距離に依存する。本研究では、層間内にカチオン性物質を吸着できる粘土化合物の一種である有機化スメクタイト(clay)に赤色発光を示す Eu(III)錯体、および EC 反応によってシアンに着色するビオロゲン誘導体($HV^{2+}$)を吸着させた粘土複合膜を作製し、電極上における光学特性の制御を実現した。

### ２．実験

clay をアセトニトリルに 1 wt%溶解させた溶液に、$HV^{2+}$と Eu(III)錯体を clay の陽イオン交換容量(CEC)に対してそれぞれ 50 %となるように混合し、clay / $HV^{2+}$ / Eu(III)錯体溶液を調製した。この溶液を ITO ガラス上に 0.2 ml 滴下、乾燥し、clay / $HV^{2+}$ / Eu(III)錯体膜を作製した。さらに炭酸プロピレン(PC)に過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムを 200 mM となるよう調製した電解質溶液を clay / $HV^{2+}$ / Eu(III)錯体膜と未修飾の ITO 電極ではさみこみ、2 極型素子を作製した。この素子を用いて初期状態および $HV^{2+}$の着色電圧(−2.0 V)を印加した際の吸収スペクトル、発光スペクトル、発光寿命などを測定した。

### ３．結果および考察

作成した clay 修飾電極は透明性が高く、電圧未印加下では素子は良好な透明状態であった。この状態で Eu(III)錯体配位子を励起すると波長 615 nm をピークとする Eu(III)錯体の *f-f* 遷移に基づく赤色発光を示した(Fig. 1)。一方、素子に着色電圧(−2.0 V)を印加すると $HV^{2+}$の EC 反応により、素子はシアンに着色した。この着色に伴って Eu(III)錯体由来の赤色発光が大きく減少し、その消光率は 99.3 %に達した。各種の分光測定により、この発光強度の減少は励起 Eu(III)錯体から $HV^{\cdot+}$への蛍光共鳴エネルギー移動に基づくことが分かった。また、XRD 測定や分光測定から Eu(III)錯体、$HV^{2+}$は共に clay の層間に吸着していることが示唆された。以上より Eu(III)錯体および $HV^{2+}$を吸着させた電極上の粘土複合膜において EC 反応を起因とした発光制御が可能であることを明らかとした。

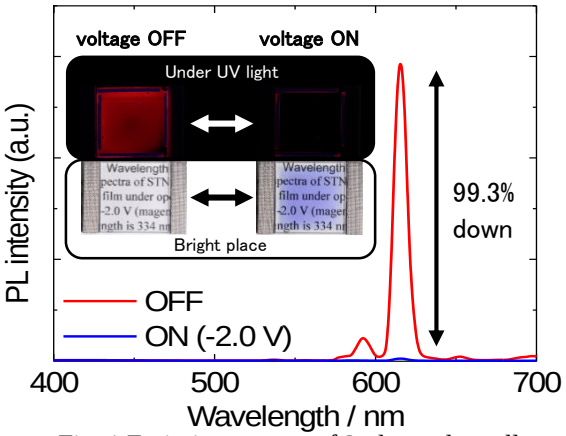



Fig. 1 Emission spectra of 2-electrodes cell (red line: under open circuit condition, black line: under application of -2.0 V).

(1) K. Nakamura, K. Kanazawa, and N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **47,** 10064 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3N12

## 電気化学発光素子におけるルテニウム錯体の架橋化

○林　直弘，青木　純（名工大院工）

Crosslinking of ruthenium complexes in Light Emitting Electrochemical Cells
Naohiro Hayashi, Atsusi Aoki, (Nagoya Inst. of Tech.)

### １．目的

電気化学発光素子(LEC)には、発光材料に主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デバイスである。現在の LEC の課題の一つに、電圧印加から発光に至るまでの応答時間があり、電気二重層の形成に要する時間が主要因となる。改善策としては、発光層へのイオン液体添加が効果的であるが、添加量増加に伴い、デバイス内で錯体の結晶化を誘発する。本研究では、配位子に末端水酸基を有する PEG 鎖を導入したルテニウム(Ru)錯体を合成し、錯体同士を架橋することにより、イオン液体添加時の結晶化防止を目指す。PEG 鎖導入配位子から錯体を合成し、架橋の前段階での評価を行った。

### ２．実験

PEG 鎖にテトラエチレングリコール(TEG)を用い、PEG 鎖導入配位子、PEG 鎖導入 Ru 錯体は以下の手順で合成した。⑴THF 溶媒中、ジイソプロピルアミンと n-ブチルリチウムを-78℃下で撹拌し、LDA 溶液を調製した。そこへ出発物質の 4, 4’-ジメチル-2, 2’-ビピリジン 2.5 g を添加しメチル基の脱プロトン化、クロロトリメチルシラン 4.5 mL 添加によるメチル基への TMS 脱離基導入により、4, 4’-ビス[(トリメチルシリル)メチル]-2, 2’-ビピリジン 4.3 g(収率 92%)を得た。⑵DMF 溶媒中、4, 4’-ビス[(トリメチルシリル)メチル]-2, 2’-ビピリジン 2.0 g と 1, 4-ジブロモオクタフルオロブタン 4.2 mL、フッ化セシウム 3.7 g を室温で撹拌し、TMS 基の脱離・臭素の付加により、4, 4’-ビス(ブロモメチル)-2, 2’-ビピリジン 1.9 g(収率 89%)を得た。⑶TEG 溶媒に水素化ナトリウム 0.56 g を添加し、生成したナトリウムアルコキシドへ 4, 4’-ビス(ブロモメチル)-2, 2’-ビピリジン 0.78 g を加え、1.2 g(収率 91%)の PEG 鎖導入配位子を合成した。⑷EG 溶媒中、合成した PEG 鎖導入配位子 1.0 g と塩化ルテニウム 0.15 g を、マイクロ波反応装置を用い 190℃の加熱還流により、架橋前の PEG 鎖導入 Ru 錯体を合成した。錯体の合成確認は $^1$H-NMR、UV-vis 吸収スペクトルの測定により行った。また、錯体のエネルギーバンドギャップを求めるため、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行い、合成した錯体の酸化還元電位の測定を行った。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に PEG 鎖導入錯体の UV-vis 吸収スペクトル測定の結果を示す。配位子にビピリジンを用いた標準的な Ru 錯体は、約 450 nm にピークを有することが分かっている。今回合成した錯体は 460 nm 付近にピークが検出された。$^1$H-NMR による構造決定と吸収スペクトルの結果から、PEG 鎖導入 Ru 錯体の合成が確認できた。しかし、Fig. 2 に示した CV においては、標準 Ru 錯体の酸化還元電位として観測される±1.3 V 付近で目立ったピークは見られなかった。これは合成錯体が標準錯体と比べて酸化還元されにくい、あるいは錯体以外の物質が不可逆な酸化・還元を引き起こしていることが原因であると考えられる。

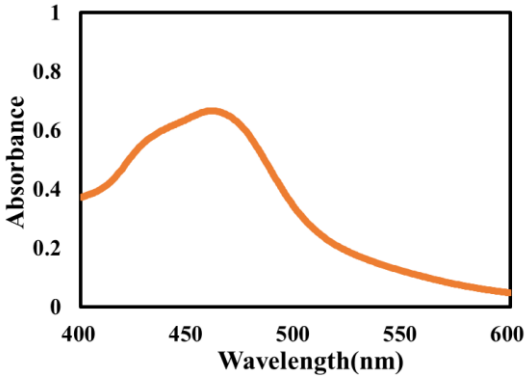


Fig. 1 UV-vis absorption spectrum

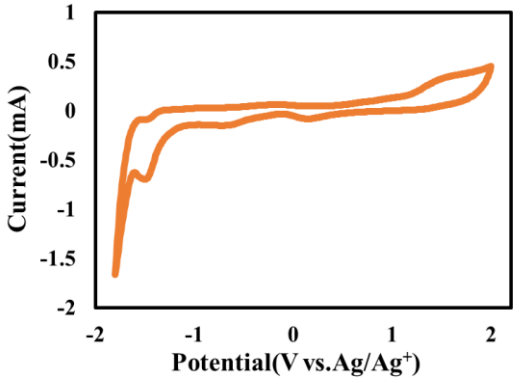


Fig. 2 Cyclic voltammogram

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3N13

## Ru(bpy)$_3^{2+}$系電気化学発光における酸化還元種の安定性が素子特性へ与える影響

○村岡遼真，中村一希，小林範久（千葉大）

Effect of redox stability of Ru(bpy)$_3^{2+}$ on electrochemiluminescent performance of device.

Ryoma Muraoka, 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[1]。これまでの検討により、ECL 材料として広く用いられる Ru(bpy)$_3^{2+}$錯体は、その酸化種が還元種と比較して安定であり、安定性の差異が ECL 特性に影響を与えていることを明らかとした。そこで本研究では、ECL 素子に印加する矩形波交流電圧の Duty 比を制御することにより、酸化・還元種の安定性の違いが ECL 素子に与える影響について詳細に検討した。

### ２．実験

ECL 材料として Ru(bpy)$_3$(PF$_6$)$_2$ を 10 mM、支持電解質として過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムを 100 mM の濃度で炭酸プロピレンに溶解させた溶液を 300 μm のシリコンスペーサーを介して ITO 電極(作用極)・カーボン電極(対極)間に挟み込むことで 2 極型 ECL 素子を構築した。この素子に対し、±2.0 V, 1 周期 20 ms の矩形波交流電圧(50 Hz)を、酸化電圧印加時間:還元電圧印加時間= 10 ms: 10 ms (Duty 比 50 %) , 16 ms: 4 ms (Duty 比 80 %), 4ms: 16 ms (Duty 比 20 %)として印加し、作用電極からの ECL 発光応答を測定した。

### ３．結果および考察

Fig. 1 に、ECL 素子に±2.0 V, 50 Hz の矩形波交流電圧を Duty 比 50 %で印加した際の作用電極の ECL 応答を示す。酸化電圧および還元電圧印可時における ECL 発光強度比(還元/酸化電圧印可時)は 1.4 と非対称であり、還元電圧印可時の方が発光量が多いことが分かった。これは、Ru(II)錯体の酸化種の安定性が高いため、半周期前に生成された酸化種が電極近傍により多く累積可能であることから、還元電圧印可時に還元種との対消滅反応が効率的に起こり発光強度が増加したと考えられる。

Fig. 2 に、Duty 比を変化させ、80 %とした際の ECL 応答を示す。1 周期分の総発光量は、Duty 比 50 %の時と比較して約 1.3 倍と、ECL 強度が向上した。また、還元電圧印可時の ECL 強度がさらに増加したことで、各電圧印加時の発光応答波形は Duty 比 50%の時と比較してさらに非対称化し、ECL 強度比は 4.8 にまで達した。酸化電圧印加時においては発光強度が減衰してから電極極性が切り替わるまでの時間、つまり対消滅反応を起こさない酸化種の生成・累積時間が約 13 ms となり、Duty 比 50 %の時と比較しておよそ 2 倍に増加した。よって、安定性の高い酸化種が、電極近傍により多く蓄積したことから、還元電圧印可時に発光強度が増加したものと考えられる。

Fig. 3 に、Duty 比を 20 %とした際の ECL 応答を示す。Duty 比 80 %の時とは反対に、還元電圧印可時において、対消滅反応を起こさない還元種の生成時間が Duty 比 50 %の時と比較しておよそ 2 倍以上に増加している。しかし、1 周期分の総発光量は、Duty 比 50 %の時と比較して約 0.3 倍と、ECL 強度は減少した。これは還元種が酸化種と比較して安定性が低いため、還元種を長時間生成しても電極近傍に蓄積可能な還元種の量が少ないからと考えられる。

これらの結果より、交流駆動 ECL 素子において高発光強度を得るためには、より安定性の高い redox 種を長時間生成させ、電極近傍に蓄積させた上で逆電圧を短時間印加することが重要であることが示唆された。

(1) T. Nobeshima, *Adv. Optical Mater.* **2013**, *1*, 144-149.

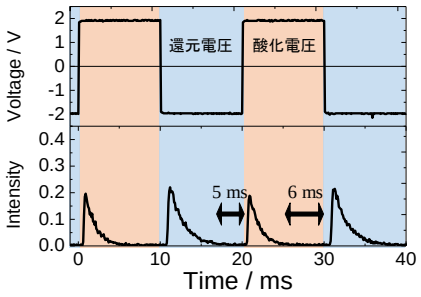



Fig. 1 Applied voltage(top) , transient ECL response(bottom) of the ECL cell containing Ru(bpy)$_3^{2+}$ (±2.0 V/ 50 Hz AC, duty ratios: oxidation voltage = 50 %).

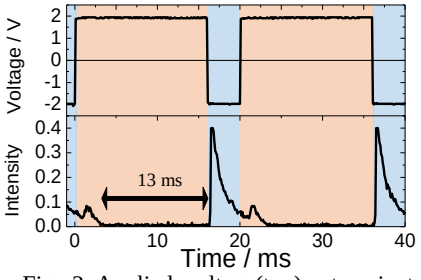



Fig. 2 Applied voltage(top) , transient ECL response(bottom) of the ECL cell containing Ru(bpy)$_3^{2+}$ (±2.0 V/ 50 Hz AC, duty ratios: oxidation voltage = 80 %).

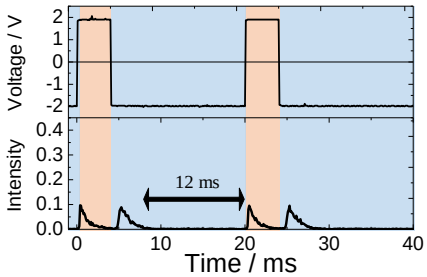



Fig. 3 Applied voltage(top) , transient ECL response(bottom) of the ECL cell containing Ru(bpy)$_3^{2+}$ (±2.0 V/ 50 Hz AC, duty ratios: oxidation voltage = 20 %).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

# 【溶融塩化学・技術の新展開】

## セッション11（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 09:15 ～ 10:30 D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

[3O01(一般講演)] TFSA系室温イオン液体を用いるアルミニウム電析

宇井 幸一[1]、○河野 充[1]、竹口 竜弥[1]、津田 哲哉[2] （1. 岩手大院理工、2. 阪大院工）

09:15 ～ 09:30

[3O02(一般講演)] 硫黄含有炭素材料を正極活物質に用いたアルミニウム二次電池

○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）

09:30 ～ 09:45

[3O03(学生講演)] 炭素系導電剤がアルミニウム二次電池用硫黄正極の放充電特性に及ぼす影響

宇井 幸一[1]、○藤島 凌[1]、竹口 竜弥[1]、上村 祐也[2]、津田 哲哉[2] （1. 岩手大学、2. 大阪大学）

09:45 ～ 10:00

[3O04(学生講演)] [EMI]Cl-$AlCl_3$イオン液体の劣化過程の解析

○戸田 翔之[1]、上田 幹人[1]、松島 永佳[1]、塩見 卓[2]、井上 学[2] （1. 北海道大学、2. ディップソール株式会社）

10:00 ～ 10:15

[3O05(一般講演)] 塩化亜鉛系常温溶融塩の調製と電気化学特性

○松本 一[1]、大藪 理恵[1]、赤井 尚人[1] （1. 産業技術総合研究所）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

# 3O01

## TFSA 系室温イオン液体を用いるアルミニウム電析

宇井幸一 [1], ○河野　充 [1], 竹口竜弥 [1], 津田哲哉 [2]（岩手大院理工 [1], 大阪大院工 [2]）

Aluminum Electrodeposition Using TFSA-Based Room-Temperature Ionic Liquid
Koichi Ui,[1] Makoto Kono,[1] Tatsuya Takeguchi,[1] and Tetsuya Tsuda[2]
(Graduate school of science and engineering, Iwate University,[1] Graduate school of engineering, Osaka University[2])

