2021年9月8日(水)

A会場(S1)

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション1（一般講演1）

座長:小森 喜久夫(近畿大学)
09:00 ～ 10:00 A会場(S1) (E215)

[1A01] 両連続相マイクロエマルションを用いた多孔質銀ナノ材料の開発、およびその形態制御

○藤井 雅生[1]、芝 駿介[1]、松口 正信[1]、國武 雅司[2]、丹羽 修[3]、加藤 大[4] （1. 愛媛大学、2. 熊本大学、3. 埼玉工業大学、4. 産業技術総合研究所）

09:00 ～ 09:15

[1A02] 両連続相マイクロエマルションを用いた動的ソフトテンプレート法によるモノリシックナノ多孔質金の形成および電極触媒への応用

○平林 捷永[1]、芝 駿介[1]、松口 正信[1]、國武 雅司[2]、丹羽 修[3]、加藤 大[4] （1. 愛媛大学、2. 熊本大学、3. 埼玉工業大学、4. 産業技術総合研究所）

09:15 ～ 09:30

[1A03] CVDグラフェン電極への UV/オゾン前処理が電気化学発光特性に与える効果

○椎木 優成[1]、石川 遼平[1]、渡辺 剛志[1]、黄 晋二[1] （1. 青山学院大学）

09:30 ～ 09:45

[1A04] 電気化学発光免疫分析応用に向けたグラフェン透明電極の評価

○石川 遼平[1]、渡辺 剛志[1]、岩崎 貴充[1]、黄 晋二[1] （1. 青山学院大学）

09:45 ～ 10:00

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション2（一般講演2）

座長:渡辺 剛志(青山学院大学)
10:00 ～ 10:30 A会場(S1) (E215)

[1A05] R u錯体を用いた電気化学発光素子の寿命解析

○岩井 一真[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

10:00 ～ 10:15

[1A06] ダイヤモンド電極を用いた電気化学発光のイムノセンシングへの応用

○坂ノ上 航平[1]、Irkham Irkham[1]、Fiorani Andrea[1]、栄長 泰明[1] （1. 慶應義塾大学）

10:15 ～ 10:30

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション3（一般講演3）

座長:渡辺 剛志(青山学院大学)
10:45 ～ 11:15 A会場(S1) (E215)

[1A07] PQQ架橋による再構築型酵素の直接電子移動反応

○小森 喜久夫[1]、相川 智紀[1] （1. 近畿大学）

10:45 ～ 11:00

[1A08] チオフェン一置換鉄ポルフィリンを用いた活性酸素センサーの創製

○下野 涼輔[1]、東條 敏史[1]、近藤 剛史[1]、湯浅 真[1] （1. 東京理科大学）

11:00 ～ 11:15

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション4（一般講演4）

座長:今林 慎一郎(芝浦工業大学)
11:15 ～ 12:15 A会場(S1) (E215)

[1A09] 血中薬物濃度モニタリングへの応用を目指した導電性ダイヤモンドライクカーボン(DLC)電極の作製

○大石 勇太[1]、近藤 剛史[1]、平塚 傑工[2]、東條 敏史[1]、湯浅 真[1] （1. 東京理科大学、2. ナノテック株式会社）

11:15 ～ 11:30

[1A10] ダイヤモンド電極を用いた抗がん剤ドキソルビシンのヒト血清中遊離型測定

○森山 英人[1]、緒方 元気[1]、梨本 遥馬[2]、古川 良明[1]、日比野 浩[3]、楠原 洋之[2]、栄長 泰明[1] （1. 慶應義塾大学理工学部、2. 東京大学大学院薬学系研究科、3. 大阪大学大学院医学系研究科）

11:30 ～ 11:45

[1A11] 二酸化マンガン層間に孤立した Ag^{+}イオンの in situ還元と ORR

清水 智仁[1]、北村 仁[1]、片山 祐[1]、○中山 雅晴[1,2] （1. 山口大学、2. ブルーエナジーセンター）

11:45 ～ 12:00

[1A12] La, Gdによる Pt粒子表面の合金化処理と酸素還元反応における電極触媒活性の検討

○田中 詩乃[1]、稲川 友貴[1]、大塚 海斗[1]、松本 太[1]、郡司 貴雄[1] （1. 神奈川大学）

12:00 ～ 12:15

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション5（特別講演1/一般講演5）

座長:北村 房男(東京工業大学)
13:30 ～ 14:30 A会場(S1) (E215)

[1A13] Pt粒子細孔内配置による触媒活性向上効果

○綾戸 勇輔[1]、堀内 洋輔[1]、永田 貴寛[1] （1. 株式会社キャタラー）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

[1A14] 金属間化合物および金属酸化物担持体による電極触媒反応の促進

○松本 太[1]（1. 神奈川大学）

13:45 ～ 14:30

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション6（一般講演6）

座長:郡司 貴雄(神奈川大学)

14:30 ～ 15:00 A会場(S1) (E215)

[1A15] 回転リングディスク電極法による金属ポルフィリン修飾電極の電気化学的 CO_2還元生成物の解析

○小林 拓未[1]、佐藤 潔[1]、川上 浩良[1]（1. 東京都立大学大学院）

14:30 ～ 14:45

[1A16] 陽極酸化による錫電極の CO_2電解還元特性の向上

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

14:45 ～ 15:00

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション7（一般講演7）

座長:郡司 貴雄(神奈川大学)

15:15 ～ 15:45 A会場(S1) (E215)

[1A17] 単一銅原子触媒によるガス状 COの選択電解還元

○大橋 圭太郎[1]、原田 隆史[1]、神谷 和秀[1]、中西 周次[1]（1. 大阪大学）

15:15 ～ 15:30

[1A18] 動的ソフトテンプレート法によるポーラス金ナノシート膜の合成と電極触媒への応用

○芝 駿介[1]、松口 正信[1]、國武 雅司[2]、丹羽 修[3]、加藤 大[4]（1. 愛媛大学、2. 熊本大学、3. 埼玉工業大学、4. 産業技術総合研究所）

15:30 ～ 15:45

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション8（一般講演8）

座長:高辻 義行(九州工業大学)

15:45 ～ 16:30 A会場(S1) (E215)

[1A19] Coドープ二酸化マンガンの塩水中でのCER/OER活性の pH依存性

○村上 愛[1]、中山 雅晴[1,2]（1. 山口大学大学院、2. ブルーエナジーセンター）

15:45 ～ 16:00

[1A20] 比表面積の大きな金電極の作製とその SO_2酸化特性の評価

○安達 海斗[1]、高橋 穣人[1]、今林 慎一郎[1]（1. 芝浦工業大学）

16:00 ～ 16:15

[1A21] **ポリニュートラルレッド修飾電極の水素発生触媒機能**

○原田 祐弥[1]、河野 大樹[1]、Stadler Philipp[2]、新奥 孝太[3]、城石 英伸[3]、吉田 司[1]（1. 山形大学、2. ヨハネス ケプラー・リンツ大学、3. 東京工業高等専門学校）

16:15 ～ 16:30

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション9（一般講演9）

座長:中山 雅晴(山口大学)

16:30 ～ 17:15 A会場(S1) (E215)

[1A23] $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$電極表面上にグラフトしたフルオロアルキルシラン自己組織化単分子膜で観察された分子ゲート効果

○是津 信行[1]、藤々木 瞳[1]、Youn Charles-Blin[1]、手嶋 勝弥[1]（1. 信州大学）

16:45 ～ 17:00

[1A24] ビオロゲン類を有機リンカーに用いた Cu-MOFのマイクロ波合成と酸化還元機能評価

○平井 裕士[1]、齋藤 恵里佳[1]、山口 寛人[1]、中鉢 智士[1]、吉田 司[1]（1. 山形大学）

17:00 ～ 17:15

2021年9月9日(木)

A会場(S1)

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】セッション10（一般講演10）

座長:近藤 剛史(東京理科大学)

08:45 ～ 09:45 A会場(S1) (E215)

[2A01] 長鎖アルキルビオロゲン積層膜の電気化学特性

陳 晞映[1]、岡島 武義[1]、○北村 房男[1]（1. 東京工業大学）

08:45 ～ 09:00

[2A02] ジアゾニウム塩還元による共有結合修飾を施した単層及び積層グラフェンの電気化学特性評価

○坪内 克樹[1]、渡辺 剛志[1]、黄 晋二[1]（1. 青山学院大学）

09:00 ～ 09:15

[2A03] ホモシステイン修飾単結晶電極におけるキラル選択的酸化還元反応

○岡 紗雪[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）

09:15 ～ 09:30

[2A04] 金属担持ビピリジン架橋型有機構造体から成る新規電極触媒の開発

○土田 耕生[1]、細川 智哉[1]、都司 柾貴[1]、岩瀬 和至[1,2]、原田

©公益社団法人 電気化学会

隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1]（1. 大阪大学、2. 東北大学）

09:30 ～ 09:45

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション11（一般講演11）

座長:岡島 武義(東京工業大学)