### １．目的

アルミニウム（Al）の標準電極電位は水素より卑(−1.67 V *vs.* SHE)であるため，水溶液系からの電析が不可能とされている．そのため，室温イオン液体や有機溶媒を電析浴に用いる Al 電析が研究されてきた．イオン液体では，クロロアルミネートアニオン($Al_2Cl_7^-$)を含むものが Al の電析浴として用いられており，$AlCl_3$–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride(EMIC)浴 (50 mol% < $AlCl_3$) [1] では，融点が室温以下，低粘性率および高イオン伝導率などの特徴を有しており，先駆的に研究されてきた．この浴を用いると，緻密で接着性の良い Al 層が電析可能であるが，$H_2O$ との反応性を有するため，大気中での使用が困難である．そこで，疎水性のイオン液体が検討されてきた．中でも bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ($TFSA^-$)アニオンを含むイオン液体には，$AlCl_3$ が溶解するものがあり [2]，過剰に $AlCl_3$ を加えることで Al 電析が可能になることが報告された [3]．EMI–TFSA の場合，$AlCl_3$ を加えて調製した EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴から Al は電析されるが，その Al の析出形態や平滑性に関する知見は少ない．

そこで本研究では，EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴から Al 電析の基礎的知見を得るため，定電流電析を行い，析出物の結晶構造および表面形態を評価した．

### ２．実験

EMI–TFSA を 80 °C に加熱し，無水 $AlCl_3$ を物質量比 2 : 1 となるように加え，EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴を得た．前記浴が二相に分離したため，上相 [3] を電解液に用いた．作用極に Cu 箔(電極面積: 0.95 $cm^2$)，対極に Al 板，参照極に Al 線を用いて，三極式ビーカーセルを作製した．電析浴を 50 °C で加熱しながら，定電流電析 (撹拌速度 200 rpm, 電流密度 4.2 mA $cm^{-2}$, 電気量 30.0 C $cm^{-2}$) を行った．Ar 雰囲気のグローブボックス内で三極式ビーカーセルの作製および電析を行った．X 線回折測定(XRD)および極低加速電圧走査電子顕微鏡(ULV-SEM)を用いて，得られた析出物を評価した．

### ３．結果および考察

クロノポテンショグラムより，$AlCl_3$–EMIC 浴 (物質量比 2 : 1) と比較して，EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴の電析電位が卑であることが観測された．Fig. 1 に電流密度 4.2 mA $cm^{-2}$, 浴温 50 °C において，(a) EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴および (b) $AlCl_3$–EMIC 浴から得られた析出物の XRD パターンを示す．いずれの析出物のすべてのピークは Al に帰属され，単一相が得られた．また，XRD パターンの(200)面からシェラー式を用いて，結晶子サイズを算出した．EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴から得られた Al では，$AlCl_3$–EMIC 浴から得られたものと比較して，結晶子サイズが小さかった．このことから，EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴から得られる Al 表面の平滑性が示唆された．

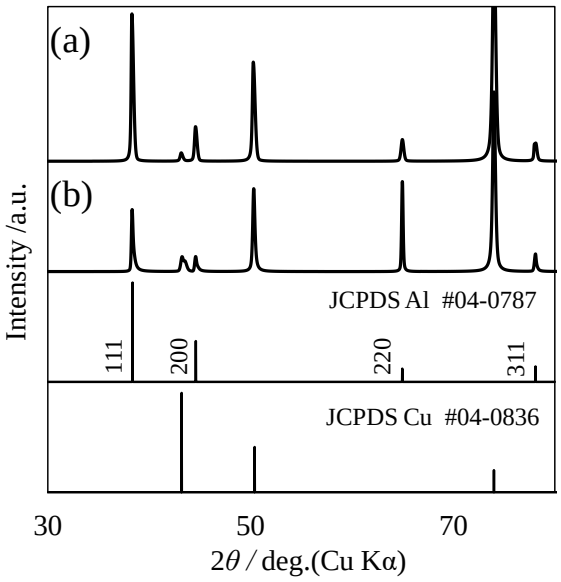



Fig. 1 XRD patterns of electrodeposits on the Cu substrate obtained from (a) the mixture EMI–TFSA / $AlCl_3$ and (b) $AlCl_3$–EMIC melt at 50 °C, C.D.: 4.2 mA $cm^{-2}$, electricity: 30.0 C $cm^{-2}$.

### 参考文献

(1) A. A. Fannin, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2614 (1984).
(2) P. Wasserscheid, *et al.*, *Chem. Commun.*, **13**, 1552 (2004).
(3) F. Endres, *et al.*, *ChemPhysChem*, **7**, 1535 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3O02

## 硫黄含有炭素材料を正極活物質に用いたアルミニウム二次電池

○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]）

Aluminum secondary battery using sulfur-containing carbon material as positive electrode active material
Junya Sasaki,[1] Yuya Uemura,[1] Tetsuya Tsuda[1], Toshikatsu Kojima[2], Hisanori Ando[2], Hiroshi Senoh[2] and Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.,[1] AIST[2])

### １．目的

二次電池に対する期待は年々高まりつつあり，そのニーズは多様化・拡大の一途を辿っている．このような背景から，リチウムイオン二次電池だけでなく，新たな電池系に関する研究も活発化している．なかでも，資源量が豊富であり理論体積容量が大きな金属アルミニウムを負極反応に用いたアルミニウム二次電池が注目されている[1]．この電池の正極反応には，グラファイト層間への塩化アルミニウムアニオンの挿入・脱離反応を正極反応に利用することが一般的であり，新たな正極活物質の探索は，この電池系における重要な研究課題の 1 つである．本研究では，硫黄とポリエチレングリコールから合成される硫黄-炭素コンポジット材料(SPEG)に着目し，アルミニウム電池の正極活物質として活用するための知見を収集した．

### ２．実験

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 561 K の窒素雰囲気下で還流し，その後 673 K で残留硫黄を除去することで得られる SPEG を用いた[2]．この活物質と導電助剤，バインダーを混錬してモリブデン板に圧着することで SPEG 合材電極を作製した．電気化学測定は，電解液が 60.0-40.0 mol% $AlCl_3$–[$C_2$mim]Cl (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride) 有機イオン液体の場合には，3 電極式ビーカーセル (作用極: SPEG 合材電極，対極: Al コイル，参照極: Al 線) を用いて行った．また，61.0-26.0-13.0 mol% $AlCl_3$–NaCl–KCl 無機イオン液体の場合には，2 電極式密閉型コインセル (正極: SPEG 合材電極，負極: Al 板) を使用した．全ての測定用セルの組立はアルゴン雰囲気のグローブボックス内 ($H_2O$, $O_2$ < 1 ppm) で行った．

### ３．結果および考察

$AlCl_3$–[$C_2$mim]Cl 有機イオン液体および $AlCl_3$–NaCl–KCl 無機イオン液体中における SPEG 合材電極のサイクリックボルタモグラムを **Fig. 1** に示している．$AlCl_3$–[$C_2$mim]Cl 中では，掃引電位域において 2.2 V 付近での塩素発生以外の電気化学反応を確認することはできなかったが，$AlCl_3$–NaCl–KCl 中では，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を 1.25 V 付近に確認することができた．これは既報を参考にすると，以下の反応に帰属できる[3]．

$$8[Al_2Cl_7]^- + 6e^- + 3S \rightleftarrows Al_2S_3 + 14[AlCl_4]^-$$

この明瞭な挙動の差異が測定温度の違いに起因する可能性を調査したが，その結果に大きな変化はなかった．また，リチウム塩の添加が有機イオン液体中における硫黄の電気化学反応の促進に寄与することが報告されており[4]，LiCl を有機イオン液体に添加して同様の測定を行ったところ，無機イオン液体と同様の電位域において，微小な還元酸化波が現れた．以上のことから，SPEG 合材電極の電気化学反応は，アルカリ金属イオン種の存在下において促進される可能性が示唆された．

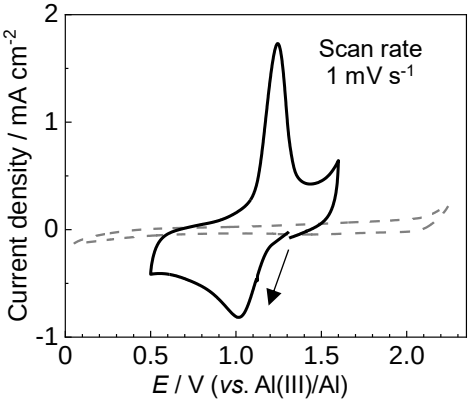



**Fig. 1** Cyclic voltammograms recorded at SPEG electrodes in 60.0-40.0 mol% $AlCl_3$–[$C_2$mim]Cl at 298 K (gray) and 61.0-26.0-13.0 mol% $AlCl_3$–NaCl–KCl at 393 K (black).

(1) Y. Uemura, C.-Y. Chen, T. Tsuda, H. Matsumoto, S. Kuwabata, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 2269 (2018).
(2) T. Kojima, H. Ando, N. Takeichi, and H. Senoh, *ECS Trans.*, **75**, 201 (2017).
(3) T. Gao, X. Li, X. Wang, J. Hu, F. Han, M. Noked, C. Wang, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 9898 (2016).
(4) X. Yu, M. J. Boyer, G. S. Hwang, and A. Manthiram, *Chem*, **4**, 586 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3O03

## 炭素系導電剤がアルミニウム二次電池用硫黄正極の放充電特性に及ぼす影響

宇井幸一[1]，○藤島　凌[1]，竹口竜弥[1]，上村祐也[2]，津田哲哉[2]（岩手大院理工[1]，大阪大院工[2]）

Effect of carbon-based conductive agents on discharge-charge characteristics of sulfur cathode for aluminum secondary battery

Koichi Ui,[1] Ryo Fujishima,[1] Tatsuya Takeguchi,[1] Yuya Uemura,[2] and Tetsuya Tsuda[2]
(Graduate School of Science and Engineering, Iwate University,[1] Graduate School of Engineering, Osaka University[2])

### １．目的

負極にアルミニウム，正極に硫黄を用いるアルミニウム–硫黄(Al–S)二次電池は，高容量 (理論容量: 1672 mAh $g^{-1}$) かつ安価な材料を電極に用いる点から，次世代二次電池として期待される[1]．しかし，正極構成材料の報告例は少なく，不明な点が多い．電子伝導性の低い硫黄から高容量を得るためには，硫黄に電子伝導性を付与する導電剤の選択が重要である．例えば，リチウム二次電池用硫黄正極には多孔質構造を有する炭素系導電剤が用いられる[2]．本研究では，構造の異なる炭素系導電剤を用いて，アルミニウム二次電池用硫黄正極の放充電特性に及ぼす影響を検討した．

### ２．実験

炭素系導電剤として，アセチレンブラック(AB)，ケッチェンブラック(KB)，および多層カーボンナノチューブ(MWCNTs) をそれぞれ硫黄と混合し，溶融含浸法[3]により硫黄/炭素複合体 (S/AB, S/KB, S/MWCNTs) を得た．これにバインダーとして carboxymethyl cellulose sodium salt (CMC-Na) および styrene-butadiene rubber (SBR) を加えて調製したスラリーを Mo 板に塗布・乾燥することで，硫黄電極を得た．作用極に硫黄電極，対極および参照極に Al 線，電解質に室温イオン液体である $AlCl_3$–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (物質量比 2 : 1) を用いて，三極式ビーカーセルを作製した．定電流-定電位放充電試験 (電流密度: 160 mA $(g\text{-sulfur})^{-1}$, 電位範囲: 0.4〜2.4 V *vs.* Al/Al(III), 制限時間: 10 h, 温度: 25 °C) により，硫黄電極の放充電特性を評価した．

### ３．結果および考察

Fig. 1 に導電剤の種類と硫黄電極のサイクル特性の関係を示す．S/KB 電極は初期段階で，理論容量に近い放電容量を示した．これは，中空構造を有する KB の高い比表面積により，より多くの硫黄が反応に関わったためと考えられる．しかしその後，容量は徐々に低下していき，30 サイクル目には大幅な低下が観測された．これに対し，S/AB 電極および S/MWCNTs 電極は，低い初期放電容量を示した．これは，AB および MWCNTs の比表面積が KB と比較して小さく，初期段階において，反応に関与しうる硫黄が限られていたためと示唆される．その後，活物質層への電解質の浸透に伴い，硫黄の利用率が向上したものと考えられる．また，S/KB 電極と比較して，サイクルに伴う容量低下が緩やかであり，特に S/MWCNTs 電極は 30 サイクル目以降，ほぼ一定の放電容量を維持した．これは MWCNTs 特有のチューブの絡み合いにより，良好な電子伝導経路を維持したためと考えられる．

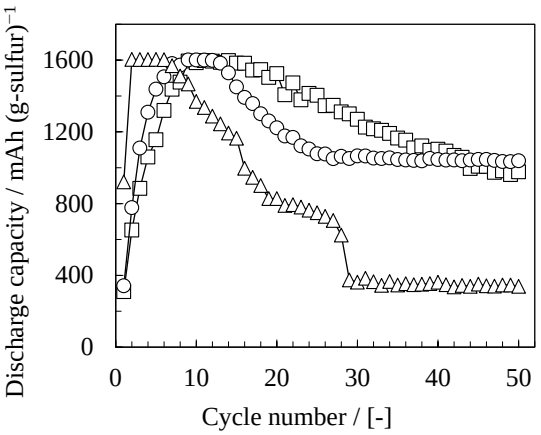



**Fig. 1** Cycle performance of sulfur electrodes using various carbon-based conductive agents; AB (□), KB (△), and MWCNTs (○).

(1) G. Cohn, *et al.*, *J. Power Sources*, **283**, 416 (2015).
(2) X. Ji, *et al.*, *Nature Materials*, **8**, 500 (2009).
(3) K. Ikeda, *et al.*, *Electrochemistry*, **83**, 914 (2015).

### 謝辞

本研究の一部は，国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) 未来社会創造事業 (JPMJMI17E9) の助成を受けて行われました．関係各位に深く感謝致します．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3O04

## [EMI]Cl-$AlCl_3$ イオン液体の劣化過程の解析

○戸田翔之 [1]，上田幹人 [1]，松島永佳 [1]，塩見卓 [2]，井上学 [2]（北海道大学 [1]，ディップソール株式会社 [2]）

Analysis of degradation process of [EMI]Cl-$AlCl_3$ ionic liquid.

Shono Toda,[1] Mikito Ueda,[1] Hisayoshi Matsushima,[1] Suguru Shiomi,[2] and Manabu Inoue[2]
(Hokkaido Univ.,[1] DIPSOL CHEMICALS Co.,Ltd.[2])

### １．目的

Al 電解めっきに関する研究は 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride – $AlCl_3$ ([EMI]Cl-$AlCl_3$)を用いて広く行われている [1, 2]。[EMI]Cl-$AlCl_3$ イオン液体を用いて Al 電析を行う際に、同じイオン液体を連続で使用すると透明なイオン液体が徐々に黒く変化する現象がみられる。本研究ではこの変化を分光手法を用いて解析するとともに、電析物形態にどのような影響を与えているかを調べた。

### ２．実験

本研究では[EMI]Cl-$AlCl_3$ イオン液体([EMI]Cl：$AlCl_3$ = 1：2)を用い、Ar 雰囲気のグローブボックス内で電気化学測定を行った。電解セルは、作用極に Cu 板(99.96%)またはグラッシーカーボン(GC)を用い、対極にアルミメッシュ、参照極にアルミニウムワイヤー(99.99%、φ1.5 mm)を用い、電解液の温度は 50℃で定電流電解とボルタモグラム測定を行った。定電流電解は電流を 20 mA/$cm^2$、理論膜厚が 10 μm、ボルタモグラム測定は掃引速度 10 mV/s、電位範囲を-1.5 ~ 1.5 V (vs. Al/$Al^{3+}$)で行った。定電流電解後に得られた電析物は、走査型電子顕微鏡(SEM : JSM-6501A, JSM-6010PLUS/LA, JOEL 製)を用いて観察した。

イオン液体の調製直後ならびに電析後に、フーリエ変換型赤外分光高度計(FT-IR4200、日本分光株式会社製)を用いて ATR 法でイオン液体のスペクトル測定を行った。

### ３．結果および考察

ボルタモグラム測定では、定電流電解の回数が増加するのに伴い電析のカソード電流が減少した。電析実験後の電析物表面の SEM 像を Fig.1 に示す。この結果より、電解回数の増加に伴い、粒の粗大化が確認された。

FT-IR スペクトルでは、電解前後を比較すると、787 $cm^{-1}$ におけるピークの増加、1100 $cm^{-1}$ 付近でのピークの減少が確認された。1100 $cm^{-1}$ 付近でのピークは C-N 伸縮振動に起因するものと考えられ、この結合はイオン液体中のイミダゾリウムカチオンにのみ存在しているため、変色の原因はこのイミダゾリウムカチオン変化に起因していると考えられる。

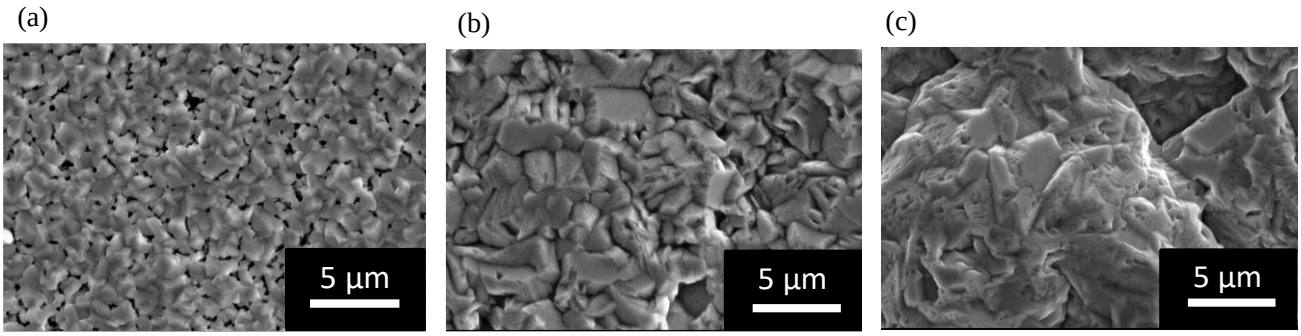



Fig.1 SEM images of Al electrodeposit in [EMI]Cl-$AlCl_3$ ionic liquid after (a) 1 time, (b) 7 times, and (c) 14 times electrolysis.

(1) J. K. Chang, S. Y. Chen, W. T. Tsai, M. J. Deng, and I. W. Sun, *Electrochem. commun.*, **9**, 7, 1602–1606, (2007).
(2) H. Takahashi, H. Matsushima, M. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, 8, 5165-5168, (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3O05

## 塩化亜鉛系常温溶融塩の調製と電気化学特性

○松本 一，大藪理恵，赤井尚人（産総研電池技術研究部門）

Preparation and Electrochemical Properties of Room Temperature Chlorozincate
Hajime Matsumoto, Rie Ooyabu, and Naoto Akai (AIST RIECEN)

### １．目的

金属塩化物なかでも塩化アルミニウムと 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium chloride （$C_2$mimCl）の 2:1 混合物はアルミニウムの円滑な電析浴として知られているが、その他の金属種例えば塩化亜鉛でも同様に常温溶融塩となることが知られている。[1] これらの塩化物系常温溶融塩中での金属析出溶解電位については、各塩化物浴中での金属の電位を基準としている場合が多く、金属の標準電位との比較ができない。そこで溶媒種によらない電位標準として用いられるフェロセンを用い、塩化物溶融塩中での金属の電析電位について考察したので以下報告する。

### ２．実験

金属塩化物と混合するオニウム塩化物として様々なアニオン種とイオン液体を形成する N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxymethyl)ammonium ($N_{2,2,1,2O1}^+$) を選択し、ドライチャンバー（露点-60℃）内で塩化亜鉛と種々の混合比で混合することにより常温溶融塩を得た。測定前に真空乾燥を行った。電気化学測定は Ar ガス置換グローブボックス中（露点-90℃, 酸素濃度 0.1 ppm 以下）で行った。参照電極は $C_2$mim[TFSA]中に 60mM $N_{3,3,3,3}I$ と 15 mM $I_2$ を溶解させたものを BAS 製参照電極キットに入れ白金線を浸漬させたものを用いた。常温溶融塩中に数 10mM の Ferrocene を溶解させ、GC 電極上でのレドックス電位を求め内標準（$E(Fc/Fc^+)$＝+0.4 V vs NHE [2]）とし、金属の標準電位基準に換算したものを電位基準とした。

### ３．結果および考察

塩化アルミニウム系常温溶融塩の代表的な組成である $C_2$mimCl に $AlCl_3$ をモル比 1:2 で混合した塩中では、析出溶解電位は、-0.4 V vs $Fc/Fc^+$であり、NHE 基準で 0 V であり（Fig.1a）、$Al^{3+/0}$ の標準電極電位（-1.67 V vs NHE）基準から大きく貴にシフトしていることがわかった。一方、今回調整した亜鉛系溶融塩（$N_{2,2,1,2O1}Cl + ZnCl_2$ (1:1)）中では、Fig.1b に示すように、ほぼ Zn の標準電極電位（-0.763 V vs NHE＝-1.16 V vs $Fc/Fc^+$）での析出・溶解挙動が見られた。これらの結果は、標準電極電位における電位の序列（$E^0(Al^{3+/0}) < E^0(Zn^{2+/0})$）が塩化物系溶融塩中では逆転し、Zn の方が Al よりも 0.5V 以上卑であることがわかった。これらを金属負極二次電池の電解液としての応用を考えた場合、同じ正極がほぼ同じ電位で作動するものが使用可能であるとすれば、塩の組成によっては亜鉛の方がよりアルミニウムよりも高電圧となりうることを示唆する。当日は有機溶媒や TFSA 系イオン液体中での析出・溶解挙動と比較検討し、塩化物系常温溶融塩の可能性について議論したい。

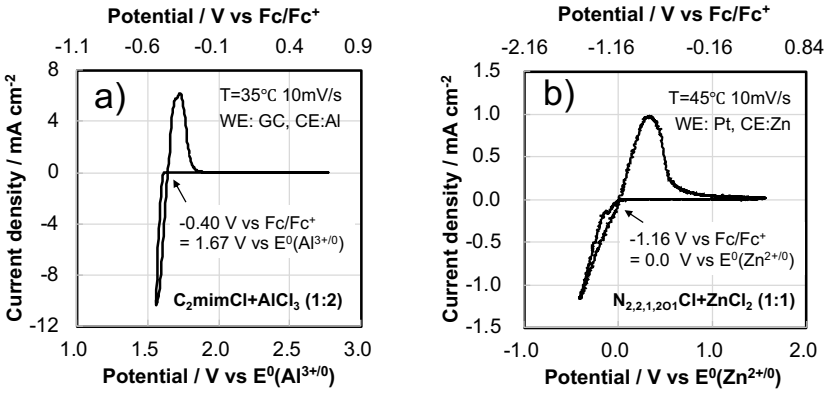



Fig.1 Electrodeposition and redissolution of Al (a) and Zn (b) in room temperature molten salts based on $AlCl_3$ and $ZnCl_2$, respectively.

**謝辞** 本研究は JST ALCA-SPRING の助成を受けて行いました。ここに関係各位に謝意を評します。

(1) A.P. Abbott, G.Capper, D.L.Davis and R.Rasheed, *Inorg. Chem.* **43**, 3447 (2004).
(2) R.R.Gagné, C.A.Koval, G.C. Lisensky, *Inorg. Chem.* **19**, 1980 (1980).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

# セッション12（特別講演）

2020年3月19日(木) 10:30 〜 11:00  D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

## [3O06(特別講演)] 塩化アルミニウム系イオン液体の電気化学

○津田 哲哉[1]（1. 大阪大学）

10:30 〜  11:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3O06

## 塩化アルミニウム系イオン液体の電気化学

○津田哲哉（阪大院工）

Electrochemistry in Chloroaluminate Ionic Liquids
Tetsuya Tsuda (Osaka Univ.)

### １．はじめに

塩化アルミニウム系イオン液体に関する研究は 1940 年代から始まり、今日まで続いている。最近、このイオン液体系は試薬メーカーから購入できるため、世界的にこの分野の研究報告が増加する傾向にある。本講演では、塩化アルミニウム系イオン液体の特徴や最近の研究動向について概説する。

### ２．塩化アルミニウム系イオン液体について

塩化アルミニウム（$AlCl_3$）は有機塩、無機塩、極性有機分子（Base）と組み合わせることで、イオン液体（液相温度域が 373 K 以下に存在する液体塩）となることがある。このとき、以下の反応式に従って、$[AlCl_4]^-$が生成する。

有機塩、無機塩の場合：　$AlCl_3 + RCl\ (R: Cationic\ species) \rightleftarrows R^+ + [AlCl_4]^-$　(1)

Base の場合：　$2AlCl_3 + n\mathrm{Base} \rightleftarrows [AlCl_2(\mathrm{Base})_n]^+ + [AlCl_4]^-$　or　$4AlCl_3 + n\mathrm{Base} \rightleftarrows [Al(\mathrm{Base})_n]^{3+} + 3[AlCl_4]^-$　(2)

また、生成した$[AlCl_4]^-$は$AlCl_3$のモル分率が 50 mol%を超えるルイス酸性域のとき、過剰量の$AlCl_3$と反応して$[Al_2Cl_7]^-$を形成する。つまり、塩化アルミニウム系イオン液体に含まれるアニオンの種類や濃度は、$AlCl_3$のモル分率によって大きく変化する。ルイス酸性条件下におけるカソード限界電位での反応にカチオンは関与せず、$[Al_2Cl_7]^-$の還元による Al 析出がカソード限界電位での反応となる（(3)式）。

$4[Al_2Cl_7]^- + 3e^- \rightleftarrows Al + 7[AlCl_4]^-$　(3)

### ３．最近の研究動向

塩化アルミニウム系イオン液体の特筆すべき点の 1 つとして、高純度の金属 Al が高い電流効率で得られることが挙げられる。この点に着目した研究が 1970 年代後半~1990 年代前半にかけて、国内では松永先生や小浦先生、国外では Osteryoung 先生、Mamantov 先生、Hussey 先生、Sun 先生らのグループを中心として、数多く報告された[1,2]。大気中でも取り扱うことのできるイオン液体の登場によって、塩化アルミニウム系イオン液体に関する研究は一時的に大きく減少したが、最近になって、塩化アルミニウム系イオン液体の優れた物理化学的性質と金属 Al の有用性のため、この分野の研究が再び脚光を浴び始めている。以前は塩化アルミニウム系イオン液体を用いた電気化学的応用と言えば、その多くが表面処理に関するものであったが、最近ではアルミニウム製錬プロセス[3]やテンプレートフリーナノ構造体製造プロセス[4]、アルミニウムアニオン電池[5]への適用などにシフトしつつある。しかしながら、金属 Al の電気化学的析出・溶解反応（(3)式）を利用している点に変わりはなく、最近のこの分野の研究の発展は、ここ数 10 年間の周辺技術の進歩によるところが大きい。例えば、アルミニウムアニオン電池については、柔軟性に優れたグラファイト材料の正極への適用がブレイクスルーとなり、新たな電池系として認知されるに至っている[1,2,5]。

### ４．おわりに

塩化アルミニウム系イオン液体に関する研究は最近になって始まったものではなく、基礎的知見の多くは 30 年以上も前に得られたものである。その時代の論文は極めて質の高いものが多く、そこから学ぶべきことは今なお多い。新たにこの分野の研究を始められる方には、それらの論文に目を通すことを強くお勧めする。故（ふる）きを温（たず）ねて新しきを知り、それを最新の科学技術と組み合わせることで、近い将来、塩化アルミニウム系イオン液体を利用した古くて新しい技術が社会実装されることを期待したい。

(1) T. Tsuda, G. R. Stafford, and C. L. Hussey *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H5007 (2017) and references therein; (2) 津田哲哉, 桑畑 進, *電気化学*, **86**(Winter), 305 (2018); (3) 兒島洋一, 津田哲哉, 宇井幸一, 上田幹人, 三宅正男, *軽金属*, **69**(1), 15 (2019); (4) 津田哲哉, *表面技術*, **71**(2), 32 (2020); (5) 津田哲哉, 西川 慶, *OHM*, 11 月号, 8 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

# セッション13（一般講演）

2020年3月19日(木) 11:15 〜 11:45 D2会場(溶融塩) (5234)

主催：溶融塩委員会

## [3O07(一般講演)] LiCl-$Li_2O$溶融塩中での Fe-Ni金属の陽極挙動

○坂村 義治[1]、飯塚 政利[1]、小藤 博英[2] （1. (一財)電力中央研究所、2. 日本原子力研究開発機構）

11:15 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

# 3O07

## LiCl-$Li_2O$ 溶融塩中での Fe-Ni金属の陽極挙動

○坂村義治[1]，飯塚政利[1]，小藤博英[2]（電中研[1]，原子力機構[2]）

Anodic behaviors of Fe-Ni metals in LiCl-$Li_2O$ melts
Yoshiharu Sakamura,[1] Masatoshi Iizuka,[1] and Hirohide Kofuji[2] (CRIEPI,[1] JAEA[2])

### 1．目的

原子炉で使用した酸化物燃料の乾式再処理プロセスの一環として、650℃の溶融 LiCl-$Li_2O$ 浴中で $UO_2$ や $PuO_2$ などを金属に転換する電解還元技術の研究開発が進められている。電極反応は次式のように示される。

【陰極反応】$MO_2 + 4\,e^- \rightarrow M + 2\,O^{2-}$ (M: U, Pu), 【陽極反応】$2\,O^{2-} \rightarrow O_2 + 4\,e^-$

この陽極での $O_2$ ガス発生反応が速やかに進行し且つ耐食性に優れた陽極材料を開発することは、核燃料の電解還元技術における重要課題の 1 つである。これまでの核燃料の電解還元試験では、専ら Pt 陽極が使用されてきたが、表面に生成する $Li_2PtO_3$ が少しずつ剥がれ落ちるため、経済的観点から実用的と言えない。そこで、高温の $O_2$ ガス雰囲気下で耐食性を有する導電性酸化物として、Fe と Ni の酸化物から成るニッケルフェライトが試験され、陽極材料として有望であることが報告されている[1,2]。一方、陽極を大型化する場合、セラミックス電極の弱点として、機械的あるいは熱的な応力による破損、金属材料に比較して低い電気伝導率などが挙げられる。そこで本研究では、Fe-Ni から成る金属の表面を酸化させることにより $O_2$ ガス発生電極として機能させることができないかを調べた。

### 2．実験

MgO るつぼに LiCl を装荷して高純度アルゴン雰囲気下 650℃で溶融し、$Li_2O$ を添加した。そして、Ni 金属、Fe 金属、Fe-Ni 合金を電極として、サイクリックボルタンメトリーや定電流電解により陽極反応を調べた。また、LiCl-$Li_2O$ 中での定電位電解、あるいは大気中 800℃での加熱によって、あらかじめ金属表面に酸化物被膜を形成させたものを電極とした測定も行った。

### 3．結果および考察

LiCl 浴中で測定した Ni 電極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す。Fig. 1a : $Li_2O$ の添加前には、 2.3 V (vs $Li/Li^+$) から $Ni^{2+}$として溶解する電流が見られた。Fig. 1b : $Li_2O$ を添加すると 1.8~1.9 V で NiO が表面に生成することにより $Ni^{2+}$としての溶解が抑制されると共に、$O_2$ ガス発生電流が 2.6 V から立ち上がった。Fig. 1c : さらに Ni 電極を 1.9 V にて 600 s 定電位電解し、あらかじめ NiO を生成させると、$Ni^{2+}$の溶解電流が見られなくなった。また、大気中で加熱・酸化した場合も同様の効果があることが分かった。これらから、酸化処理した Ni は $O_2$ ガス発生陽極として機能する可能性が示された。一方、Fe 金属および Fe-Ni 合金では、酸化物被膜による不働態化は起こらず、これらは容易に浴中へ溶解した。

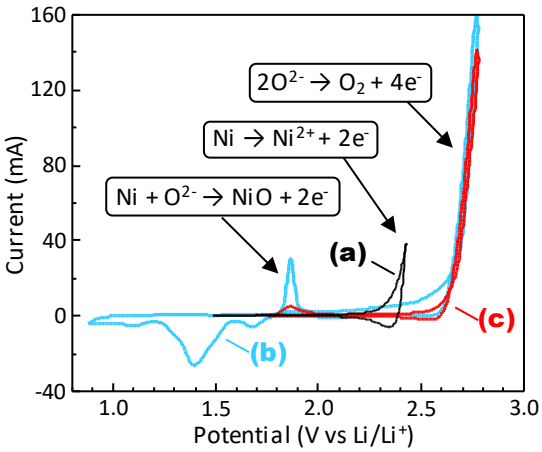



Fig. 1 CVs on Ni (ϕ1) electrode in LiCl-$Li_2O$ at 923K. (a) no $Li_2O$ added, 0.1 V/s; (b) 0.90 wt%-$Li_2O$, 0.2 V/s; (c) after potentiostatic electrolysis at 1.93 V, 0.90 wt%-$Li_2O$, 0.2 V/s.