09:45 ～ 10:30 A会場(S1) (E215)

[2A05] pH応答性蛍光プローブを用いたレドックス界面における pH挙動の解析

○毛塚 駿介[1]、坂元 博昭[2]、髙村 映一郎[2]、末 信一朗[2]（1. 福井大学大学院　工学研究科　産業創成工学専攻、2. 福井大学学術研究院工学系部門繊維先端工学講座）

09:45 ～ 10:00

[2A06] 調光銀ミラーデバイスのサイクル特性向上のための要因の検討

○森田 久也[1]、青木 純[1]（1. 名古屋工業大学大学院）

10:00 ～ 10:15

[2A07] Zn-Co-TPA MOFの電解析出を利用したコバルトドープ酸化亜鉛の製膜

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

10:15 ～ 10:30

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション12（特別講演2/一般講演12）

座長:北村 房男(東京工業大学)

10:45 ～ 12:15 A会場(S1) (E215)

[2A08] 電気化学反応と UV照射によるラジカル反応を応用した新規マイクロプラスチック分解法の開発

○目細 太一[1]、高辻 義行[2]、坂元 博昭[1]、春山 哲也[2]、髙村 映一郎[1]、末 信一朗[1]（1. 福井大学、2. 九州工業大学）

10:45 ～ 11:00

[2A09] 硫酸電解用塗布型ダイヤモンド電極の開発

○近藤 剛史[1]、木元 佳樹[1]、岡田 祐二[2]、東條 敏史[1]、湯浅 真[1]（1. 東京理科大学、2. 旭化成株式会社）

11:00 ～ 11:15

[2A10] 電解水処理への実用化を目指した塗布型ダイヤモンド電極の作製及びその評価

○中嶋 遥[1]、近藤 剛史[1]、金田 英一[2]、東條 敏史[1]、湯浅 真[1]（1. 東京理科大学、2. 株式会社エーワンテクニカ）

11:15 ～ 11:30

[2A11] 気相と水相の相界面反応による元素循環

○春山 哲也[1]（1. 九州工業大学）

11:30 ～ 12:15

2021年9月8日(水)

B会場(S2)

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション1（一般講演1）

座長:早瀬 修二(電気通信大学)

09:00 ～ 10:00 B会場(S2) (E206)

[1B01] 界面構造制御による高耐久ペロブスカイト太陽電池の開発

○古郷 敦史[1]、村上 拓郎[1]（1. 産業技術総合研究所）

09:00 ～ 09:15

[1B02] 金属酸化物ナノ粒子を用いた複合電極の作製と色素増感太陽電池への応用

○昆野 昭則[1]、辻 友也[1]、齊藤 瑠輝[1]（1. 静岡大学）

09:15 ～ 09:30

[1B03] MoO_2含有化合物ナノ材料を用いた可視光によるプラズモン誘起電荷分離

○イ スンヒョク[1]、西 弘泰[1]、立間 徹[1]（1. 東京大学）

09:30 ～ 09:45

[1B04] **Quantum Chemistry Molecular Modeling for Highly effective Molecular-Structured N3/KI_3-sensitized TiO_2 Solar Cells**

○柳田 祥三[1]、柳澤 将[2]（1. 大阪大学、2. 琉球大学）

09:45 ～ 10:00

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション2（特別講演1）

座長:村越 敬(北海道大学)

10:00 ～ 10:30 B会場(S2) (E206)

[1B05] A Photoelectrochemical Insight into the Halide Migration in Mixed Halide Perovskites

○パラシャント カマト[1]（1. University of Notre Dame）

10:00 ～ 10:30

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション3（一般講演2）

座長:上松 太郎(大阪大学)

10:45 ～ 11:30 B会場(S2) (E206)

[1B06] Incorporation of p-type interlayer self-assembled monolayer in high efficiency flexible tin-lead perovskite solar

○Sahamir Shahrir Razey[1]、Kamarudin Muhammad Akmal[1]、Zhang Yaohong[1]、Shen Qing[1]、Hayase Shuzi[1]（1. 電気通信大学）

10:45 ～ 11:00

[1B07] Suppressing hysteresis effect in lead-free tin halide perovskite solar cells through incorporation of

©公益社団法人 電気化学会

large A-site cation

○Kamarudin Muhammad Akmal[1]、シャリル　ラジー サハミル[1]、テレサ リポイェ[2]、西村 滉平[1]、飯久保 智[3]、吉野 賢二[4]、峯元 高志[5]、沈 青[1]、フアン ビスカート[6]、早瀬 修二[1]（1. 電気通信大学、2. フアン・カルロス王大学、3. 九州大学、4. 宮崎大学、5. 立命館大学、6. ジャウメ1世大学）

11:00 ～　11:15

[1B08] **Tin-lead perovskite solar cells with efficiency more than 23%**

○Kapil Gaurav[1,2]、Bessho Takeru[2]、Shen Qing[1]、Segawa Hiroshi[2]、Hayase Shuzi[1]（1. 電気通信大学、2. 東京大学）

11:15 ～　11:30

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション4（一般講演3）

座長:大谷 文章(北海道大学)
11:30 ～ 12:15　B会場(S2) (E206)

[1B09] **High Efficiency Lead-free Wide Bandgap Perovskite Solar Cells via Guanidinium Bromide Incorporation**

○チン モンモン[1]、かピル ガウラ[1]、早 修二[1]、沈 青[1]（1. 電気通信大学）

11:30 ～　11:45

[1B10] Brを用いたスズ-ペロブスカイト太陽電池の変換効率改善

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

11:45 ～　12:00

[1B11] 金属酸化物から酸化状態色素への電子移動速度と色素増感太陽電池の性能に対する Ru錯体色素の吸着基の影響

○吉村 久遠[1]、舩木 敬[2]、森 正悟[1]（1. 信州大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

12:00 ～　12:15

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション5（特別講演2）

座長:鳥本 司(名古屋大学)
13:30 ～ 14:00　B会場(S2) (E206)

[1B12] 人工光合成を目指した光触媒開発

○工藤 昭彦[1]（1. 東京理科大学）

13:30 ～　14:00

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション6（一般講演4）

座長:柳田 真利(国立研究開発法人物質・材料研究機構)
14:00 ～ 15:00　B会場(S2) (E206)

[1B13] 鉄-コバルト含有複合酸化物超薄膜の合成と酸素発生電極触媒への応用

○辻 悦司[1]、足立 廉[1]、岡田 拓之[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1]（1. 鳥取大学）

14:00 ～　14:15

[1B14] 増感型熱利用発電におけるイオン拡散長と発電温度の相関

木幡 春輝[1]、小日向 貢[2]、池田 拓未[1]、関谷 颯人[1]、Biao Mei[3]、Ye Wang[3]、水越 和志[3]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、○松下 祥子[1]（1. 東京工業大学、2. トーニック、3. 三櫻工業）

14:15 ～　14:30

[1B15] 増感型熱利用電池の性能向上に向けた塩化物系支持電解質の評価

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

14:30 ～　14:45

[1B16] 増感型熱利用発電における活性化エネルギー測定法の検討

○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）

14:45 ～　15:00

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション7（一般講演5）

座長:昆野 昭則(静岡大学)
15:15 ～ 16:15　B会場(S2) (E206)

[1B17] アンチモンで表面修飾した金ナノ粒子担持酸化スズ可視光光触媒による純水からの過酸化水素合成

○寺西 美和子[1]、納谷 真一[1]、多田 弘明[1]（1. 近畿大学）

15:15 ～　15:30

[1B18] 銅ナノ粒子を用いたプラズモン誘起電荷分離（ PICS）に基づく光エネルギー変換システムの開発

○中野 友里花[1]、村山 太郎[1]、山鳥 勇人[1]、高橋 幸奈[2]（1. 九州大学大学院工学府応用化学専攻、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）

15:30 ～　15:45

[1B19] 新型プラズモン誘起電荷分離(PICS)を利用した全固体光電変換セルに用いる p型半導体の検討

○山鳥 勇人[2]、村山 太郎[2]、中野 友里花[2]、高橋 幸奈[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、2. 九州大学工学府応用化学専攻）

15:45 ～　16:00

©公益社団法人 電気化学会

[1B20] プラズモン誘起電荷分離とガルバニ置換による複合ナノ構造体の作製

○Kim Kangseok[1]、西 弘泰[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

16:00 ～ 16:15

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション8（一般講演6）

座長:杉浦 隆(岐阜大学)

16:15 ～ 17:15 B会場(S2) (E206)

[1B21] プラズモン誘起脱合金化によるナノポーラス構造の作製と光学特性制御

○東條 太朗[1]、西 弘泰[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

16:15 ～ 16:30

[1B22] 励起分子の量子相間創出に向けた2次元格子プラズモン強結合特性の電気化学制御

○林 峻大[1]、及川 隼平、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北大院総化、2. 北大院理）