次に、2.0 V で 600 s の定電位電解を行って NiO を表面に生成させた直径 2 mm の Ni 棒を陽極として、0.15 A（約 0.3 $A/cm^2$）で 1800 s の定電流電解を行った。電解中、Ni 陽極の電位は $O_2$ ガスが発生する 2.7~2.9 V を示した。電解後の Ni 棒は、表面に生成した NiO 層は薄いものの、塩浴の界面部分が顕著に腐食していた。これは、MgO 管などで界面付近を覆うことにより回避できる。今後、腐食速度を明らかにすることが課題である。

本成果は、経済産業省資源エネルギー庁の委託事業「平成 30 年度高速炉の国際協力等に関する技術開発」によって得られたものである。

(1) Y. Sakamura and M. Iizuka, *Electrochim. Acta*, **189**, 74 (2016).
(2) 錦織徳二郎, 芹澤信幸, 竹井勝仁, 伊藤靖彦, 溶融塩および高温化学, **62**(2), 81 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

# 【明日をひらく技術・教育シンポジウム】

## セッション3（学生講演）

2020年3月19日(木) 09:30 ～ 10:45 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：技術・教育研究懇談会

[3P01(学生講演)] ソルボーサーマル法と熱処理を併用した非白金系酸素還元触媒の調製

○石井 汰樹[1]、小野 遼真[1]、城石 英伸[1] （1. 東京工業高等専門学校）

09:30 ～ 09:45

[3P02(学生講演)] 酸化グラフェンによる酸性溶液下における酸素還元能と耐久性

○林 出帆[1]、小野 遼真[1]、城石 英伸[1]、宮澤 薫一[2]、田中 優実[2] （1. 東京工業高等専門学校、2. 東京理科大学）

09:45 ～ 10:00

[3P03(学生講演)] 水熱合成法により調製した非白金系形状制御酸化物の水素酸化能(1)

○佐藤 友介[1]、城石 英伸[1]、宗宮 穣[2]、齋藤 守弘[2] （1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大学）

10:00 ～ 10:15

[3P04(学生講演)] シトシン由来高分子触媒の二酸化炭素電解還元に向けた熱重合条件の検討

○西澤 菜々美[1]、川口 楓[1]、吉田 司[2]、城石 英伸[1] （1. 東京工業高等専門学校、2. 山形大学）

10:15 ～ 10:30

[3P05(学生講演)] 中温域プロトン伝導ガラス電解質の複合化による耐久性向上およびアンモニア電解合成への応用

○志田 敦[1]、城石 英伸[1]、齋藤 守弘[2]、田中 優実[3] （1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大学、3. 東京理科大学）

10:30 ～ 10:45

©公益社団法人 電気化学会

# 3P01

## ソルボーサーマル法と熱処理を併用した非白金系酸素還元触媒の調製

○石井 汰樹[1]，小野 遼真[1]，城石 英伸[1]（東京高専[1]）

Preparation of non-platinum oxygen reduction catalysts using a solvothermal method and heat treatment
Taiki Ishii[1], Ryoma Ono[1], and Hidenobu Shiroishi[1] (National Institute of Technology, Tokyo College[1])

### １．目的

近年利用されている固体高分子形燃料電池は，低温で動作し起動停止が容易であることから自動車や家庭用の燃料電池などへ利用されている．しかし，電極には高価で資源量が少ない白金が用いられており，大規模普及のためには非白金系酸素還元触媒の開発が必要である．非白金系触媒として Fe/N/C 型触媒が盛んに研究されているが，熱処理の過程で原材料の一部が気化・蒸発し，収率の減少や本来は形成されるべき活性点が少なくなってしまうという問題があった．そこで本研究では，熱処理の前にソルボサーマル処理することによって，炭素担体に原材料を取り込み，熱処理過程において効率的に触媒活性点を生成させることを目的とした．

### ２．実験

1, 10−フェナントロリン一水和物，酢酸亜鉛二水和物，酢酸鉄(II)，N,N-ジメチルホルムアミド，ケッチェンブラック(KB，ECP-600JD，LION)及びイオン交換水をオートクレーブ容器に導入し，3 分間超音波照射することによって懸濁させたのち，種々の温度($T$℃)・時間($t$ min)でソルボサーマル処理を行った．自然放冷後，遠心分離-デカンテーションを行い，前駆体を分離，洗浄し乾燥(80℃，24 h)させた．石英ボートに前駆体を乗せ，Ar 気流下で熱処理(950℃，60 min)をすることで非白金系酸素還元触媒を得た(Fe/N/SKB-$T$℃-$t$ min と称す)．比較のために，上記方法からソルボサーマル処理を除いた触媒も調製した(Fe/N/KB と称す)．

調製した触媒の酸素還元活性は 0.1 M 過塩素酸中において回転リングディスク電極(RRDE)法を用いて評価を行った．触媒インクは，濃度が 2.00 mg/mL となるように 0.1 wt% Nafion®-2-PrOH 溶液を加え，ジルコニアボールを加えて振盪(60 min)・超音波(1.5 min)により調製した．触媒インクを Pt リング-グラッシーカーボン(GC)ディスク電極(φ 6 mm)の GC 電極上に 10 μL キャストし，温風乾燥することで触媒修飾電極を作製した．作用極に修飾電極，対極に GC 電極，参照極に RHE を用いて評価を行った．酸素還元電流は窒素下で測定したブランク電流を差し引くことにより算出した．また，4 電子還元率は文献[1]の方法により算出した．

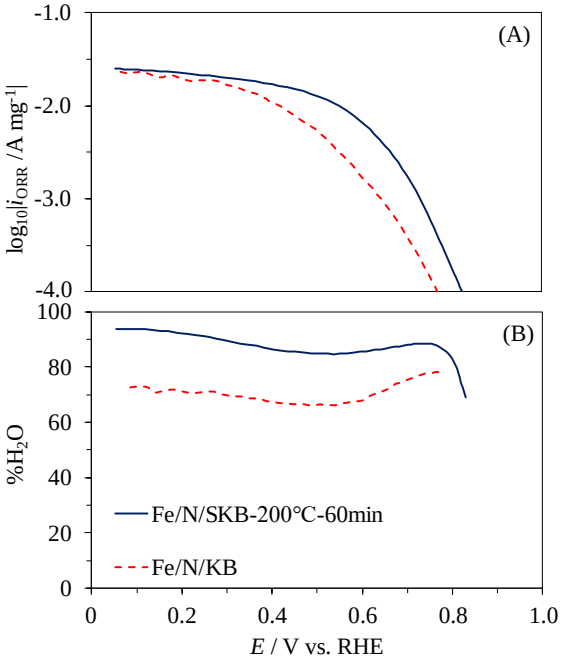



**Fig. 1.** (A) Polarization curves for oxygen reduction reaction and (B) dependence of the efficiency of 4e$^-$ reduction on applied potential in 0.1 M $HClO_4$. Rotating speed was 600 rpm. Scan rate is 5 mVs$^{-1}$.

### ３．結果および考察

Fig. 1 に RRDE 法により得られた触媒の酸素還元活性を示す．ソルボサーマル法と熱処理を併用した触媒のほうが酸素還元電流の立ち上がり電位(@0.1 mAmg$^{-1}$)が 0.06 V 程が高いことが明らかとなった．また，4 電子還元率も 20%程高いことが示された．これらの結果より，ソルボサーマル法と熱処理を併用することによって，単位触媒重量当たりの酸素還元活性点が増えることが示唆された．XPS の測定結果については当日報告する．

1) T. Okada et al., *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2562-2568 (1999).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3P02

## 酸化グラフェンによる酸性溶液下における酸素還元能と耐久性

○林 出帆[1]，小野 遼真[1]，城石 英伸[1]，宮澤 薫一[2]，田中 優実[2] (東京高専[1]，東京理科大学[2])

Oxygen reduction ability and durability of graphene oxide in acidic solution

○Izuho Hayashi[1], Ryouma Ono[1], Hidenobu Shiroishi[1], Kun'ichi Miyazawa[2], Yumi Tanaka[2] (NIT, Tokyo College[1], Tokyo Univ. of Science[2])

### １．目的

固体高分子形燃料電池に用いられているPt触媒は,高価で希少なため,代替触媒の開発が求められている．近年無機塩を鋳型として用いた3次元構造を有する酸化グラフェンが非白金系酸素還元触媒として世界トップクラスの活性を有することが報告された[1]．本研究では，より安価で比較的大きなグラファイト粉末を原料とした酸化グラフェンを用いて，同様の手法により非白金系酸素還元触媒を作製し，酸素還元活性を評価することを目的とした．

### ２．実験

#### ２．１ 窒素ドープ還元型酸化グラフェン(NrGO)触媒の調製

濃硫酸，過マンガン酸カリウムの混合物にグラファイト粉末(15 μm，富士フイルム和光)を加え，2時間，35℃で酸化し，酸化グラファイトを得た．その後，遠心分離-デカンテーションを繰り返し，酸化グラファイトを洗浄した．この酸化グラファイトを1時間，超音波処理することで剥離させ，酸化グラフェン分散液を調製した．酸化グラフェン分散液に塩化ナトリウムを加え，80℃で24時間乾燥させた．乾燥後，アンモニア雰囲気下，750℃の加熱条件で，管状炉を用いて酸化グラフェンと塩化ナトリウムの混合物を焼焼した．ろ過による洗浄を繰り返し，塩化ナトリウムを除去した．その後，自然乾燥にて乾燥させ，NrGO触媒を得た．

#### ２．２ 電気化学測定

NrGO の酸素還元活性を回転リングディスク電極法で評価した．得られた触媒2 mgを，0.1 wt% Nafion® 2-PrOH溶液に懸濁させ，振盪(750 rpm，1 h)および超音波照射(1.5 min)することにより触媒懸濁液を得た．触媒懸濁液をPtリング-グラッシーカーボン(GC)ディスク電極のGC電極(φ6 mm)上に10 μLキャストし，触媒修飾電極を得た．触媒修飾電極を作用極に，三電極法により，0.1 M過塩素酸水溶液を電解液として電気化学測定を行った．対極，参照極には，それぞれGCおよびRHEを用いた．酸素還元電流は1 atm酸素下で得られた電流値から1 atm窒素下で得られた電流値を差し引くことにより算出した．4電子還元率は，文献[2]の式を用いて算出した．

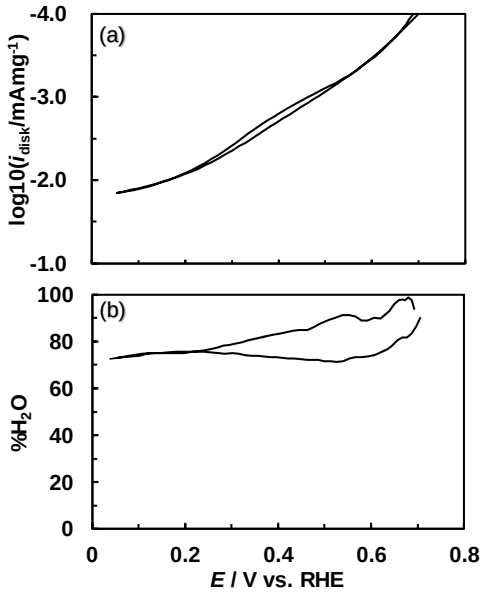



**Fig. 1.** (a) Polarization curves for oxygen reduction and (b) dependence of the 4e$^-$ efficiency on applied potential in 0.1 M $HClO_4$. Rotating speed was 600 rpm. Scan rate is 5 mV s$^{-1}$.

### ３．結果および考察

酸化グラフェンを作製する方法として，硫酸で加熱処理する方法[1]が高活性とされているが,今回用いたグラファイト粉末においては，実験方法で挙げた濃硫酸+過マンガン酸カリウムによる酸化法以外は適用困難であった．

Fig. 1にNrGOを修飾した電極を用いて測定した分極曲線ならびに四電子還元率を示す．酸素還元電流の立ち上がり電位は0.707 V vs. RHE(@100 mA mg$^{-1}$)であり，4電子還元率は平均して80%程度であった. NrGOの劣化耐久試験の結果及びXPSならびにTEM測定の結果については，当日報告する．

1) 武安光太郎，第12回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー講演要旨集(2019).
2) T. Okada, K. Katou, T. Hirose, M. Yuasa, I. Sekine, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2562-2568 (1999).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3P03

## 水熱合成法により調製した非白金系形状制御酸化物の水素酸化能(1)

○佐藤　友介[1]，城石　英伸[1]，齋藤　守弘[2]，宗宮　穣[2]（東京工業高等専門学校[1]，成蹊大学[2]）

Hydrogen oxidation ability of non-platinum shape-controlled oxides prepared by hydrothermal synthesis method(1)
Yusuke Sato[1], Hidenobu Shiroishi[1], Morihiro Saito[2] and Minoru Sohmiya[2] (NIT, Tokyo college,[1] Seikei Univ.[2])

### １．目的

固体高分子形燃料電池には白金触媒が用いられているが，白金は資源量が少なく高価なため，白金代替触媒の開発が求められている．カソード触媒に関しては，Fe/N/C 型触媒や酸化物触媒などが盛んに研究されているが，とりわけアノード触媒に関しては選択肢がほとんどないのが現状である．本研究では，A サイトに Pb，B サイトに Ru を有する形状制御されたパイロクロア酸化物 $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ を水熱合成法により調製し，その水素酸化能を，回転ディスク電極測定を用いて評価した．

### ２．実験

形状制御された $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ の合成は以下の手順で行った[1]．50～5000 ppm のポリビニルピロリドン(PVP)水溶液 25 mL に塩化ルテニウム(III) 52.25 mg を溶解させた．また，同濃度の PVP 水溶液に硝酸鉛(II) 66.31 mg を溶解させ，この 2 つの溶液を混合し, 1 M 水酸化カリウム水溶液で pH 9 に調製した後，$O_2$ バブリングしながら 24 h 還流した．得られた懸濁液をオートクレーブに入れて 173℃，24 h の水熱処理を行った後，遠心分離-デカンテーションにより Milli-Q 水で 3 回洗浄した．試料を 2 時間乾燥し，ボックス炉で 700℃，1 h 焼成することにより試料を得た．比較のために調製した形状制御していない $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ は，PVP 水溶液の代わりに Milli-Q 水を用い，上記方法から水熱処理を除くことにより得た．試料のキャラクタリゼーションは，XRD(Ultima IV，RIGAKU)および，表面積測定(FlowSorb III, Micrometrics)，FE-SEM(Quanta 250 FEG, FEI)を用いて行った．

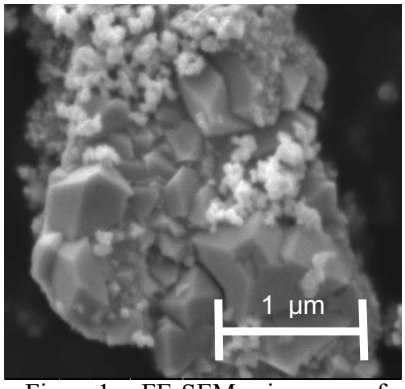


Fig. 1 FE-SEM image of $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ (PVP 750 ppm).