16:30 ～ 16:45

[1B23] 電気化学発光を用いるエマルションの分散状態の in situ 測定

鈴木 真由子[1]、植田 巧[1]、廣瀬 健人[1]、吉田 裕美[1]、○前田 耕治[1] （1. 京都工芸繊維大学）

16:45 ～ 17:00

[1B24] 多元量子ドットの高精度分離を目指したプラズモンTLCの特性向上

○前田 結衣[1]、山口 奈緒子[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、坪井 泰之[2]、石原 一[3]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. 大阪市立大学、3. 大阪大学）

17:00 ～ 17:15

2021年9月9日(木)

B会場(S2)

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション9（一般講演7）

座長:立間 徹(東京大学)

08:30 ～ 09:30 B会場(S2) (E206)

[2B01] 光電気化学的ＨＯ合成を指向したＣｕＶＯカソードの開発

○吉岡 万里[1]、横野 照尚[1] （1. 九州工業大学）

08:30 ～ 08:45

[2B02] 電極による可視光照射下での光電気化学的過酸化水素生成

○松田 龍弥[1]、横野 照尚[1] （1. 九州工業大学大学院）

08:45 ～ 09:00

[2B03] **光触媒への応用に向けた La-Ti複合酸化物の固体窒素源を用いた窒化反応制御**

○江崎 友紀[1]、萬関 一広[1]、杉浦 隆[1] （1. 岐阜大学）

09:00 ～ 09:15

[2B04] **CuSCN薄膜電析における表面形態、結晶配向および光電子特性制御とデバイス応用**

○宇田 恭太[1]、津田 勇希[1]、中村 天彰[1]、Sun Lina[2]、硯里 善幸[2]、吉田 司[1] （1. 山形大学、2. 山形大学 有機エレクトロニクスイノベーションセンター）

09:15 ～ 09:30

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション10（一般講演8）

座長:髙橋 幸奈(九州大学)

09:30 ～ 10:30 B会場(S2) (E206)

[2B05] 中性での酸素発生反応を安定的に促進するブラウンミラーライト型 Fe-Co系酸化物電極触媒

○岡田 拓之[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター）

09:30 ～ 09:45

[2B06] Eu置換ペロブスカイト型酸化物 $AZrO_3$（A = Ca, Sr, Ba）のフォトルミネッセンス特性

○矢羽田 友樹[1]、藤代 史[2]、山本 涼花[2]、大石 昌嗣[1] （1. 徳島大学、2. 高知大学）

09:45 ～ 10:00

[2B07] Ag-Au-S量子ドットの新規合成と近赤外発光特性の制御

○長谷川 万里子[1]、宮前 千恵[1]、亀山 達矢[1]、佐藤 弘規[2]、大嶋 優輔[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院工学研究科、2. 田中貴金属工業株式会社）

10:00 ～ 10:15

[2B08] AIGS@ZnGaSコア/シェル量子ドットの発光特性を利用する温度センサの開発

○都澤 諒[1]、亀山 達矢[1]、上松 太郎[2]、宮地 冬[1]、湯川 博[1]、桑畑 進[2]、馬場 嘉信[1]、鳥本 司[1] （1. 名大院工、2. 阪大院工）

10:15 ～ 10:30

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション11（特別講演3）

座長:横野 照尚(九州工業大学)

10:45 ～ 11:15 B会場(S2) (E206)

[2B09] 人工光合成: 太陽光で二酸化炭素を変換する光エネルギー貯蔵技術

○森川 健志[1] （1. (株)豊田中央研究所）

10:45 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション12（一般講演9）

座長:辻 悦司(鳥取大学)

11:15 ～ 12:00 B会場(S2) (E206)

[2B10] マイクロメートル構造をもつ有機半導体表面 p-n接合体電極による光アノード電流の増強

○長井 圭治[1]、アーマド モハド ファイルス[2]（1. 東京工業大学、2. マレーシア大学ペルリス）

11:15 ～ 11:30

[2B11] ドープ金属酸化物型シングルサイト触媒電極による酸素2電子還元反応

○納谷 真一[1]、鈴木 遥也[1]、小林 久芳[2]、杉目 恒志[1]、多田 弘明[1]（1. 近畿大学、2. 京都工芸繊維大学）

11:30 ～ 11:45

[2B12] 窒化タンタル透明光アノードを用いる水分解用タンデム型セルの開発

○東 智弘[1]、西山 洋[1]、佐々木 豊[1]、河瀬 侑大[1]、Pihosh Yuriy[1]、高鍋 和広[1]、堂免 一成[1,2]（1. 東京大学、2. 信州大学）

11:45 ～ 12:00

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション13（特別講演4）

座長:瀬川 浩司(東京大学)

13:30 ～ 14:00 B会場(S2) (E206)

[2B13] 高性能ペロブスカイト太陽電池の実現に向けた材料設計

○柴山 直之[1]（1. 桐蔭横浜大学）

13:30 ～ 14:00

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション14（一般講演10）

座長:松下 祥子(東京工業大学)

14:00 ～ 15:00 B会場(S2) (E206)

[2B14] ペロブスカイト太陽電池におけるペロブスカイト/酸化ニッケル正孔輸送層界面

○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）

14:00 ～ 14:15

[2B15] Ag-Bi-S量子ドットの液相合成と光化学特性制御

○秋吉 一孝[1]、張 文韜[1]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1]（1. 名古屋大学）

14:15 ～ 14:30

[2B16] 液相法による多元素添加近赤外応力発光体の開発

○藤尾 侑輝[1]、徐 超男[1,2]、寺崎 正[1]（1. 産業技術総合研究所、2. 九州大学）

14:30 ～ 14:45

[2B17] キューブ状 MOFを利用した量子ドット蛍光体2次元集合体の作製と粒子間エネルギー移動

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

14:45 ～ 15:00

2021年9月8日(水)

C会場(S3/S9)

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域

【有機電子移動化学が拓く新領域】

セッション1（一般講演1）

座長:岡田 洋平(東京農工大学)

09:45 ～ 10:30 C会場(S3/S9) (E207)

[1C01] 新規電解反応系を用いる芳香族化合物の電解アミドメチル化反応

○仙北 久典[1]、松野 秀俊[1]、葉山 瑞希[1]（1. 北海道大学）

09:45 ～ 10:00

[1C02] 白金酸化物アノードによるプロピレンのエポキシ化反応

○小島 佑太[1]、井口 翔之[1]、山中 一郎[1]（1. 東京工業大学）

10:00 ～ 10:15

[1C03] プロピレンの気相電解酸化によるプロピレンオキサイド合成

○齊藤 穂[1]、井口 翔之[1]、山中 一郎[1]（1. 東京工業大学）

10:15 ～ 10:30

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域

セッション2（一般講演2）

座長:舘野 拓之(産業技術総合研究所)

10:45 ～ 11:30 C会場(S3/S9) (E207)

[1C04] 膜-電極接合体を用いた芳香族アルコールの電解選択酸化

○松下 響[1]、アブデルナサー シャディ[1]、平原 実留[1]、荻原 仁志[1]、黒川 秀樹[1]（1. 埼玉大学）

10:45 ～ 11:00

[1C05] 両極反応によるベンジルアルコールの酸化

○堀口 元規[1]、神谷 秀博[1]、岡田 洋平[1]（1. 東京農工大学）

11:00 ～ 11:15

[1C06] フロー電解モジュールの設計および両極電解合成への応用

○矢田 彩乃[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1]（1. 横浜国立大学大学院）

11:15 ～ 11:30

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域

©公益社団法人 電気化学会

セッション3（特別講演1）
座長:猪熊 泰英(北海道大学大学院工学研究院)
11:30 ～ 12:15 C会場(S3/S9) (E207)

[1C07] 電気化学的な結合形成反応を鍵とするπ電子系分子の効率合成
○光藤 耕一[1]（1. 岡山大学）
11:30 ～ 12:15

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域
セッション4（一般講演3）
座長:長田 裕也(北海道大学化学反応創成研究拠点（WPI-ICReDD））
13:30 ～ 14:15 C会場(S3/S9) (E207)

[1C08] Fabrication of gradient and patterned organic thin films by means of bipolar electrolytic micelle disruption method using redox-active surfactants
○周 亜倩[1]、信田 尚毅[2]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1]（1. 東京工業大学、2. 横浜国立大学）
13:30 ～ 13:45

[1C09] 電解酸化によるピラー[6]キノンの合成と還元挙動の解明
○廣畑 智紀[1]、信田 尚毅[2]、生越 友樹[3]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,4]（1. 東京工業大学、2. 横浜国立大学、3. 京都大学、4. JSTさきがけ）
13:45 ～ 14:00

[1C10] ヘキサフルオロベンゼンの電解還元重合によるペルフルオロポリフェニレンの合成
○三浦 優作[1]、富岡 慧太[1]、伊藤 亘[1]、田嶋 稔樹[1]（1. 芝浦工業大学大学院理工学研究科）
14:00 ～ 14:15

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域
セッション5（一般講演4）
座長:小門 憲太(北海道大学電子科学研究所)
14:15 ～ 15:00 C会場(S3/S9) (E207)