水素酸化能の測定手順を以下に示す．2 mg の試料と 2 mg の Ketjenblack(ECP-600JD，LION)を 2 mL の 0.5 wt% Nafion®-2-プロパノール溶液に加え，ジルコニアボールを加えて 1 h，800 rpm で震盪することにより触媒インクを調製した．次に，王水ならびに混酸にて洗浄処理をしたグラッシーカーボン(GC)ディスク電極( $\phi$ 6 mm)に触媒インク 10 μL をキャストし，温風乾燥することにより修飾電極を得た．この修飾電極を作用極，RHE 電極を参照極，対極を GC 電極とし，1 atm 水素下 0.1 M 過塩素酸中で回転リング電極(RDE)測定ならびに擬定常状態ボルタメトリー(SSV)を行った．Koutecky-Levich 解析に用いる水素の酸化電流は水素下の電流値から窒素下の電流値を差し引くことによって得た．

Table 1 HOR activity at 0.2 V vs. RHE obtained by Koutecky-Levich analysis.

| PVP [ppm] | $10^4 i_{K,HOR}$ [A $cm^{-2}_{geom}$] | $10^4 i_{K,HOR}$ [A $mC^{-1}_{EDL}$] |
|---|---|---|
| 750 | 1.94 | 4.35 |
| 0 | 3.73 | 0.798 |

### ３．結果および考察

XRD 測定からは $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ 以外の相に由来する回折ピークは確認されなかったが，各ピークの低角度側へのシフトが確認されたことから，B サイトにも Pb が導入されていることが示唆された．

Fig. 1 に 750 ppm PVP を用いて調製した PVP の FE-SEM 像を示す．750 ppm を添加した触媒表面は直方体様の形状が多く見られ，(100)面が多く露出していることが明らかとなった。

Table 1 に Koutecky-Levich 解析により得られた 0.2 V vs. RHE の時の水素酸化の活性化支配電流を示す．本研究では，形状制御することにより，特定の面を露出させ，その面の活性を評価することを目的としている．PVP を添加して形状制御した触媒は，粒子径が大きく，触媒表面積が小さかったため，0～0.4 V の電気二重層の充電容量で割ることによって，近似的に表面積あたりの活性を算出した(Table 1 右カラム)．その結果，表面積あたりの活性は，形状制御していない(PVP 0 ppm)触媒と比較して 5 倍程度高くなり，(1 0 0)面が水素酸化に高い活性を有することが示唆された．

1)　小林 昌広，城石 英伸，木島 匡彦，田中 優実，電気化学会第 83 回大会講演論文集(1R33).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3P04

## シトシン由来高分子触媒の二酸化炭素電解還元に向けた熱重合条件の検討

○西澤菜々美[1]，川口楓[1]，吉田司[2]，城石英伸[1]（東京高専[1]，山形大[2]）

Investigation of the thermal polymerization conditions of the cytosine-derived polymer catalysts for $CO_2$ electroreduction

Nanami Nishizawa,[1] Kaede Kawaguchi,[1] Tsukasa Yoshida,[2] and Hidenobu Shiroishi[1] (NIT, Tokyo college,[1] Yamagata Univ.[2])

### １．目的

$CO_2$ 電解還元は，火力発電所からの $CO_2$ 排出削減や，太陽エネルギーを用いた化成品の製造など，将来を担う技術である．これまで，$CO_2$ 還元触媒としてさまざまな金属が利用されてきた．しかし，金属触媒は環境汚染や公害の原因となる場合があったり，レアメタルの場合は価格や資源量の問題もある．一方，非金属 $CO_2$ 還元触媒は，環境負荷の低減や高い反応選択性が期待され，近年注目されている．本研究では，熱処理により合成したシトシン由来非金属高分子触媒の $CO_2$ 電解還元能を水-アセトニトリル混合電解液中で評価することにより，最適な熱処理条件を見出すことを目的とした．

### ２．実験

触媒は，シトシン（東京化成）と MWCNT(和光，20~30 nm)を 100 mg ずつ量り取り，メノウ乳鉢で粉砕混合し，磁性るつぼに入れてボックス炉で熱処理することによって合成した．熱処理条件を検討するため，温度($T$=330°C～750°C)，時間($t$)を変化させて合成した(触媒名を PCy/MWCNT-$T$°C-$t$ min-雰囲気と称す)．合成した触媒は，XPS(ULAC-PHI, PHI X-tool)，FT/IR(JASCO, FT/IR-6700)によってキャラクタリゼーションを行った．

電気化学的 $CO_2$ 還元は次のように行った．合成した触媒 15 mg，2-プロパノール(和光，精密分析用) 1 mL，5 wt% Nafion® 2-プロパノール溶液(Aldrich) 0.25 mL を混合し，ジルコニアボールを加えて 60 分間 750 rpm で振盪させた後 90 秒間超音波処理することにより，インクを調製した．調製したインクは，スプレー法によりカーボンペーパー(TGP-H-060，東レ) 1 $cm^2$ に 5～10mg 塗布した．インクを塗布したカーボンペーパーを作用極，$Ag/Ag^+$電極を参照極，白金線を対極として，Fig. 1 に示す 2 室式セルを使用して 0.1 M $TBAPF_6$-1 vol% 水-アセトニトリル溶液中で電気化学測定を行った．なお，電位は，NHE 基準に換算して表記する．$CO_2$ 電解還元電流値は，$CO_2$ 下で測定した際の SSV (steady state voltammogram) から読み取った–1.2 V vs. NHE における電流の値をインクの塗布量で規格化することにより求めた．

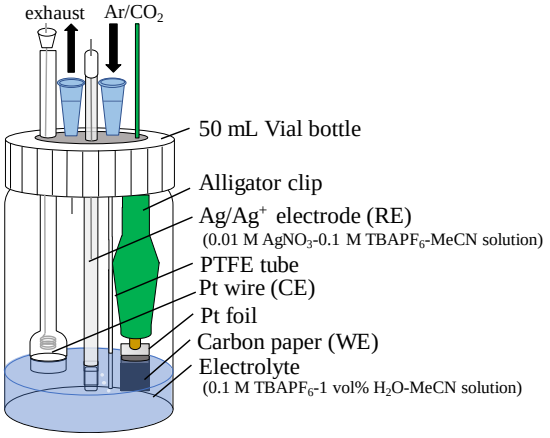



**Fig. 1** Scheme of an electrochemical cell.

### ３．結果および考察

Fig. 2 に，–1.2 V vs. NHE における 60 分間，空気雰囲気下で焼成した触媒の $CO_2$ 電解還元電流値と，触媒合成の際の熱処理温度の関係を示す．高い温度で合成した触媒ほど，$CO_2$ 電解還元電流の値が大きくなっていることから，より高温で触媒を合成したほうが高活性な触媒ができることが明らかとなった．

$CO_2$ 電解還元能の雰囲気および熱処理時間依存性については当日報告する．

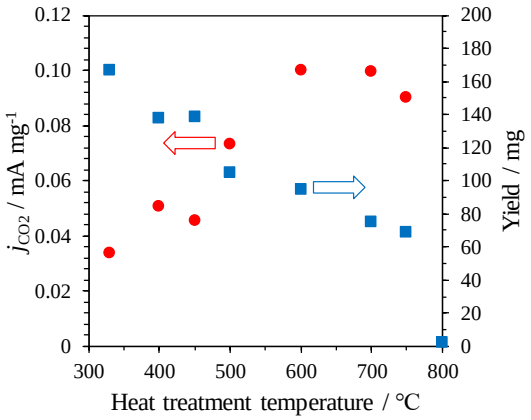



**Fig. 2** Dependence of $CO_2$ reduction current at –1.2 V vs. NHE with PCy/MWCNT-$T$°C-60min-air on heat treatment temperature.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3P05

## 中温域プロトン伝導ガラス電解質の複合化による耐久性向上および アンモニア電解合成への応用

○志田敦[1]，城石英伸[1]，齋藤守弘[2]，田中優実[3]（東京高専[1]，成蹊大[2]，東理大[3]）

Improvement of durability by composite of proton conducting glass electrolyte for intermediate temperatures and application to ammonia electrosynthesis

Atsushi Shida,[1] Hidenobu Shiroishi,[1] Morihiro Saito[2], and Yumi Tanaka[3] (NIT, Tokyo College[1], Seikei Univ.[2], Tokyo Univ. of Science[3])

### １．目的

出力が一定でない自然エネルギーを用いて水素キャリアとして期待されているアンモニアを直接合成する方法として，中低温（～300℃）・常圧下での電解合成は有望である．しかしながら低温(～100℃)では，高活性な窒素還元触媒は現在報告されていない。低温より速度論的に有利な中温域(100～300℃)であれば，触媒の選択肢が広がると考えられるが，中温域においては高いプロトン伝導能を有し，長時間の電解に耐えうる電解質が無いのが現状であった．我々は，高いプロトン伝導能を有し，100 μm 程度の透明なフィルム状にできるプロトン伝導ガラス(CHP-$PO_4$)を報告したが [1]，特に加湿ガスを用いた場合，長時間の電解に耐えうるものではなかった。そこで，本研究では，ジルコニア微粒子を CHP-$PO_4$ 電解質に混合し，熱処理することにより複合電解質を調製し，耐水性やガス透過性，プロトン伝導能に与える影響を研究すること及び得られた電解質を用いて中温域においてアンモニア電解合成を行うことを目的とした．

### ２．実験

中温域用複合電解質は以下の手順にて合成した．リン酸二水素セシウム(CHP)と 85 wt%リン酸(純正化学，特級)を 1:1 の化学量論比で混合し電解質前駆体とした．更に $ZrO_2$ 微粒子(純正化学，化学用)とリン酸を化学量論比 1:2 で混合したものを電解質前駆体に重量比で 1:1 となるように加え，900℃で焼成し，急冷することにより合成した(CHP-$PO_4$/$ZrO_2$ と称す). 電解質のキャラクタリゼーションは, X 線回折測定(XRD, D8-Advance, Bruker)，窒素気流下(0%および 30%加湿)にて交流二端子法によるプロトン伝導率測定(4192A, HP)，水素ガス透過試験，200℃での水素-酸素による燃料電池発電試験(アノード:1 mgcm$^{-2}$ 40 wt%Pt/C (石福金属)，カソード: 1 mgcm$^{-2}$ 40 wt%Pt/C (同上))により行った．アンモニア電解合成は，燃料電池型二室式セルを用いて 200℃で実施した(アノード:1 mgcm$^{-2}$ 40 wt%Pt/C (同上)，カソード: 3 mgcm$^{-2}$ Ru/$TiO_2$).

### ３．結果および考察

CHP-$PO_4$/$ZrO_2$ 電解質を水に溶解したところ，水に可溶のリン酸を含む成分と水に不溶の白色の粉体に分離した．また，XRD 測定より，白い粉体中には $ZrP_2O_7$ と $ZrO_2$ が共存すること, さらに CHP-$PO_4$/$ZrO_2$ 電解質にハローが観測されたことから, 非晶質が存在することが示唆された．よって $ZrP_2O_7$ と $ZrO_2$ のコア結晶の周りに非晶質のシェルがあるような構造であると推定される．

Fig. 1 に CHP-$PO_4$/$ZrO_2$ と CHP-$PO_4$ のプロトン伝導度のアレニウスプロットを示す. 乾燥雰囲気下のプロトン伝導度は両者ともほぼ同様な値を示した．また，プロットの傾きが変化しなかったことから同様な伝導機構であることが示唆された. 加湿条件下では双方ともプロトン伝導度が上昇し，CHP-$PO_4$/$ZrO_2$ に関してはアレニウスプロットの傾きが変化していることから伝導機構の変化($H_3O^+$等による拡散の寄与の増大, またはガラス鎖の結合が加水分解によって切れた状態での Grotthuss 機構)が示唆された.

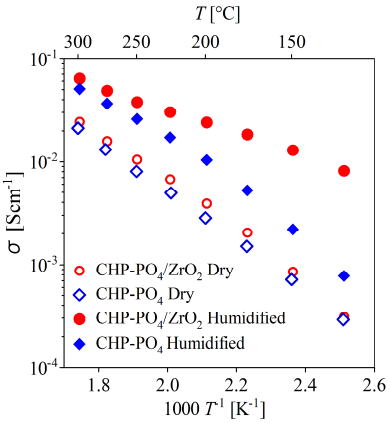



**Fig. 1** Arrhenius plots of the proton conductivity of the electrolytes.

水素-酸素による燃料電池発電試験においては，CHP-$PO_4$ 電解質を使用した場合，開放電圧 (OCV)が 0.8 V 付近から 2 時間後は 0.5 V に低下したのに対し，CHP-$PO_4$/$ZrO_2$ 電解質を使用したものは，2 時間後もほとんど変わらず 0.9 V に維持されることが明らかとなった．このことは CHP-$PO_4$/$ZrO_2$ 電解質においてガスクロスリークが抑制されたことを示唆する．

アンモニア電解合成では 0.3 V の電解において約 $10^{-11}$ mol cm$^{-2}$ s$^{-1}$ オーダーのアンモニア生成が確認された．

(1) 小笠原気八，城石英伸，齋藤守弘，田中優実，太陽/風力エネルギー講演論集，395-398 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

# セッション4（特別講演）

2020年3月19日(木) 10:45 ～ 11:30 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：技術・教育研究懇談会

## [3P06(特別講演)] 導電性高分子ポリアニリン類の電気化学的研究とそれに伴う化学実験教材の開発

○矢野 潤[1]、多田 佳織[2]、伊藤 武志[3]、岡野 寛[4] （1. 新居浜工業高等専門学校、2. 高知工業高等専門学校、3. 弓削商船高等専門学校、4. 香川工業高等専門学校）

10:45 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

# 3P06

## 導電性高分子ポリアニリン類の電気化学的研究とそれに伴う化学実験教材の開発

○矢野　潤[1]，多田佳織[2]，伊藤武志[3]，岡野　寛[4]（新居浜高専[1]，高知高専[2]，弓削商船高専[3]，香川高専[4]）

Electrochemical study of Conductive Polymer Polyaniline Attended by Development of Experimental Teaching Tools
Jun Yano,[1] Kaori Tada,[2] Takeshi Ito,[3] and Hiroshi Okano[4] (National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College,[1] Kochi College,[2] Yuge College,[3] and Kagawa College[4])

### １．目的

四国地区高専の化学教員は，化学のCBT(Computer Based Testing)試験が全国的に行なわれる10年以上前から，独自に四国地区の共通化学試験を行い，その目的や結果についても公表してきた[1]．また，専門の研究を行なうことと同時に，実験教材に適用できるものについても共同開発してきた．ここでは，主に導電性高分子ポリアニリンの基礎・応用研究とそれに関連した教材開発について報告したい．

### ２．実験

実験方法については，それぞれについて下記の各引用文献中に示されている．

### ３．結果および考察

著者の一人(矢野)は，30年以上前から導電性高分子ポリアニリン類について，基礎・応用研究を，主に電気化学的手法を用いて行ってきた．当初，山梨大学教育学部に在籍していた関係上，専門の研究を通じて実験教材が作製できないかについても継続的に検討してきた．本講演では，そのいくつかの事例を紹介したい．

#### ３．１ 導電性高分子ポリアニリン類の合成

ポリアニリン類は，電解重合で得られるが，その重合機構については，金属の電析機構に酷似していることや速度論のパラメタなどを求めた[2]．ほとんどのポリアニリン類は特徴的な色調を有していることが分った．それまでの高分子合成実験では，得られる高分子が無色であることがほとんどなので，学生へのインパクトがあるのではないかと考え，いくつかのポリアニリン類の合成を実験教材として高分子・有機化学実験などへ導入することを試みた[3]．

#### ３．２ 導電性高分子ポリアニリン類の機能を用いた実験教材

いくつかのポリアニリン類は，レドックス活性なので二次電池の活物質として機能することを報告した[4]．そこで，電池の活物質の役割や電池の仕組みを理解させるために，ポリアニリンを正極活物質に亜鉛を負極活物質とした電池を実験教材として作製した[5]．

ポリアニリン類は酸化状態で特徴的な色調を有しているが，還元状態にするとそれらの色調が劇的に変化することが分ったので，電圧を印加すると色調が変化するエレクトロクロミックディスプレー(ECD)に応用することを試みた[6]．色調の劇的変化は学生にもインパクトを与えると考え，酸化状態で緑色，還元状態で無色に変化するポリアニリンを用い，バンド構造の理解も踏まえた実験教材を開発した[7]．

ポリアニリンの還元体は空気中の酸素で酸化される．このことを利用して新しいタイプの防食材料への応用を試みた[8]．鉄にポリアニリンを塗布すると，たとえピンホールが存在しても，ポリアニリンと空気中の酸素による電池が形成されることによって，鉄自身の腐食を防ぐことができる．このことを実験教材に用いるとともに，鉄の腐食機構が鉄の酸化的溶解と水の還元による水酸化物イオン生成が別個に生じる局部電池機構であることを発色試薬によって視覚化することも行なった[9]．