[1C11] Luminol Electrochemiluminescence Imaging on Wireless Conducting Polymer Film Structures
○Villani Elena[1]、Zhang Yanyun[1]、信田 尚毅[2]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1]（1. 東京工業大学、2. 横国大院）
14:15 ～ 14:30

[1C12] 流動電位を用いる芳香族モノマーの電解重合
○岩井 優[1]、信田 尚毅[2]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,3]（1. 東京工業大学、2. 横浜国立大学、3. JST さきがけ）
14:30 ～ 14:45

[1C13] ペルフルオロビフェニルおよびナフタレンの電解還元重合
○岩﨑 和樹[1]、富岡 慧太[1]、田嶋 稔樹[1]（1. 芝浦工業大学大学院理工学研究科）
14:45 ～ 15:00

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域
セッション6（一般講演5）
座長:稲木 信介(東京工業大学)
15:15 ～ 16:15 C会場(S3/S9) (E207)

[1C14] 第三級アミン類への酸化的 CFユニット導入法の開発
○鎌田 和哉[1]、木場 広智、西川 晶、栗山 正巳[1]、山本 耕介[1]、尾野村 治[1]（1. 長崎大院医歯薬）
15:15 ～ 15:30

[1C15] レドックス応答型超分子二核コバルト錯体の合成とHenry反応への応用
有馬 怜奈[1]、久枝 良雄[1]、○嶌越 恒[1]（1. 九州大学）
15:30 ～ 15:45

[1C16] 種々の有機塩基を用いた新規 HF錯体の合成と電解フッ素化への応用
○浅野 武蔵[1]、三田 海人[1]、青木 翼[1]、田嶋 稔樹[1]（1. 芝浦工業大学大学院理工学研究科）
15:45 ～ 16:00

[1C17] 脱水と電解カルボキシル化による芳香族および脂肪族アミノ酸の連続フロー合成
○内藤 有貴[1]、田中 健太[1]、信田 尚毅[1]、仙北 久典[2]、跡部 真人[1]（1. 横浜国立大学大学院、2. 北海道大学大学院）
16:00 ～ 16:15

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域
セッション7（特別講演2）
座長:嶌越 恒(九州大学)
16:15 ～ 17:00 C会場(S3/S9) (E207)

[1C18] 界面における多電子移動反応と電極触媒作用の再考察
○大谷 文章[1]（1. 北海道大学）
16:15 ～ 17:00

2021年9月9日(木)

C会場(S3/S9)

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域
【有機電子移動化学が拓く新領域】
セッション8（特別講演3/一般講演6）
座長:西田 純一(兵庫県立大学)
09:45 ～ 10:30 C会場(S3/S9) (E207)

[2C01] π拡張構造を有する超原子価ヨウ素化合物の電解合成と反応性の検討
○吉永 昌平[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1]（1. 横浜国立大学大学院）

©公益社団法人 電気化学会

09:45 ～ 10:00

[2C02] 光／熱／電気化学的刺激による分子構造制御と物性変調

○石垣 侑祐[1] （1. 北海道大学）

10:00 ～ 10:30

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域

セッション9（特別講演4/一般講演7）

座長:田嶋 稔樹(芝浦工業大学)

10:45 ～ 11:45 C会場(S3/S9) (E207)

[2C03] リグニンモデル物質の陽極電子移動による正孔触媒型ベンジル位選択的 C-C結合形成

○泉谷 留美[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学大学院）

10:45 ～ 11:00

[2C04] PEM型リアクターを用いた一置換シクロヘキサノン類のジアステレオ選択的電解水素化反応

○清水 勇吾[1]、深澤 篤[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学大学院）

11:00 ～ 11:15

[2C05] 金属酸化物系光電極を用いた選択的有機変換反応系の開発

○舘野 拓之[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:15 ～ 11:45

S3/S9会場 | S 9．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10（一般講演8）

座長:北本 仁孝(東京工業大学)

13:30 ～ 14:15 C会場(S3/S9) (E207)

[2C06] 結晶転換を利用した $AgInS_2$ および $Ag(In_xGa_{1-x})S_2$ 量子ドットの高収率合成と GaS_y シェル被覆によるバンド端発光

○松岡 里奈[1]、神畑 知輝[1]、上松 太郎[1]、西本 能弘[1]、安田 誠[1]、鳥本 司[2]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学、2. 名古屋大学）

13:30 ～ 13:45

[2C07] 低毒性の Ag– In– S系量子ドットを発光層に用いた電界発光（ EL）素子の作製

○泉 竜之介[1]、上松 太郎[1]、本村 玄一[1,2]、岩崎 有希子[2]、都築 俊満[2]、鳥本 司[3]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学、2. NHK放送技術研究所、3. 名古屋大学）

13:45 ～ 14:00

[2C08] 放射光光励起化学反応によるニッケル粒子生成のpH依存性

○三枝 峻也[1]、桜井 郁也[2]、岡田 育夫[2]、石原 マリ[3]、天野 壮[1]、内海 裕一[1]、山口 明啓[1] （1. 兵庫県立大学 、2. 名古屋大学、3. 兵庫県立工業技術センター）

14:00 ～ 14:15

S3/S9会場 | S 9．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11（一般講演9）

座長:山口 明啓(兵庫県立大学)

14:15 ～ 15:00 C会場(S3/S9) (E207)

[2C09] 膜乳化プロセスによる生体適合性ナノ粒子の作製とサイズ制御

○浅見 玲那[1]、柳下 崇[1] （1. 東京都立大学）

14:15 ～ 14:30

[2C10] 陽極酸化プロセスにもとづく傾斜構造の形成と濡れ性評価

○傍士 陽太[1]、佐藤 碧美[1]、柳下 崇[1] （1. 東京都立大学）

14:30 ～ 14:45

[2C11] Zn電析過程における Zn原子の表面拡散挙動と電子状態の解析

○王 松毅[1]、女部田 勇介[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学研究科）

14:45 ～ 15:00

S3/S9会場 | S 9．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12（一般講演10）

座長:北本 仁孝(東京工業大学)

15:15 ～ 16:30 C会場(S3/S9) (E207)

[2C12] 二層電解液を用いた金属ナノワイヤーの鋳型フリー電析

○西岡 佑城[1]、薦田 康夫[2]、柳下 崇[1] （1. 東京都立大学大学院、2. 三井金属）

15:15 ～ 15:30

[2C13] Highly Conductive and Ordered Porous Membranes with Controlled Dimensions

○劉 宏宇[1]、潘 鄭澤[1]、西原 洋知[1,2] （1. 東北大学材料科学高等研究所、2. 東北大学多元物質科学研究所）

15:30 ～ 15:45

[2C14] 単一の酸素官能基に制御した酸化グラフェン分離膜の開発

○津川 樹[1]、畠山 一翔[2]、鯉沼 陸央[2]、伊田 進太郎[2] （1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学　産業ナノマテリアル研究所）

15:45 ～ 16:00

[2C15] 還元性酸化グラフェンからなる球形構造体を触媒担体とする Pt担持触媒の耐久性評価

○野原 裕人[1]、丸山 隆浩[1]、才田 隆広[1] （1. 名城大学）

16:00 ～ 16:15

[2C16] 銀および酸化銀ナノシートの作製と光活性評価

○鯉沼 陸央[1]、西川 凜太郎[1]、中尾 果南[1]、畠山 一翔[1]、伊

©公益社団法人 電気化学会

田 進太郎[1]（1. 熊本大学）

16:15 ～ 16:30

2021年9月8日(水)

D会場(S4)

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】 セッション1（一般講演1）

座長:篠原 寛明(富山大学)
08:30 ～ 09:30 D会場(S4) (E308)

[1D01] Electrochemical sensor for continuous monitoring of L-glutamine using L-glutamine-binding protein

髙松 祥平[1,2]、李 鎭熙[1]、浅野 竜太郎[2]、津川 若子[2]、池袋 一典[2]、○早出 広司[1]（1. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University、2. 東京農工大学大学院工学研究科生命工学専攻）

08:30 ～ 08:45

[1D02] Stabilization of DET-type glucose dehydrogenase complex by introducing inter-subunit disulfide bonds

○島﨑 順子[1]、吉田 裕美[2]、早出 広司[1]（1. ノースカロライナ大学チャペルヒル校　ノースカロライナ州立大学、2. 香川大学）

08:45 ～ 09:00

[1D03] ポリマーモノリスへの無電解金めっきによる多孔質マイクロニードル電極とグルコースセンサの開発

○甲斐 洋行[1]、熊谷 明哉[1,2,3,4]（1. 東北大学 材料科学高等研究所、2. 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点、3. 東北大学大学院 環境科学研究科、4. 東北大学 先端スピントロニクス研究開発センター）

09:00 ～ 09:15

[1D04] Engineering of D-Amino Acid Oxidase to Achieve Quasi-Direct Electron Transfer Type D-Serine Sensor