その他の実験教材の事例についても，紹介する予定である．

(1) 岡野 寛, 一森勇人, 伊藤武志, 尾崎信一, 矢野 潤, 高専教育, **33**, 517-522 (2010).
(2) たとえば, J. Yano, K. Yoshikawa, and A. Kitani, *Anal. Sci.*, **13**, 741-746 (1997).
(3) 矢野　潤, 松崎希代香, 一森勇人, 岡野　寛, 尾崎信一, 工学教育, **57**, 28-32 (2009).
(4) たとえば, 矢野　潤, 木谷　晧, R. E. Vasquez, 佐々木和夫, 日本化学会誌, **1985(6)**, 1124-1130 (1985).
(5) 矢野　潤, 樋川和之, 管野善則, 田中孝昭, 化学と教育, **38**, 90-93 (1990).
(6) たとえば, A. Kitani, J. Yano, and K. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.*, **209**, 227-232 (1986).
(7) 矢野　潤, 物理教育, **38**, 308-311 (1989).
(8) たとえば, J. Yano, K. Nakatani, Y. Harima, and A. Kitani, *Mater. Lett.*, **61**, 1500-1503 (2007).
(9) 矢野　潤, 松崎希代香, 一森勇人, 岡野　寛, 尾崎信一, 工学教育, **57**, 28-32 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

# セッション5（特別講演）

2020年3月19日(木) 13:00 ～ 13:45  D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：技術・教育研究懇談会

## [3P07(特別講演)] リチウムイオン電池とリチウム金属電池のリバイバル

○宇恵 誠[1]（1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構）

13:00 ～  13:45

©公益社団法人 電気化学会

# 3P07

## リチウムイオン電池とリチウム金属電池のリバイバル

○宇恵　誠（物質・材料研究機構）

Lithium-Ion Batteries and Revival of Lithium Metal Batteries
Makoto Ue (NIMS)

### 1．目的

リチウムイオン電池は 1991 年にソニー社によって命名、商品化され、モバイル電子機器の普及に貢献してきたが、現在では電気自動車の駆動電源が最大の用途となっている。しかしながら、航続距離の不足からリチウムイオン電池を超えるエネルギー密度を有する次世代電池が待望されており、世界中で国家プロジェクトとして研究開発がなされている。その有力候補の一つが、リチウムイオン電池の登場のきっかけとなったリチウム金属二次電池のリバイバルである。2019 年ノーベル化学賞がリチウムイオン電池の開発に対して、J.B. Goodenough 氏、M.S. Whittingham 氏、吉野彰氏の３氏に授与されたが、Whittingham 氏が Exxon 社在籍中に開発したリチウム金属二次電池の成果にまで遡及されたことは意義深い。本講演では車載用リチウムイオン電池の現状と次世代電池としてのリチウム金属二次電池の研究開発状況とその課題について述べたい。

### 2．車載用リチウムイオン電池の現状

Fig.1 に示すように車載用中大型リチウムイオン電池は、民生用小型リチウムイオン電池に比較して、当初は安全性、信頼性重視の観点からエネルギー密度は低く抑えられていたが、近年ではその差は少なくなってきている。リチウムイオン電池のエネルギー密度は Si 含有負極と Ni-rich 正極の使用により、依然として向上しつつあるが、その限界は 350 Wh/kg 程度と推定されている [1]。

### 3．リチウム金属二次電池の研究開発状況

次世代電池のエネルギー密度の目標値は、一般的に 500 Wh/kg に設定されている [2]。最有力候補としてリチウム金属二次電池が俎上にのり、Fig.2 に示すように、負極としてリチウム金属、正極として硫黄、酸素、あるいは遷移金属酸化物を使用する三種類の電池系が主に検討されている。いずれの系でも 350 Wh/kg 以上のエネルギー密度の確保には成功しているが、リチウム金属負極の低い充放電効率とデッドリチウムによる体積膨張という本質的課題は未だ解決されておらず、充電速度は C/10 程度、寿命は最大でも 300 サイクル程度に留まっている。このような現状では、車載用途には性能不足であるが、ゆっくりと日中に充電し、夜間に放電する無人航空機（unmanned aerial vehicles; UAVs）のような用途への適用が検討されている [1]。

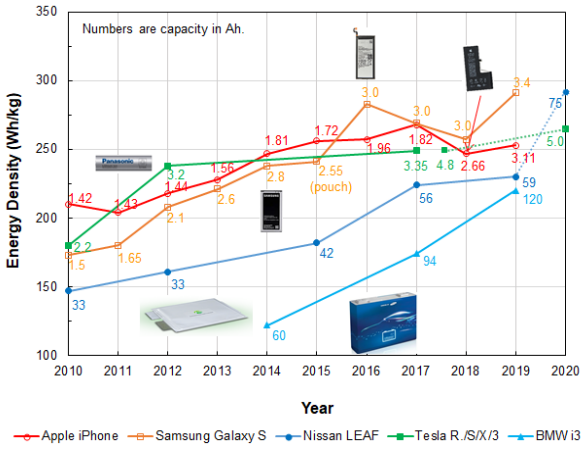



Fig. 1. Trends in energy density of LIBs used in typical smart phones and electric vehicles.

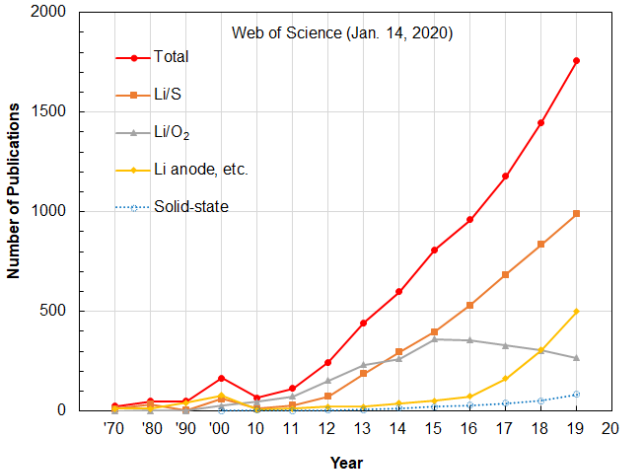



Fig. 2. Trends in number of publications for Lithium Metal Batteries.

(1) M. Ue, K. Sakaushi, K. Uosaki, *Mater. Horiz.*, submitted.
(2) M. Ue, K. Uosaki, *Curr. Opin. Electrochem.*, **17**, 106 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

# セッション6（一般講演）

2020年3月19日(木) 13:45 ～ 14:45 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：技術・教育研究懇談会

[3P08(一般講演)] 地域連携ならびに社会貢献事業として推進する化学・環境化学系講座の継続的な実践とその成果

○田村 健治[1]（1. 東京都立産業技術高等専門学校）

13:45 ～ 14:00

[3P09(一般講演)] 滅菌・殺菌・除菌技術を基盤とする微生物制御の衛生管理ならびに災害時の現状復帰への応用

○田村 健治[1]（1. 東京都立産業技術高等専門学校）

14:00 ～ 14:15

[3P10(一般講演)] 技術開発に関わる知的財産権の保持を支援する弁理士業務の調査 ―技術者としての見地から調査・研究を行う課題研究(１)―

○阿部 一期[1]、窪田 法明[2]、田村 健治[1]（1. 東京都立産業技術高等専門学校、2. 窪田特許事務所）

14:15 ～ 14:30

[3P11(一般講演)] 医療用光学機器を指向した製造現場における切削加工技術の調査 ―技術者としての見地から調査・研究を行う課題研究(２)―

○畑中 章孝[1]、志村 哲央[2]、志村 政彦[2]、田村 健治[1]（1. 東京都立産業技術高等専門学校、2. 株式会社志村精機製作所）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

# 3P08

## 地域連携ならびに社会貢献事業として推進する 化学・環境化学系講座の継続的な実践とその成果

○田村健治[1]（首都大・産技高専品川[1]）

Continued Practice and Results of Chemistry and/or Environmental Chemistry Courses Promoted Towards Regional Collaboration and Social Contribution Projects

Kenji Tamura[1] (Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology[1])

---

### １．はじめに

近年、高等教育機関や研究機関などに対する地域連携事業や社会貢献事業への参画要請が増加し、学校や自治体などが計画する年間行事などに定番化して採択される事例が数多く散見されている。

本報では、入学生を獲得する目的で学校広報活動の一環として着手した出張講義あるいは体験入学などの教育的催事から派生し、長年の継続に伴って、①小中学生を対象とする導入教育分野・②地域などを対象とする社会教育分野・③社会人を対象とする生涯教育分野・④教員あるいは技術者を対象とする実務教育分野という４つの教育分野を幅広く網羅して実践している関連事業[1]とその成果の概要[2]について報告する。

### ２．本事業の実践と成果の概要

近隣の小中学校や高等学校などから、教科教育支援・キャリア支援・課外活動支援など児童・生徒を対象とする導入教育に関する教育的催事の実施要請が急増している。また、学校・PTA・教育委員会などからは、保護者を対象とする生涯教育、あるいは教員を対象とする実務教育に関連した依頼講演についても要請が増加している。自治体・学協会・団体などからは、地域対象の社会教育、あるいは初任者を中心とする技術者対象の実務教育についても継続的な教育的催事などの開催依頼が寄せられている。

2019 年度実績（4 月から 12 月末までの実施済み、のべ件数）は以下の通りである。催事講座数は、導入教育分野 33 件、社会教育分野 2 件、生涯教育分野 10 件、実務教育分野 2 件、合計 49 件である。また、参加人員は、小学生 177 名、中学生 606 名、社会人（高校生以上）194 名、教職員 92 名、技術者 12 名、合計 1081 名。現在、今年度末までに数件の催事開催依頼があり、件数・参加者数ともに微増する見込みである。

### ３．おわりに

今年度は、世田谷区教育委員会管轄の中学校からの出張講義依頼が顕著に増加している。上級学校教員として模擬授業的な講座を実施し、中学生に対する教科教育支援（平常授業の動機付けなど）・キャリア支援（進路選択への一助）という導入教育分野に関する教育的催事を実践している。夏以降、台風接近の暴風雨に伴う公共交通機関の計画運休などの事由により催事実施日の順延や中止を余儀なくされ、天候による影響が多かった点も今年度の特徴である。本事業は、公益財団法人東京応化科学技術振興財団による継続的な研究助成[3]により運営支援が成されており心より感謝を申し上げる。

### 参考文献等

(1) (a) K. Tamura, *57th Ann. Soc. Jpn. Sci. Teac*., P-2, Kariya, (2007). (b) K. Tamura, *58th Ann. Soc. Jpn. Sci. Teac*., P-20, Fukui, (2008). (c) K. Tamura, *76th Ann. Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 1C18, Kyoto, (2009). (d) K. Tamura, *77th Ann. Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 2A05 and 2A06, Toyama, (2010). (e) K. Tamura, *Autumn Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 2L19, Atsugi, (2010). (f) K. Tamura, *78th Ann. Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 1P20 and 1P21, Yokohama, (2011). (g) K. Tamura, *Autumn Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 1G20, Meguro, (2013). (h) K. Tamura, *Autumn Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 1A22, Sapporo, (2014). (i) K. Tamura, *Autumn Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 1L17, Fukaya (2015). (j) K. Tamura, *84th Ann. Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 1I08, Hachioji (2017). (k) K. Tamura, *19th Kinki Area District Chem. Edu. Workshop*, 3, Osaka (2017). (l) K. Tamura, *Autumn Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 2J05, Kanazawa (2018). (m) K. Tamura, *Annual Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 1M08, Kyoto (2019).
(2) (a) K. Tamura, *Sympo. Jpn. Uni. Chem. Sci. Tech.* 2 (2019). (b) K. Tamura, Awarded *Chem. Commun. Award 2018 (Jury Special Award)* from Jpn. Uni. Chem. Sci. Tech. (2019). (c) K. Tamura, *Chemistry*, **74**, 10 (2019).
(3) Tamura, K. Research aid by *"Tokyo Ohka Foundation for the Promotion of Science and Technology"* 8th 13614 (2013), 9th 14615 (2014), 10th 15623 (2015), 11th 16621 (2016), 12th 17629 (2017), 13th 18623 (2018), and 14th 19626 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3P09

## 滅菌・殺菌・除菌技術を基盤とする
## 微生物制御の衛生管理ならびに災害時の現状復帰への応用

○田村健治[1]（首都大・産技高専品川[1]）

Application of Microbial Control Based on Sterilization, Disinfection, and Sanitization Technologies to Sanitary Management and Restoration of Disaster Status

Kenji Tamura[1] (Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology[1])

---

### １．はじめに

人の移動あるいは物流の高速化・長距離化に伴うボーダレス化が加速し、地球規模で重篤な感染症などが短期間で拡大される可能性が危惧されている。国内においても、海外からの感染症に対する防疫対策や、医療機関における院内感染、あるいは企業・学校などにおける集団感染に対する衛生管理技術として安全・安心で有効な微生物制御の確立が急務である。人だけでなく、家畜などにおいても渡鳥や野生動物などが感染源となる鳥インフルエンザ・豚コレラなどの家畜感染症に対して同様な防疫対策や衛生管理の技術開発が求められている。本報では、これらの微生物制御を指向した３種類の衛生管理技術[1]の概要について報告する。

### ２．研究の概要

（１）$N_2O_4$-$NO_2$系解離平衡由来の二酸化窒素 $NO_2$ による気相滅菌法[2]

$N_2O_4$-$NO_2$系解離平衡（式(1)）により発生させる $NO_2$ の強力な酸化作用による気相滅菌法であり、臨床（手術室・救急車・医療器具）、医薬品製造、食品加工などの衛生管理の定期保守時あるいは緊急時に適用すべき滅菌法である。特に、感染症・家畜伝染病の管理区域内を無菌状態復帰する緊急時対応に最適である。

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 \quad \text{（解離平衡）} \qquad (1)$$

（２）高精度流体制御法由来の安定化次亜塩素酸水 HClO による液相低温殺菌法[3]

独自の高精度流体制御法（式(2)）により、pH と有効塩素濃度を高精度・連続的に保持しながら調製される HClO 水溶液は、水溶液状態で強力な低温殺菌効果を発現し、超音波照射によるドライ噴霧でも同様の酸化殺菌効果を呈する。通常作業中の常時使用に適する人畜無害な殺菌法である。

$$H^+ + Cl^- + NaClO \rightarrow HClO + Na^+ + Cl^- \quad \text{（高精度流体制御法）} \qquad (2)$$

（３）DOPOS（Disposable One-Pot Operating System）由来の二酸化塩素 $ClO_2$ による気相除菌法[4]

DOPOS（混合・発生・蒸散（消毒・除菌工程あるいは消臭工程）・後処理・廃棄という取扱全工程を同一容器で実施するシステム）の採用により安全・簡便に調製される $ClO_2$ を用いる気相除菌であり、定期あるいは都度使用に適する。大規模水害の現状復帰や醸造工程などにおける選択的除菌の可能性が期待される。

$$2MClO_2 + M_2S_2O_8 \rightarrow 2ClO_2 + 2M_2SO_4 \quad \text{（DOPOS における類縁反応）} \qquad (3)$$

### ３．おわりに

強力な酸化作用を有する低蓄積性活性種について３種類の新規調製法を開発し、これらの酸化作用を滅菌・殺菌・除菌あるいは消臭に用いるため様々な検討を継続して行っている。

### 参考文献等

(1) (a) K. Tamura, *28th Ann. Meet. Envir. Chem. Soc.*, 3E-09, Urawa (2019). (b) K. Tamura, *Int. Food Mach. Tech. Exh.*, Osaka (2020), *in press*. (2) (a) T. Akustu, *Japan Kokai Tokkyo Koho*, JP236927 (2013). (b) T. Akustu, *Japan Kokai Tokkyo Koho*, JP236928 (2013). (c) T. Akustu, *Japan Kokai Tokkyo Koho*, JP176846 (2014). (d) T. Akustu, *Japan Kokai Tokkyo Koho*, JP198336 (2014). (e) T. Akutsu, R. Iwasaki, Y. Miyake, *J. Pharm. Mach. Eng.*, **22**, 45 (2013). (f) T. Akutsu, K. Tamura, *Environ. Sanit. Eng. Res.,* **30**, 173 (2016). (g) K. Tamura, *Int. Food Mach. Tech. Exh.*, 27, Tokyo (2018). (h) T. Akutsu, K. Tamura, *Soc. Chem. Eng. Jap Ann. Meet.*, 1I114, Tokyo (2019). (3) (a) H. Henmi, S. Henmi, *Japan Kokai Tokkyo Koho*, JP200-273452 (2002). (b) H. Henmi, S. Henmi, A. Nagaoka, *Japan Tokkyo Koho*, JP3438880 (2003). (c) K. Tamura, *SETAC Asia Pacific 2012 Meet.*, 2P-11-3, Kumamoto (2012). (d) K. Tamura, *Int. Food Mach. Tech. Exh.*, 44, Tokyo (2014), 10, Tokyo (2015) and 27, Tokyo (2018). (e) K. Tamura, *Environ, Sanit. Eng. Res.,* **30**, 177 (2016). (f) K. Tamura, T. Akutsu, *Soc. Chem. Eng. Jap Ann. Meet.*, 1I113, Tokyo (2019). (4) (a) A. Yamakawa, K. Miyata, Y. Kuwano, H. Matsuoka, *Kokai Tokkyo Koho.*, JP2018-149032 (2018). (b) H. Matsuoka, S. Hideshima, K. Tamura, *Soc. Chem. Eng. Jap Ann. Meet.*, 1I115, Tokyo (2019). (c) H. Matsuoka, S. Hideshima, K. Tamura, *Ann. Meet. Electrochem. Soc. Jap.*, 1M09, Kyoto (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