○畑田 実香[1]、Boyer Allie[1]、Le Thy[1]、島﨑 順子[1]、早出 広司[1]（1. The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:15 ～ 09:30

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション2（一般講演2）

座長:井上 久美(山梨大学)
09:30 ～ 10:30 D会場(S4) (E308)

[1D05] TEMPO酸化セルロースナノファイバー(TOCN)フィルムを用いた血漿中コルチゾールバイオセンサの構築

○中山 晴菜[1]、坂元 博昭[1]、北村 武大[2]、森田 祐子[2]、髙村 映一郎[1]、末 信一朗[1]（1. 福井大学大学院、2. 第一工業製薬）

09:30 ～ 09:45

[1D06] The development of an electrochemical biosensor for assessment of traumatic brain injury

○Khanwalker Mukund[1]、李 鎭熙[1]、Nguyen Napoleon[1]、早出 広司[1]（1. The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:45 ～ 10:00

[1D07] ダイヤモンド電極を用いた分子標的薬パゾパニブ血漿中濃度の測定

○緒方 元気[1,2]、齋木 琢郎[3]、澤村 晴志朗[2]、ラズビナ オリガ[4]、渡邊 航太[4]、加藤 理都[4]、浅井 開[1]、松本　吉史[3]、森山 雅人[3]、西條 康夫[3]、楠原 洋之[5]、栄長 泰明[1]、日比野 浩[2]（1. 慶應義塾大学理工学部化学科、2. 大阪大学大学院医学系研究科統合薬理学、3. 新潟大学大学院医歯学総合研究科腫瘍内科学分野、4. 新潟大学医学部、5. 東京大学大学院薬学系研究科分子薬物動態学教室）

10:00 ～ 10:15

[1D08] 金ナノ粒子/セルロースナノファイバ複合膜を用いた汗成分のセンシング

○松井 響平[1]、保田 聖二[1]、定永 靖宗[1]、椎木 弘[1]（1. 大阪府立大学）

10:15 ～ 10:30

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション3（一般講演3）

座長:栄長 泰明(慶應義塾大学)
10:45 ～ 11:30 D会場(S4) (E308)

[1D09] ジメチルペリレンテトラカルボキシジイミドをcathodic電気化学発光基質に用いるバイポーラ電極系によるドーパミン検出および二次元イメージング

○小松 万葉[1]、岩間 智紀[1]、井上（安田） 久美[1,2]、伊野 浩介[3]、珠玖 仁[1,3]（1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 山梨大学大学院総合研究部、3. 東北大学大学院工学研究科）

10:45 ～ 11:00

[1D10] がん転移能評価指標としてのグルコースアナログの利用

○深谷 美優[1]、菅原 梨沙[1]、今村 美空[1]、斉藤 美佳子[1]（1. 東農工大・生命工学）

11:00 ～ 11:15

[1D11] 微小バイポーラ電極アレイを用いたアルカリホス

©公益社団法人 電気化学会

ファターゼの電気化学的定量評価に基づく細胞の分化状態の観察

○赤坂 理世[1]、伊野 浩介[2]、梨本 裕司[2,3]、珠玖 仁[2] （1. 東北大学大学院 環境科学研究科、2. 東北大学大学院 工学研究科、3. 東北大学 学際科学フロンティア研究所 ）

11:15 ～ 11:30

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション4（一般講演4）

座長:坂元 博昭(福井大学)

11:30 ～ 12:15 D会場(S4) (E308)

[1D12] ナノ秒高電界パルス印加による筋細胞からの神経突起伸長因子の分泌促進

○篠原 寛明[1]、鍛冶 優大、須加 実[1] （1. 富山大学学術研究部（工学系））

11:30 ～ 11:45

[1D13] ダブルメディエーターを用いる大腸菌体内NADHの電気化学測定と抗菌剤評価

○一柳 力太[1]、篠原 寛明[1]、須加 実[1] （1. 富山大学）

11:45 ～ 12:00

[1D14] 電気化学，光学活性なナノ構造を標識とした微生物検出法の開発

○田邉 壮[1]、松井 響平[1]、板垣 賢広[1]、定永 靖宗[1]、椎木 弘[1] （1. 大阪府立大学）

12:00 ～ 12:15

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション5（特別講演1/一般講演5）

座長:辻村 清也(筑波大学)

13:45 ～ 15:00 D会場(S4) (E308)

[1D15] 特別企画「生物電気化学的視点から CO_2問題について考える」企画趣旨説明

○中西 周次[1] （1. 大阪大学）

13:45 ～ 14:00

[1D16] 微生物電気化学を利用した二酸化炭素固定技術

○加藤 創一郎[1] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

14:00 ～ 14:30

[1D17] 地下圏に生息する電気メタン合成菌を使用したCO2と電気からのメタン生成

○石井 俊一[1] （1. 海洋研究開発機構）

14:30 ～ 15:00

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション6（特別講演2/一般講演6）

座長:中西 周次(大阪大学)

15:15 ～ 16:30 D会場(S4) (E308)

[1D18] “生きている光合成”から学ぶこと～光合成の反応制御と活性酸素生成抑制システム～

○嶋川 銀河[1] （1. 関西学院大学）

15:15 ～ 15:45

[1D19] バイオとデジタルの技術融合によるスマートセルの創出

○蓮沼 誠久[1] （1. 神戸大学）

15:45 ～ 16:15

[1D20] 生物工学研究会特別企画：総合討論

○辻村 清也[1] （1. 筑波大学）

16:15 ～ 16:30

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション7（一般講演7）

座長:椎木 弘(大阪府立大学)

16:30 ～ 17:15 D会場(S4) (E308)

[1D21] 導電性高分子修飾電極を用いた細菌膜電位の電気刺激制御系の開発

○長峯 邦明[1]、牧野 大輝[1] （1. 山形大学）

16:30 ～ 16:45

[1D22] シアノバクテリア*Synechocystis* sp. PCC6803の外膜剥離による光電流生成能の飛躍的向上

○草間 翔子[1,2]、児島 征司[2]、嶋川 銀河[1]、田中 謙也[1]、奥村 泰章[2]、中西 周次[1] （1. 阪大院・基礎工附属太陽エネC、2. パナソニック株式会社）

16:45 ～ 17:00

[1D23] シアノバクテリア*Synechocystis* sp. PCC6803における光電流と酸化的ペントースリン酸経路の関係

○畑野 二郎[1]、嶋川 銀河[2]、中西 周次[1] （1. 大阪大学、2. 関西学院大学）

17:00 ～ 17:15

2021年9月9日(木)

D会場(S4)

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション8（一般講演8）

座長:長峯 邦明(山形大学)

08:30 ～ 09:30 D会場(S4) (E308)

[2D01] 酵素修飾金多孔質電極からの酵素除去及び電極再生

○中西 聖嗣[1]、北隅 優希[1]、宋和 慶盛[1]、白井 理[1] （1. 京都大学大学院農学研究科）

08:30 ～ 08:45

[2D02] Poly-GMA修飾多孔質炭素とキトサン膜を用いた汗中乳酸センサの開発

○大曽根 優朗[1]、吉原 由布子[1]、Noya Loew[1]、美川 務[2]、元

©公益社団法人 電気化学会

祐 昌廣[3]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学　理工、2. 理化学研究所、3. 東京理科大学　工）

08:45 ～　09:00

[2D03] The development of a miniaturized chloride sensor based on bipolar electrode

○Probst David[1]、李 仁榮[1]、早出 広司[1] （1. The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:00 ～　09:15

[2D04] PQQ依存性 ALDHと1-Methoxy PMSを用いたアセトアルデヒドセンサの作製と評価

○押本 大誠[1]、吉原 由布子[1]、渡辺 日香里[1]、Noya Loew[1]、元祐 昌廣[1]、美川 務[2]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学、2. 理化学研究所）

09:15 ～　09:30

S4会場 | Ｓ４．生命科学と電気化学

セッション9（一般講演9）

座長:白井 理(京都大学)
09:30 ～ 10:30　D会場(S4) (E308)

[2D05] The development of the bevacizumab sensor using anti-idiotype aptamer

○永田 まどか[1]、李 鎭熙[1]、塚越 かおり[2]、池袋 一典[2]、早出 広司[1] （1. The University of North Carolina at Chapel Hill、2. 東京農工大学）

09:30 ～　09:45

[2D06] 転写印刷型塩化物イオンセンサの開発および人汗中のイオンモニタリング

○村松 直季[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学）

09:45 ～　10:00

[2D07] The continuous 3 month operation of open circuit potential based 3rd generation glucose sensor

○李 仁榮[1]、島崎 順子[1]、津川 若子[2]、池袋 一典[2]、早出 広司[1] （1. The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University、2. 東京農工大学）

10:00 ～　10:15

[2D08] 汗中グルコース計測を志向した酸化酵素型センサの高感度化

○齋藤 柚希[1]、長峯 邦明[1] （1. 山形大学）

10:15 ～　10:30

S4会場 | Ｓ４．生命科学と電気化学

セッション10（一般講演10）

座長:池袋 一典(東京農工大学)
10:45 ～ 12:00　D会場(S4) (E308)

[2D09] 疎水性イオン添加時の脂質二分子膜を介したイオン透過ボルタモグラムの波形解析

成瀬 徹[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、○白井 理[1] （1. 京都大学）

10:45 ～　11:00

[2D10] アセチル基転移酵素を用いた電気化学カルニチンセンサのチオール・ジスルフィド交換反応による高感度化の検討

○丹後 良太[1]、肥田 あや[1]、長峯 邦明[1] （1. 山形大学）

11:00 ～　11:15

[2D11] 直接電子移動型酵素電極反応の pH応答に関する速度論的検討

二階堂 貴文[1]、○北隅 優希[1]、宋和 慶盛[1]、白井 理[1] （1. 京都大学）

11:15 ～　11:30

[2D12] Local Variation of Diffusion Layer and its Influence on Electrochemical Impedance of Mediator Enzyme Electrodes in Simulations

○Loew Noya[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学）

11:30 ～　11:45

[2D13] 電気化学的手法に基づいた銀イオンによる酵素活性変化の速度論的解析とその抑止策の提案

○槇塚 太紀[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1] （1. 京大院農）

11:45 ～　12:00

S4会場 | Ｓ４．生命科学と電気化学

セッション11（一般講演11）

座長:北隅 優希(京都大学)
13:30 ～ 14:15　D会場(S4) (E308)

[2D14] 乳酸オキシダーゼ/ピルビン酸オキシダーゼを用いた乳酸バイオ燃料電池の電気化学インピーダンスによる評価

○平野 快[1]、渡辺 日香里[1]、Loew Noya[1]、美川 務[3]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院、3. 理化学研究所）

13:30 ～　13:45

[2D15] ギ酸を燃料とする酵素型バイオアノードの作製

○小杉 始大[1]、坂井 駿[1]、戸田 瑠璃花[1]、多々良 涼一[1]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学）

13:45 ～　14:00

[2D16] スクリーン印刷を用いた中性電解液型有機二次電池の作製および電気化学評価

○徳光 夏海[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2]、辻村 清也[3,2] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院、3. 筑波大学）

©公益社団法人 電気化学会

14:00 ～　14:15

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション12（一般講演12）

座長:浅野 竜太郎(東京農工大学)

14:15 ～ 15:00 D会場(S4) (E308)

[2D17] チオニンと酵素をグラフト重合により固定化した紙基板バイオ燃料電池の開発

○佐竹 泉紀[1]、 Loew Noya[1]、吉原 由布子[1]、渡辺 日香里[1]、美川 勤[3]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[2,1] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院、3. 理化学研究所）

14:15 ～　14:30

[2D18] マルチエンザイム型バイオ電池のための NAD-カーボンナノチューブ複合体を用いたバイオアノードの構築

○木村 美智子[1]、高村 映一郎[1]、坂元 博昭[1]、里村 武範[2,3]、櫻庭 春彦[4]、末 信一朗[1,2,3] （1. 福井大院・工、2. 福井大・工、3. 福井大・生命セ、4. 香川大農）

14:30 ～　14:45

[2D19] Poly-GMA修飾多孔質炭素を用いた紙基板おむつ電池の性能向上と電気化学インピーダンス評価

○石氷 航大[1]、横井 亨哉[1]、片山 昇[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学 理工）

14:45 ～　15:00

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション13（一般講演13）

座長:舟橋 久景(広島大学)

15:15 ～ 16:15 D会場(S4) (E308)

[2D20] 低分子抗体と乳酸酸化酵素を用いた電気化学イムノセンシング素子の開発

○織田 美帆[1]、平賀 健太郎[1]、塚本 夏海[1]、早出 広司[2]、津川 若子[1]、池袋 一典[1]、浅野 竜太郎[1] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina State University）

15:15 ～　15:30

[2D21] 金ナノ粒子標識抗体の電気化学特性とイムノセンサ応用

○大崎 脩仁[1,2]、脇田 慎一[1,2]、民谷 栄一[1,3] （1. 産総研先端フォトバイオ、2. 大阪大学　工学研究科、3. 大阪大学　産業科学研究所）

15:30 ～　15:45

[2D22] 抗体酵素複合体を利用したヘモグロビンの迅速簡便かつ高感度な電気化学測定手法の開発

○三浦 大明[1]、木村 勇斗[1]、津川 若子[1]、早出 広司[2]、池袋 一典[1]、浅野 竜太郎[1] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

15:45 ～　16:00

[2D23] 分子量の異なる生体分子を固定化した微粒子の誘電泳動特性の評価

○松本 惇希[1]、鈴木 雅登[1]、安川 智之[1] （1. 兵庫県立大学大学院）

16:00 ～　16:15

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション14（一般講演14）

座長:四反田 功(東京理科大学)

16:15 ～ 17:15 D会場(S4) (E308)

[2D24] 空気中のウイルス検出を目指した、噴霧した標的タンパク質とアプタマーの結合の水晶振動子を用いた評価

○曽根 彩加[1]、田中 初音[2]、塚越 かおり[1]、津川 若子[1]、浅野 竜太郎[1]、池袋 一典[1] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. 東京農工大学・工・生命工）

16:15 ～　16:30

[2D25] CpGのメチル化が及ぼす統合失調症感受性候補遺伝子ドーパミン受容体遺伝子(*DRD2*)の構造影響評価

○稲葉 真太朗[1]、北川 雄大[1]、齋藤 史織[1]、塚越 かおり[1]、津川 若子[1]、浅野 竜太郎[1]、沼田 周助[2]、長谷川 聖[3]、池袋 一典[1] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. 徳島大学・院・医歯薬学総合研究科・精神医学、3. LG Japan Lab 株式会社）

16:30 ～　16:45

[2D26] DNA nano-tweezer を用いた電気化学アプタセンサの開発

○加藤 孝太郎[1]、長峯 邦明[1] （1. 山形大学）

16:45 ～　17:00

[2D27] 固体表面核酸の簡易イメージング検出

○舟橋 久景[1]、波多野 浩也[1]、黒田 章夫[1] （1. 広島大学大学院）

17:00 ～　17:15

2021年9月8日(水)

E会場(S5)

S5会場 | S５．固体化学の新しい指針を探る

【固体化学の新しい指針を探る】

セッション1（一般講演1）

座長:高井 茂臣(京都大学)

13:30 ～ 14:15 E会場(S5) (E315)

[1E01] CO_2吸収・貯蔵材料、 Li_3NaSiO_4の合成と安定性

©公益社団法人 電気化学会

○橋本 拓也[1]、三橋 万緒[1]、岩崎 俊平[1] （1. 日本大学）

13:30 ～ 13:45

[1E02] 水酸アパタイト系セラミックエレクトレットの耐久性に及ぼす表面改質効果

○窪田 健人[1]、田中 優実[1] （1. 東京理科大学）

13:45 ～ 14:00

[1E03] パルスレーザー堆積法による水素化物薄膜の作製とその光誘起脱水素反応

○平野 樹[1]、石井 暁大[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] （1. 東北大学）

14:00 ～ 14:15

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション2（一般講演2）

座長:山田 博俊(長崎大学)
14:15 ～ 15:00 E会場(S5) (E315)

[1E04] $LiCoO_2$における過剰 Liが Liイオン伝導に及ぼす影響

○竹野 慎一[1]、渡邉 賢[1]、長谷川 源[2]、末松 昂一[1]、桑田 直明[2]、大西 剛[2]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

14:15 ～ 14:30

[1E05] $CH_3NH_3^+$添加 $Li_2B_{12}H_{12}$の高圧合成

○河合 理来[1]、石井 暁大[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] （1. 東北大学）

14:30 ～ 14:45

[1E06] 高変形能を有する Li_2FeCl_4のメカノケミカル合成とリチウムイオン伝導性評価

○谷端 直人[1,2]、加藤 雅士[1]、瀧本 秀太[1]、中野 高毅[1]、武田 はやみ[1,2]、中山 将伸[1,2]、鷲見 裕史[3] （1. 名古屋工業大学、2. 京都大学ESICB、3. 産業技術総合研究所）

14:45 ～ 15:00

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション3（一般講演3）

座長:木村 勇太(東北大学)
15:15 ～ 16:15 E会場(S5) (E315)

[1E07] 低温焼結による $Li_{1.5}Ge_{0.5}Al_{1.5}(PO_4)_3$の構造とイオン伝導性

○山崎 僚也[1]、山田 博俊[1]、向原 彪亮[2]、森本 直樹[2]、小崎 友博[2]、矢野 誠一[2] （1. 長崎大学、2. 堺化学工業株式会社）

15:15 ～ 15:30

[1E08] イオン液体類縁体を構成要素とするマグネシウムイオン伝導性分子結晶の開発

○守谷 誠[1]、盛 佐和子[1]、大洞 貴仁[1]、生木 泉佳[1] （1. 静岡大学）

15:30 ～ 15:45

[1E09] 欠陥スピネル型 $Mg_{1-x}Zn_xMnO_3$の合成と正極特性および結晶構造の検討

○小野里 要[1]、北村 尚斗[1]、石橋 千晶[1]、石田 直哉[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