## 3P10

# 技術開発に関わる知的財産権の保持を支援する弁理士業務の調査 ―技術者としての知見から調査・研究を行う課題研究（１）―

○阿部一期[1]，窪田法明[2]，田村健治*[1]（産技高専品川[1]，窪田特許事務所[2]）

Study of Patent Attorney's Duties to Support the Retention of Intellectual Property Rights Towards Technology Developments
-Research and Study Conducted from the Viewpoint of an Engineer on Task-Based Studies (1)-

Kazuki Abe,[1] Noriaki Kubota,[2] and Kenji Tamura*[1]
(Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology,[1] Kubota & Associates[2])

### １．はじめに

「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ている。当該科目は、本科「ゼミナール」・「卒業研究」などで必要となる以下に示す一連の研究活動の根幹を学生が能動的に実践することを主たる目的としている。すなわち、①議論の構築、②課題の設定、③調査あるいは研究の実施、ならびに④成果の要約・報告である。本報では、技術者として必要となる考え方や取り組みを習得するための調査・研究の一環として、[1,2] 特許権の重要性ならびに知的財産権の専門職である弁理士業務について報告する。

### ２．調査の概要

技術者が技術開発を推進する際、検討する必要がある知的財産権は、工業所有権に分類される特許権がその中心となる。特許権とは発明を奨励し、発明の保護・実施の制限または独占を可能とする権利であり、発明とは自然法則に基づいて再現が可能な技術的思想のことを指す。[3] 特許権は特許庁に対して出願書類の提出を行い、審査を経て、発明者は特許権を取得することができる。審査を通過し発明の新規性・進歩性が認められると、権利の付与がなされ、出願した範囲での独占排他的な権利を主張することができ、複製や無断使用に対し損害賠償請求といった法的措置をとることが可能となる。

上述の通り、発明・技術を保護する有効な手段が特許権による権利化であることを述べた。しかし、すべての発明・技術が特許権で保護できるわけではなく、製造方法など侵害の発見が困難な発明・技術を保護することは難しい。[4] 特許権による保護が有効である発明・技術の特徴として「権利の侵害が発見可能」・「分解や解析による検証が容易」という２点が挙げられる。

このように発明・技術を保持する際、高い機密性が要求される。また技術開発時に伴って、骨子となる発明に付随する多数の関連発明が見出される場合が多く、出願の迅速性・同時性が要求される。これらの事案を鑑み、機密性・迅速性・同時性を担保する最も有効な手段として弁理士による法務的支援が挙げられる。弁理士は発明者の代理人として発明の保護を支援する唯一の国家資格保有者である。弁理士は機械・電気・化学・バイオ・情報などの専門分野を有しており、発明の概要を聴取し、そこから発明の骨子を精査して、発明・技術の権利化および侵害からの防御などを関係法令に準拠して遂行する。

### ３．おわりに

技術開発における知的財産権の保持・管理には機密性・迅速性・同時性が特に重要である。さらに、特許権の取得には、特許権による法的な保護を行って公開するか、あるいは特許権を取得せず技術情報を非公開とするのかという判断を求められる場合もあり、複眼的な視点から保持・管理について検討を行う必要がある。技術者として、発明・技術の保持は重要であり、出願ならびに侵害からの防御を確実に行う必要があるため、法令に基づいた弁理士による支援は最も有効な手段の一つであると考えられる。

### 参考文献等

(1) Kenji Tamura, *Autumn Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 2L07, Kofu (2019).
(2) Noritaka Hatanaka, Norio Shimura, Masahiko Shimura, Kenji Tamura, *87th Annual Meet. Electrochem. Soc.*, 3P11, Nagoya, (2020).
(3) M. Takahasi, *Patent Knowledge and Practice for Engineers and Researchers*, Shuwa System, Tokyo, (2011).
(4) S. Asami, Y. Isii, M. Ogino, Y. Ogose, F. Kumasa, K. Suzuki, T. Hasimoto, M. Hiratuka, K. Hirayama, H. Miyatake, *Basics of Science and Engineering Intellectual Property*, Maruzen, Tokyo, (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3P11

## 医療用光学機器を指向した製造現場における切削加工技術の調査 —技術者としての見地から調査・研究を行う課題研究（２）—

○畑中章孝[1]，志村哲央[2]，志村政彦[2]，田村健治*[1]（産技高専品川[1], 志村精機製作所[2]）

Research of the High Precision Cutting Technology at Manufacturing Setting Towards Medical Optical Equipments
−Research and Study from Viewpoints of Engineers on Task-Based Studies (2)−

Noritaka Hatanaka,[1] Norio Shimura,[2] Masahiko Shimura,[2] and Kenji Tamura*[1]
(Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology[1], Shimura Seiki. Co., Ltd.[2])

### １．はじめに

機械システム工学コースの教育課程は、機械技術者として必要となる基礎的な知識を座学に加え、実習を行うことで教育効果をより高めている。本科第４学年開講の一般選択科目である課題研究の一環として、[1,2] 本報では、医療系光学機器用精密部品の製造現場における高度な技術を駆使する製造工程の調査概要について報告する。作業観察ならびに作業従事者からの聞き取り調査などを通して、機械加工に関する知識を再確認し、技術者を目指して取組むべき事項を精査し、効率良く能動的に補うことを主たる目的として調査した。

### ２．調査の概要

金属材料のフライス盤を用いた精密加工の概要について、機械加工メーカー（株式会社志村精機製作所：本社東京都大田区）で調査を行った。同社機械加工部門においては、一般的な金属材料だけでなく難削材料や樹脂についても加工を行っている。フライス盤とは回転する主軸及び刃物に固定した被切削材料を接触させ切削を行う工作機械の総称である。刃物自体が移動するため、多種多様な加工を可能としている。

高精度な精密加工を行うために、製品受注から加工・検査に至る一連の工程がある。まず、依頼を受けた製品の設計図をもとに加工の可否を判断する。要求される形状に近づけることを優先し、詳細な寸法の検討を行う必要がある。続いて、加工手順の検討を行う。切削を行う際、被切削材料の加工面に微細な凹凸が発生し、精度にわずかな誤差が発生するため、切削手順を減少させる必要がある。加工強度を要する箇所や、寸法の誤差を極力低減させるべき部分について考慮し、具体的な切削手順や使用工具の決定を行う。この工程での検討内容をもとに、治具と呼ばれる穴や溝を正確な位置で加工を行うための固定具を作製する。製品ごとに個別の形状で作製するため、製品の精度に直接関与する重要な工程となる。設計工程ではこれらの加工を行うための検討がなされる。すなわち、製品の図面の作成に加え、加工に至るまでの工程や製品の仕様を総合的に策定する。詳細な設計工程を経て加工を行い、最後に寸法などの品質検査を行う。高精度計測器である三次元測定機を用いて、要求された精度を品質検査により確認する。設計した寸法や精度が達成されていない場合、再製造が必要となり、経費が増加するだけでなく、納期の延期を伴う可能性が高まる。受注製品を完成させるため、多くの試作や検査を重ね、設定した精度・品質を担保することが必須要件となる。

製品に要求される寸法や精度に仕上げるため、加工工程から工具に至る綿密な検討が重要であり、少産多品種な高精度製品の加工を遂行する製造現場では、主要な工程において、非常に高精度な作業水準ならびに品質の維持・継続が要求される。

### ３．おわりに

高精度な切削加工現場において、製品受注から検査に至る全工程を詳細に調査した。教育現場における座学や実習で指導される機械加工の基礎知識が根底にあり、これらを応用することで高精度な精密加工が具現化されている。製造される全ての製品は、寸法の決定・加工手順の検討・治具の作製に至る設計工程において綿密な検討が行われており、試作品の加工と高精度計測機を用いた品質検査による検証を通して、精密機器部品の加工が遂行されている。

### 参考文献等

(1) Kenji Tamura, *Autumn Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 2L07, Kofu, (2019).
(2) Kazuki Abe, Noriaki Kubota, Kenji Tamura, *87th Annual Meet. Electrochem. Soc.*, 3P10,Nagoya, (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

# セッション7（一般講演/学生講演）

2020年3月19日(木) 14:45 ～ 16:00 D3会場(腐食/技術教育) (5232)

主催：技術・教育研究懇談会

## [3P12(一般講演)] 水溶液の電気伝導度に親しむ教材開発をテーマとした PBL型実験実習の取り組み

○野田 達夫[1]、西岡 求[1] （1. 大阪府立大学工業高等専門学校）

14:45 ～ 15:00

## [3P13(学生講演)] シクロデキストリン修飾ペースト電極を用いたバイオセンサの開発

○松井 響平[1]、野田 達夫[1] （1. 大阪府立大学工業高等専門学校）

15:00 ～ 15:15

## [3P14(学生講演)] 種々のホスホニウムイオン液体を用いた電気化学ドーピングによるポリチオフェン誘導体の特性変化

○八杉 憲彰[1]、綱島 克彦[1]、嶋田 仁[2]、谷 篤史[2]、東 敏和[3]、坂口 祐紀[3]、山田 裕久[3] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 神戸大学大学院、3. 奈良工業高等専門学校）

15:15 ～ 15:30

## [3P15(学生講演)] 四級オニウム塩をゲストとする準包接水和物の調製と導電特性

○高岡 祐太[1]、嶋田 仁[2]、綱島 克彦[1]、菅原 武[3]、谷 篤史[2]、山田 裕久[4] （1. 和歌山高専、2. 神戸大院、3. 大阪大院、4. 奈良高専）

15:30 ～ 15:45

## [3P16(学生講演)] ホスホニウムイオン液体を含有するポリエチレングリコール型ポリマーゲルのリチウム電池電解質特性

○野水 大輝[1]、綱島 克彦[1]、山田 裕久[2]、阪口 祐紀[2]、東 敏和[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）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

# 3P12

## 水溶液の電気伝導度に親しむ教材開発をテーマとした PBL 型実験実習の取り組み

○野田達夫[1]，西岡 求[1]（阪府大高専[1]）

Project-based learning with developing teaching materials about the electrical conductivity of aqueous solutions

Tatsuo Noda,[1] and Motomu Nishioka,[1] (Osaka Pref. Univ. Col. of Tech.(OPUCT)[1])

### １．緒言

大阪府立大学工業高等専門学校の専攻科 2 年では，「工学システム設計演習 II」および「工学システム実験実習」と銘打った課題解決学習（PBL）型実験実習の時間が設けられており，本科および専攻科の学習を踏まえて他の専門コースの学生と協力して同一課題に取り組んでいる．発表者は，この PBL 型実験実習にて，小中学生向けの実験教材開発を軸としたテーマ設定を行っている．その第一弾として，2017 年度には微生物燃料電池の実験教材キット開発をテーマとした取り組みを行い，年間を通した活動の様子を前回の電気化学会第 86 回大会にて報告した．今回の発表では，その第二弾として，2018 年度に実施した“水溶液の電気伝導度で音を変化させる楽器の開発”について報告する．

### ２．取り組み内容

5 名の学生（機械工学コース 1 名，電気電子工学コース 2 名，応用化学コース 1 名，土木工学コース 1 名）がチームを組み，1 年間の実習期間を通じて実験教材キットの開発を行った．1 年間を大きく 3 つのフェーズに分け，フェーズ 1 を調査・設計，フェーズ 2 を試作・最適化，フェーズ 3 を改良・実演とし，いずれも学生が主体となって取り組んだ．各フェーズでの取り組みの詳細については当日発表することとし，図 1 に最終成果物となった楽器を示す．図 1 の (a) は電気伝導度を操作する部分，(b) は発音回路となる部分である．図 1（a）のアクリル板を組み合わせて作製した水槽内に水溶液を入れ，2 枚のアルミニウム板を水溶液中に浸漬させて電気伝導度を測定する．2 枚のアルミニウム板のうち 1 枚は容器の端に固定されており，もう 1 枚は手で持って自由に動かすことができる．これにより，水槽内に満たした水溶液の種類だけでなく，2 枚のアルミニウム板間の距離を調節することで電気伝導度を操作することが可能となる．図 1（b）の発音回路には非安定マルチバイブレータ回路を使用しており，図 1（a）にて操作された電気伝導度に基づく音を発する．実際に水道水を水槽に満たして動作確認を行ったところ，スピーカーから発せられる音は，電極間の距離が長いほど音程が低くなり，わずかな距離の違いでも音が変化することがわかった．作製した楽器は 1 オクターブ以上の音域を有しており，一般によく知られている「きらきら星」の演奏が可能であった．なお，作製した楽器を実際に小中学生に体験してもらうことは叶わなかったが，「工学システム実験実習」の最終成果報告会にて動画による披露を行い，聴講した教員および学生から好評を得た．

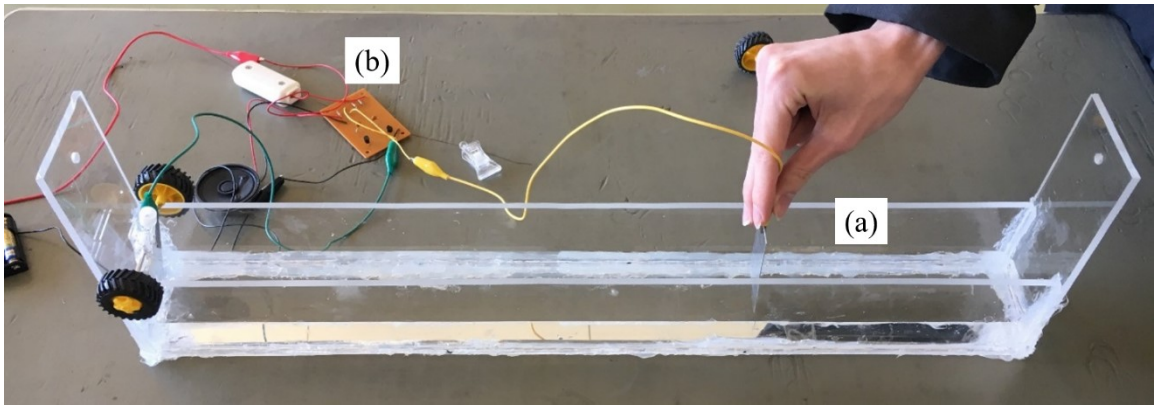



図 1　最終成果物となった楽器の構成

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3P13

## シクロデキストリン修飾ペースト電極を用いたバイオセンサの開発

○松井響平[1]，野田達夫[1]（阪府大高専[1]）

Development of electrochemical biosensors using cyclodextrin modified paste electrode

Kyohei Matsui,[1] and Tatsuo Noda[1] (Osaka Pref. Univ. Col. of Tech.(OPUCT)[1])

### １．目的

酵素や微生物などの生体分子は，糖などの電極不活性物質と選択的に反応するため，バイオセンサやバイオ電池などで利用されている．特に酵素は血糖値センサといった実用化に至っており，さらに多機能・高性能なバイオセンサの開発・研究が盛んに行われている．

これまでに我々は，基質と包接化合物を形成するβ-シクロデキストリン（β-CD）を測定溶液中に添加することにより，酵素を電極上に固定した酵素膜電極の応答を遮断できることを見出し，β-CD の包接される物質の入れ替わりを利用することで，基質以外の物質も間接的に検出可能な電気化学バイオセンサの開発を行ってきた．しかし，測定ごとにβ-CD と基質を測定溶液中に添加しなければならず，操作が簡便なセンサを開発するにはβ-CD を電極上に修飾することが望ましいという課題があった．

そこで本研究では，チロシナーゼ酵素（Tyr）とβ-CD をカーボンペーストに練りこんだ Tyr/β-CD 修飾カーボンペースト電極（CPE）を作製し，物質の入れ替わりを利用したバイオセンサとして機能するか検討を行った．

### ２．実験

カーボンペースト粉末とβ-CD を乳鉢で 30 分間混練し，電極ホルダー（内径 1.6 mm）に詰め込むことでβ-CD 修飾 CPE（β-CD/CPE）を作製した．同様に，Tyr/β-CD 修飾 CPE（Tyr/β-CD/CPE）は上記のカーボンペーストにチロシナーゼを混ぜて作製した．サイクリックボルタンメトリー（CV）や微分パルスボルタンメトリー（DPV）といった電気化学測定は，作製した電極を作用極に，白金電極を対極，銀-塩化銀電極を参照電極として行った．

### ３．結果および考察

電極上に修飾されているβ-CD に BPA が取り込まれるか DPV 測定を用いて確認した．50 μM BPA 溶液中にβ-CD/CPE を浸漬させ，各一定時間静置した後，リン酸緩衝溶液（pH 7.0）中で DPV 測定を行った．Fig.1 に示すように，+0.56 V 付近に BPA の酸化ピークが生じ，電極上のβ-CD に BPA が取り込まれていることを確認できた．静置時間に対するピーク電流値の変化を調べたところ，10 分までは増加傾向にあったが，それ以降は一定の値となり，β-CD/CPE 表面に取り込むことができる最大量に達したものと考えられる．

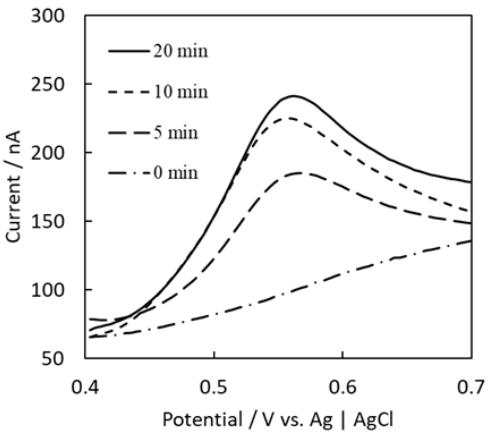



Fig.1 DPV responses of β-CD/CPE in phosphate buffer (0.1 M, pH 7.0) after incubated in 50 μM BPA solution.