15:45 ～ 16:00

[1E10] Visualisation and Tracer Lithium Diffusion Measurement on LATP and LATP – LLTO Composite by Means of Neutron Radiography

○SONG Fangzhou[1]、林田 洋寿[2]、甲斐 哲也[3]、篠原 武尚[3]、薮塚 武史[1]、八尾 健[4]、高井 茂臣[1] （1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科、2. 総合科学研究機構、3. 日本原子力研究開発機構、4. 京都大学）

16:00 ～ 16:15

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション4（一般講演4）

座長:谷端 直人(名古屋工業大学)
16:15 ～ 17:15 E会場(S5) (E315)

[1E12] 新規フッ化物イオン伝導体 La-Sr-F-Sの合成と導電メカニズム解析

○橘 慎太朗[1]、井手 一人[2]、山崎 久嗣[2]、當寺ヶ盛 健志[2]、三木 秀教[2]、齊藤 高志[3]、神山 崇[3]、折笠 有基[1] （1. 立命館大学、2. トヨタ自動車、3. 高エネルギー加速器研究機構）

16:30 ～ 16:45

[1E13] ペロブスカイト型酸フッ化物を母材とした新規フッ化物イオン伝導体の開発

○眞田 喬徳[1]、本橋 宏大[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、内本 喜晴[2]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学、2. 京都大学）

16:45 ～ 17:00

[1E14] 固体電解質セルによるペロブスカイト関連構造酸化物の異種アニオン欠陥能動制御

○勝又 琢也[1]、木幡 壮真[1]、木村 勇太[1]、雨澤 浩史[1]、中村 崇司[1,2] （1. 東北大学、2. JSTさきがけ）

17:00 ～ 17:15

2021年9月9日(木)

E会場(S5)

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

【固体化学の新しい指針を探る】セッション5（一般講演5）

座長:松井 敏明(京都大学)
09:00 ～ 09:45 E会場(S5) (E315)

[2E01] 高分子固体電解質分子構造がイオン伝導に及ぼす影響

○大竹 祐衣[1]、横幕 裕司[1]、宮内 響[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大学大学院、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院）

©公益社団法人 電気化学会

09:00 ～ 09:15

[2E02] 自己燃焼反応を用いたYbを含む新規三元系窒化マンガンの合成と酸素還元反応触媒活性の評価

○堺 颯人[1]、三浦 章[1]、平井 慈人[2]、ロゼロナバロ ナタリーカロリーナ[1]、忠永 清治[1] （1. 北海道大学、2. 北見工業大学）

09:15 ～ 09:30

[2E03] 酸化グラフェンナノシート積層膜の混合導電性とガス透過特性

○北村 頌太[1]、児玉 大芽[1]、尊田 航介[1]、ソハイル アハマド[1]、猪股 雄介[1]、木田 徹也[1] （1. 熊本大学）

09:30 ～ 09:45

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション6（一般講演6）

座長:八代 圭司(東北大学)
09:45 ～ 10:30 E会場(S5) (E315)

[2E04] 過酷運転環境における固体酸化物形燃料電池の電気化学特性

○清水 律希[1]、藤永 智己[1]、小関 貴[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）

09:45 ～ 10:00

[2E05] ナノ構造制御したLSCF-GDC複合化電極を搭載した超高性能SOFCセル

○石山 智大[1]、バガリナオ カテリン[1]、島田 寛之[1]、岸本 治夫[1]、山地 克彦[1] （1. 産業技術総合研究所）

10:00 ～ 10:15

[2E06] Ag置換ペロブスカイト型Mn酸化物の固体酸化物燃料電池セル評価

○郷田 真平[1]、酒井 孝明[2]、大石 昌嗣[1] （1. 徳島大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

10:15 ～ 10:30

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション7（一般講演7）

座長:兵頭 潤次(九州大学)
10:45 ～ 11:30 E会場(S5) (E315)

[2E07] スパッタ法により作製した $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ 薄膜の中低温域における表面プロトン伝導性

○野竹 剛[1]、西岡 大貴[1]、小林 右京[1]、村澤 秀明[1]、志賀 大亮[2]、堀場 弘司[3]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] （1. 東理大、2. 東北大多元研、3. 高エネ研）

10:45 ～ 11:00

[2E08] 3次元骨格を持つ複合カチオンリン酸塩 $NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の合成とプロトン導電特性

○上田 直哉[1]、東本 慎也[1]、 中島 潤[1]、松田 泰明[1] （1. 大阪工業大学）

11:00 ～ 11:15

[2E09] 1次元トンネル型骨格を持つ複合カチオンリン酸塩 $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の合成及び熱安定性とプロトン導電特性

○中島 潤[1]、上田 直哉[1]、森 大輔[2]、東本 慎也[1]、松田 泰明[1] （1. 大阪工業大学、2. 三重大学）

11:15 ～ 11:30

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション8（一般講演8）

座長:大石 昌嗣(徳島大学)
11:30 ～ 12:15 E会場(S5) (E315)

[2E10] 格子歪と酸素欠陥を持つ $BaCe_{1-x-y}Pr_yY_xO_{3-\delta}$ 薄膜の特異なイオン伝導性

○村澤 秀明[1]、野竹 剛[1]、志賀 大亮[2]、堀場 弘司[3]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] （1. 東理大、2. 東北大多元研、3. 高エネ研）

11:30 ～ 11:45

[2E11] 水和実験データおよび物理化学的知見を組み込んだ機械学習モデル構築による新規プロトン伝導性酸化物の加速的開発

○兵頭 潤次[1]、辻川 浩太[1]、志賀 元紀[2,3]、奥山 勇治[4]、山崎 仁丈[1] （1. 九州大学、2. 岐阜大学、3. 理化学研究所、4. 宮崎大学）

11:45 ～ 12:00

[2E12] Fe-バリウムジルコネート触媒におけるアンモニア合成の電気化学的促進

○菊地 隆司[1]、袁 瑤[1]、多田 昌平[2] （1. 東京大学、2. 茨城大学）

12:00 ～ 12:15

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション9（一般講演9）

座長:橋本 拓也(日本大学)
13:30 ～ 14:30 E会場(S5) (E315)

[2E13] 新酸化物イオン伝導体 $Ba_7Nb_{4-x}W_xMoO_{20+x/2}$ の結晶構造と高い酸化物イオン伝導度

○鈴木 雄貴、藤井 孝太郎、村上 泰斗、八島 正知 （東京工業大学）

13:30 ～ 13:45

[2E14] $PbWO_4$-$LaNbO_4$系シーライト型固溶体の合成と $(Pb,La)(W_{0.5}Nb_{0.5})O_4$ の電気化学的性質

○佐々 裕成[1]、薮塚 武史[1]、八尾　健[1,2]、高井 茂臣[1] （1. 京都大学、2. 香川高等専門学校）

13:45 ～ 14:00

[2E15] 新規酸素イオン伝導体 $Ba_3MoNbO_{8.5}$ への添加物効果

○石原 達己[1]、本田 時法[1]、ソン ジュンテ[1]、高垣 敦[1] （1.

©公益社団法人 電気化学会

九州大学）

14:00 ～ 14:15

[2E16] CeO_2-ZrO_2固溶体の酸素吸放出特性に及ぼす Co, Fe置換の影響

○村上 和仁[1]、石井 暁大[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] （1. 東北大学）

14:15 ～ 14:30

2021年9月8日(水)

F会場(S6-1)

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1（一般講演1）

座長:是津 信行(信州大学)

08:30 ～ 09:30 F会場(S6-1) (E301)

[1F01] 電解液を用いたフッ化物シャトル型二次電池のモデル電極による反応機構解析

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

08:30 ～ 08:45

[1F02] アルカリ水溶液におけるマグネシウムドープ含水型水酸化ニッケルの充放電特性

○肖 銘祺[1]、池澤 篤憲[1]、荒井 創[1] （1. 東京工業大学）

08:45 ～ 09:00

[1F04] Cr(III)リン酸フッ化物の高電位正極特性

○川合 航右[1]、朝倉 大輔[2]、西村 真一[1,3]、山田 敦夫[1,3] （1. 東京大学、2. 産業技術総合研究所、3. 京都大学ESICB）

09:15 ～ 09:30

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション2（一般講演2）

座長:高井 茂臣(京都大学)

09:30 ～ 10:30 F会場(S6-1) (E301)

[1F05] O3型 $NaFe_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{0.3}O_2$の充放電特性に及ぼす表面酸硫化効果

○相澤 李沙[1]、ゆん ちゃーるす-ぶりん[1]、是津 信行[1] （1. 信州大学）

09:30 ～ 09:45

[1F06] Liイオン電池用バナジン酸塩ガラス正極活物質の充放電特性

○松迫 駿介[1]、森元 悠眞[1]、松尾 紗絵子[1]、今村 涼太[1]、櫻木 貴久[1]、春田 正和[1]、西田 哲明[1]、岡 伸人[1] （1. 近畿大学）

09:45 ～ 10:00

[1F07] リチウムイオン電池の混合正極におけるサイクル特性の解析

○小林 剛[1]、藤原 優衣[1]、大沼 敏治[1] （1. (一財)電力中央研究所）

10:00 ～ 10:15

[1F08] $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$添加による $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$正極特性の向上

○本崎 美夕[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

10:15 ～ 10:30

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション3（一般講演3）

座長:藪内 直明(横浜国立大学)

10:45 ～ 11:45 F会場(S6-1) (E301)

[1F09] 0.1Cで高電位領域までリチウム脱離した $Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$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）

10:45 ～ 11:00

[1F10] 酸化物系正極材料における格子酸素安定性と酸素脱離

○中村 崇司[1]、候 雪妍[1]、木村 勇太[1]、為則 雄祐[2]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学、2. JASRI）

11:00 ～ 11:15

[1F12] 量子ビーム実験と第一原理計算を併用した $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$の充放電過程における平均・局所・電子構造のレート依存

○嶋 航汰[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）

11:30 ～ 11:45

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション4（一般講演4）

座長:中村 崇司(東北大学)

13:30 ～ 14:15 F会場(S6-1) (E301)

[1F13] リチウムイオン蓄電池用高耐久性 Ru系高容量正極材料

○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）

13:30 ～ 13:45

[1F14] リチウム過剰系正極材料 Li_2MnO_3-$LiMeO_2$ (Me=Ni, Mn)の結晶二体分布関数 PDF解析

○和泉 匡哉[1]、尾原 幸治[2]、廣井 慧[2]、大石 昌嗣[1] （1. 徳島大学、2. 高輝度光科学研究センター（JASRI））

13:45 ～ 14:00

[1F15] Anatase型 TiO_2エピタキシャル膜正極を用いたLi脱挿入時の界面構造変化解析

○吉本 将隆[1]、平山 雅章[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1] （1. 東京工業大学）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション5（一般講演5）

座長:石田 直哉(東京理科大学)

14:15 ～ 15:00 F会場(S6-1) (E301)

[1F16] A Quantitative Study of The Resistance at The Interface of $LiCoO_2$ Electrode and [Li(G4)][TFSA] Ionic Liquid Electrolyte

○鄧 俊[1]、西尾 和記[1]、渡邊 佑紀[1]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1]（1. 東京工業大学）

14:15 ～ 14:30

[1F17] バインダーフリー薄膜電極を用いた電池用活物質材料の精密電気化学計測

○米山 直希[1]、細矢 佳、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1]（1. 大阪大学）

14:30 ～ 14:45

[1F18] 単粒子電気化学測定を用いた正極活物質/電解液界面への添加剤のその場導入の評価

○高井 香沙音[1]、高橋 圭太朗[1]、宮内 響[1]、西川 慶[2]、中村 龍哉[3]、関 志朗[1]（1. 工学院大学、2. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構、3. 兵庫県立大学）

14:45 ～ 15:00

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション6（一般講演6）

座長:四反田 功(東京理科大学)

15:15 ～ 16:15 F会場(S6-1) (E301)

[1F19] 単粒子電気化学測定の各種正極材料への展開と塗布型正極との相関検討

○澤橋 保[1]、中村 龍也[2]、西川 慶[3]、小林 剛[4]、平岡 紘次[1]、関 志朗[1]（1. 工学院大学大学院、2. 兵庫県立大学、3. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、4. 電力中央研究所）

15:15 ～ 15:30

[1F20] パルス印加単粒子測定を用いた三元系正極活物質の電気化学特性評価

○蔦 舞[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1]（1. 東京都立大学）

15:30 ～ 15:45

[1F21] $LiMn_2O_4$正極の活物質粒径推定を目指したインピーダンス測定・解析

○藤原 優衣[1]、小林 剛[1]（1. 一般財団法人　電力中央研究所）

15:45 ～ 16:00

[1F22] 三元系正極多孔質電極内の直流イオン伝導性評価

○小澤 祥太[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1]（1. 東京都立大学）

16:00 ～ 16:15

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション7（一般講演7）

座長:小林 剛((一財)電力中央研究所)

16:15 ～ 17:15 F会場(S6-1) (E301)

[1F23] 円筒型リチウムイオン電池の昇温時の発熱反応の非破壊解析

○齋藤 喜康[1]、岡田 賢[1]、倉谷 健太郎[1]、鹿野 昌弘[1]、小林 弘典[1]、廣岡 誠之[2]、川治 純[2]、奥村 壮文[2]（1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 株式会社日立製作所）

16:15 ～ 16:30

[1F24] 劣化した Ni系18650型リチウムイオン二次電池における充放電中の吸発熱挙動

○上村 直也[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1]（1. 長岡技術科学大学）

16:30 ～ 16:45

[1F25] 円筒型市販リチウムイオン電池充放電および保存時の劣化解析

○加藤 尚[1]（1. 東北電力株式会社）

16:45 ～ 17:00

[1F26] 低温で容量低下した18650型リチウムイオン二次電池の微分容量曲線解析

○李 碩[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1]（1. 長岡技術科学大学）

17:00 ～ 17:15

2021年9月9日(木)

F会場(S6-1)

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション8（一般講演8）

座長:市坪 哲(東北大学)

08:30 ～ 09:30 F会場(S6-1) (E301)

[2F01] 機能の異なる二種のシリサイドを含有するケイ素系電極のリチウム二次電池負極特性

○岡阪 拓親[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）

08:30 ～ 08:45

[2F02] 第三元素の添加が SiO_x電極の Li吸蔵ー放出特性に与える影響

○入江 航[1,3]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、廣野 友紀[2,4]、澤田 俊之[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. 山陽特殊製鋼）

08:45 ～ 09:00

[2F03] 多層 CNTを導電性バインダーに用いる SiO_x@C電極の充放電サイクル特性に及ぼす単層 CNT添加効果

©公益社団法人 電気化学会

○河辺 奈津実[1]、手嶋 勝弥[1]、是津 信行[1] （1. 信州大学）

09:00 ～ 09:15

[2F04] 負極の高容量化を目指したSiの適用技術の開発

○角田 宇蘭[1]、潮田 祐丞[1]、町田 和輝[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）

09:15 ～ 09:30

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション9（一般講演9）

座長:池澤 篤憲(東京工業大学)

09:30 ～ 10:30 F会場(S6-1) (E301)

[2F05] 難黒鉛化性炭素負極へのアルカリ金属イオン吸蔵脱離挙動の速度論的解析(2)

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

09:30 ～ 09:45

[2F06] リチウム合金化に伴う体積歪形成の回避

○李 弘毅[1]、山口 滝太郎[2]、松本 慎吾[2]、星河 浩介[2]、熊谷 俊昭[2]、岡本 範彦[1]、市坪 哲[1] （1. 東北大学、2. 住友化学株式会社）

09:45 ～ 10:00

[2F07] リチウム蓄電池用集電体一体型アルミ箔負極の開発

○西村 匠平[1]、李 弘毅[1]、山口 滝太郎[2]、松本 慎吾[2]、星河 浩介[2]、熊谷 俊昭[2]、岡本 範彦[1]、市坪 哲[1] （1. 東北大学、2. 住友化学株式会社）

10:00 ～ 10:15

[2F08] Fe_2O_3と Sbからなるコンポジット電極の電気化学的ナトリウム吸蔵ー放出特性

○岩間 詠志[1,3]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、黒川 晴己[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. 戸田工業）

10:15 ～ 10:30

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション10（一般講演10）

座長:津田 哲哉(大阪大学)

10:45 ～ 11:45 F会場(S6-1) (E301)

[2F09] 水系リチウムイオン電池用高容量モリブデン酸化物系負極材料

○佐藤 良彦[1]、藪内 直明[1] （1. 横浜国立大学）

10:45 ～ 11:00

[2F10] 硫酸水溶液における MoO_3の電気化学特性

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

11:00 ～ 11:15

[2F11] Mg蓄電池用負極材料の作製と各種特性評価

○附田 之欣[1]、中川 拓朗[1]、森脇 誠也[1]、木倉 健成[1]、櫻栄里玖[1]、栗原 英紀[2]、田畑 裕信[3]、鈴木 真由美[4]、會田 哲夫[1] （1. 富山大学、2. 埼玉県産業技術総合センター、3. 中越合金鋳工（株）、4. 富山県立大学）

11:15 ～ 11:30

[2F12] Mg二次電池スピネル型正極材料 $Mg_{1.33+y}(V_{1.67-x-y}Mn_x)O_4$の電池特性と量子ビームを用いた充放電後の平均・局所・電子構造解析

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

11:30 ～ 11:45

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション11（一般講演11）

座長:道見 康弘(鳥取大学)

13:30 ～ 14:30