一方，Tyr/β-CD/CPE を用いて 1 mM BPA 溶液中で CV 測定を行ったところ，Tyr の酵素反応に基づくシグモイド型の触媒電流が得られ，β-CD と共に CPE に修飾した状態でも酵素活性を有することが確認できた．

以上のことを踏まえ，BPA を取り込ませた Tyr/β-CD/CPE を作製し，さらにその電極上へコレステロール溶液を滴下してアンペロメトリー測定を行ったところ，コレステロールとの入れ替わりで放出された BPA が酵素と反応することによる還元電流を得ることができた．また，コレステロール濃度が高まるにつれ，得られる還元電流値は上昇し，1-10 μM の範囲で直線関係が得られた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3P14

## 種々のホスホニウムイオン液体を用いた電気化学ドーピングによるポリチオフェン誘導体の特性変化

○八杉憲彰[1]，綱島克彦[1]，嶋田仁[2]，谷篤史[2]，東敏和[3]，阪口祐紀[3]，山田裕久[3]
（和歌山高専[1]，神戸大院[2]，奈良高専[3]）

Changes in Properties of Polythiophene Derivatives by Electrochemical Doping with Phosphonium Ionic Liquids

Noriaki Yasugi,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Jin Shimada,[2] Atsushi Tani,[2]
Toshikazu Higashi,[3] Yuki Sakaguchi,[3] and Hirohisa Yamada[3]

### １．目的

導電性高分子は電気化学デバイスのキャリア輸送層に用いられており，その性能向上を図るためにドナーまたはアクセプターをドーピングする処理が行われている[1]．しかしながら，用いられている導電性高分子のほとんどは p 型材料であり，n 型材料は不安定なため用いられる材料は非常に限られている．一方，我々は導電性高分子のドーパントに用いるホスホニウムイオン液体をこれまでにデザインしてきた[2]．これは，高い導電性と高い熱安定性を有するホスホニウムイオン液体を用いることによって，n 型材料の更なる性能と安定性の向上を図るものであった．本発表では，poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) 膜に triethylpentylphosphonium bis(fluorosulfonyl)amide ($P_{2225}$-FSA) (Fig. 1) を電気化学的手法によって n 型ドーピングを試み，そのドーピングプロセスや得られた PEDOT の特性を精査した結果を報告する．

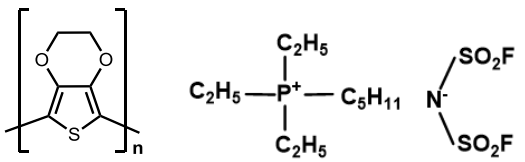



Fig. 1. Structures of PEDOT and $P_{2225}$-FSA.

### ２．実験

作用極を Pt ディスク電極，対極を Pt ワイヤー，参照極を Ag in 0.1 M $AgSO_3CF_3$/EMI-TFSA (EMI-TFSA：1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)とした三極式セルを用いた．セルに 0.1 M の tetrabutylammonium tetrafluoroborate/acetonitrile 溶液 0.5 mL と EDOT を 0.25 mmol 加え，1.2 V vs $Ag/Ag^+$で 10 秒間定電位電解して PEDOT 膜を得た．重合後は脱水したアセトニトリルで洗浄してから種々の実験を行った．

### ３．結果および考察

$P_{2225}$-FSA 中での PEDOT 膜の CV 結果と，同時に測定した EQCM の結果を図 2 に示す．-1 V から還元方向に掃引し，-2.5 V 付近から還元電流が観測された．これに伴って PEDOT 膜の質量増加が観測され，陰分極化にある PEDOT 膜に電化補償のためにホスホニウムカチオン($P_{2225}^+$)がドープしている可能性が示唆された．また，-3 V から酸化方向に掃引した際の還元電流の減衰に伴って PEDOT 膜の質量減少が見られた．これは，PEDOT 膜が再酸化されることによって電化補償の必要がなくなったホスホニウムカチオンが脱ドープしていることによるものだと考えられる．発表ではラマン分光法や交流インピーダンス法にて更に特性解析を行った結果を報告する．

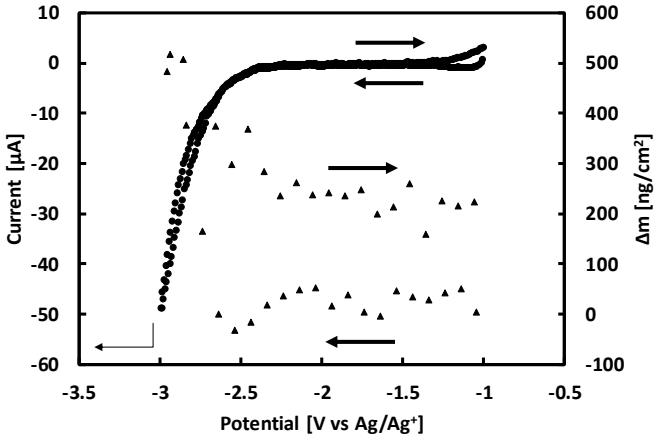



Fig. 2. Cyclic voltammogram (10 mV/s) and EQCM of PEDOT.

(1) 小林征男監修, “導電性高分子の応用展開”, シーエムシー出版 (2009).
(2) K. Nishihata, et al, *ECS Trans.*, **75**, 99 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

# 3P15

## 四級オニウム塩をゲストとする準包接水和物の調製と導電特性

○髙岡祐太[1], 嶋田仁[2], 綱島克彦[1], 菅原武[3], 谷篤史[2], 山田裕久[4]
（和歌山高専[1], 神大院[2], 阪大院[3], 奈良高専[4]）

Preparation and Conduction Characteristics of Semiclathrate Hydrate with Quaternary Onium Salts as Guest Substances
Yuta Takaoka,[1] Jin Shimada,[2] Katsuhiko Tsunashima,[1] Takeshi Sugahara,[3] Atsushi Tani,[2] and Hirohisa Yamada[4]
(National Institute of Technology, Wakayama College,[1] Kobe University,[2] Osaka University,[3]
National Institute of Technology, Nara College,[4])

### １．目的

準包接水和物（セミクラスレートハイドレート, SCH）は, ゲスト物質となる四級オニウム塩のカチオン周囲に水分子とアニオンがカゴ構造を形成した包接水和物である．SCH を形成する代表的な四級オニウム塩としては, テトラブチルアンモニウムブロミド（TBAB, Fig. 1）などが知られており, 蓄冷剤やガス貯蔵・運搬材料に応用されている.[1]

一方, 環境親和性の高い溶融水和物（ハイドレートメルト）が固体電解質として開発されているように,[2] 水和物である SCH においても稀少であるがイオン伝導性を示唆する報告例があることから,[3] SCH は環境調和性の高い新規固体電解質の候補となる可能性がある．しかしながら, 固体電解質中でのイオン伝導では活性化エネルギーや可動イオンの伝導経路は結晶の状態に大きく影響を受けるにも拘らず, その先行研究では SCH のイオン伝導性に及ぼす結晶状態の影響については十分な議論がなされていない.

そこで本研究では, 種々の結晶成長温度において得られる異なった結晶状態の SCH を調製し, 交流インピーダンス測定（EIS）により, 結晶状態がイオン伝導性にもたらす影響を調査した.

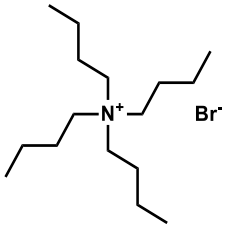



Fig. 1 Chemical structure of TBAB as a guest substance in this work.

### ２．実験

40.73 wt% TBAB 水溶液を冷却して得られた結晶の一部を種結晶として用いた. 恒温槽中に設置された T 字セル中において, 種々の結晶成長温度（-10.0 , -7.5 , -5.0 , -3.5 , -2.3 , 0.0 , 5.0 , 7.5 , 10.0℃）において, TBAB SCH 結晶化を行った. 結晶化が完結した後, 10.0℃に冷却した恒温槽に T 字セルを移して 1 時間静置し, EIS 測定を行った（周波数 1 MHz – 500 mHz, 電位幅 500 mV）.

### ３．結果および考察

種々の温度で調製した SCH 結晶のインピーダンス測定結果を Fig. 2 に示す. -3.0 ℃以下の結晶成長温度域ではインピーダンスが上昇する傾向が見られた．-2.3℃から 7.5℃までの結晶成長温度域においては, 抵抗値に大きな変化は見られなかったが, 7.5 ℃以上の結晶成長温度域においてはインピーダンスの上昇が観測された．これらの結晶成長温度依存性により, SCH のインピーダンス挙動は結晶状態（結晶サイズおよび/または結晶粒界等）に大きく影響を受けることがわかった.

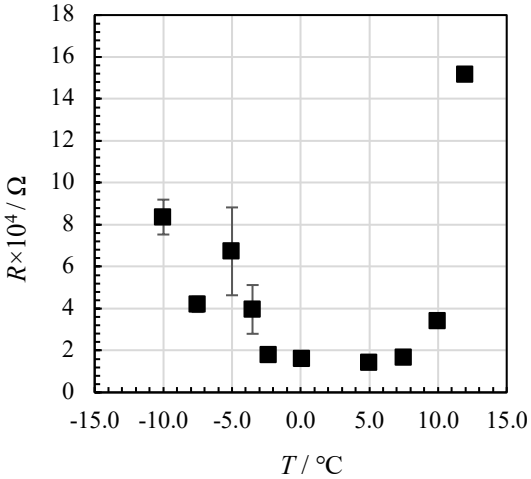



Fig. 2 Impedance behavior of TBAB-based SCHs crystallized at various temperture.

(1) H. Oyama, et al., *Fluid Phase Equilibria*, **234**, 131 (2005).
(2) Y. Yamada et al., *Nature Energy*, **1**, 16129 (2016).
(3) Z. Borkowska, et al., *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.,* **134**, 67 (1998).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

**3P16**

# ホスホニウムイオン液体を含有するポリエチレングリコール型ポリマーゲルのリチウム電池電解質特性

○野水大輝[1]，綱島克彦[1]，山田裕久[2]，阪口祐紀[2]，東敏和[2]，松宮正彦[3]
（和歌山工業高等専門学校[1]，奈良工業高等専門学校[2]，横浜国立大学[3]）

Properties of Polyethylene Glycol Based Polymer Gels Containing Phosphonium Ionic Liquids as Lithium Battery Electrolytes

Daiki Nomizu,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Yamada Hirohisa,[2] Yuki Sakaguchi,[2] Toshikazu Higashi,[2] and Masahiko Matsumiya[3] (NIT Wakayama College,[1] NIT Nara College,[2] Yokohama National University[3])

## １．目的

近年ノート型パソコンやスマートフォンなどの市場拡大に伴い，リチウムポリマー二次電池の需要が増加している．その中でもリチウムイオンとの適度な相互作用，低コストなどの観点からエーテル系ポリマーの Polyethylene glycol (PEG) はリチウムポリマー二次電池の電解質として多用されている．しかしながら，PEG 電解質中の O-Li$^+$間の相互作用は強いため結晶性が高くなり，PEG の融点 (60℃付近) 以上では比較的高いイオン導電性を示すが，室温付近では PEG の部分的な結晶化が起こり，ポリマー鎖の運動性の低下により十分なイオン導電性を示さない[1]．そこで，PEG の結晶化を抑制し，イオン導電性の低下を防ぐためにイオン液体を含ませる方法が挙げられる[2]．これまでにホスホニウムイオン液体を用いた PEG 系ポリマー電解質の調製・物理化学特性の調査を行い，対応するアンモニウムイオン液体と比較して導電性の向上，並びに PEG の熱安定性の低下の抑制といった結果を報告してきた．本発表では調製したイオン液体を含有する PEG 系ポリマー電解質をリチウム電池に適用し，電池特性を調査した結果を報告する．

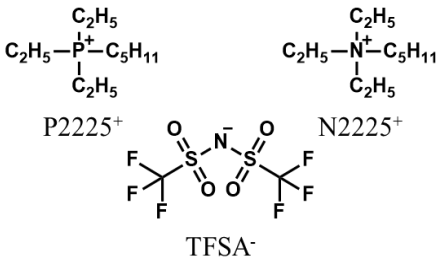


Fig. 1 Structures of cations and anion in this work.

## ２．実験

使用したイオン液体については，80℃にて真空加熱脱水してから使用した．イオン液体と PEG を重量比 4:6 で混合し，ポリマー電解質を調製した．得られたポリマー電解質について Li / 電解質 / Li の対象セルを組み，交流インピーダンス測定と直流分極測定を行い，PEG 系ポリマー電解質のリチウムイオン輸率 ($t_{Li^+}$) を測定した．また，得られたポリマー電解質を用いてリチウム電池 (正極 : コバルト酸リチウム，負極 : 金属リチウム) を Ar 雰囲気のグローブボックス中にて作製した．作製したリチウム電池の定電流充放電試験を 0.1 C のレートにて行った (電位幅 : 2.5～4.0 V)．

## ３．結果および考察

得られたポリマー電解質のリチウムイオン輸率はホスホニウム型ポリマー電解質が 0.22，アンモニウム型ポリマー電解質が 0.15 であり，ホスホニウム型の方が高いリチウムイオン輸率を示した．これはホスホニウムカチオンが得意な電荷分布を示し，対応するアンモニウムカチオンを含有する系よりもポリマー鎖やイオン種との相互作用が弱くなったためであると考えられる．作製したリチウム電池のサイクル特性を Fig. 2 に示す．ホスホニウム型の方が高いサイクル特性を示した．これはホスホニウムイオン液体の高い電気化学的安定性に起因するものと考えられる．

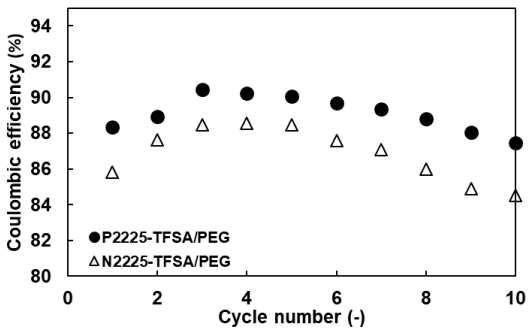


Fig. 2 Cycle properties of lithium batteries.

(1) D. Fauteux, et al., *Electrochim. Acta*, **40**, 2185 (1995).
(2) Y. Kumar, et al., *Electrochim. Acta*, **56**, 3824 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan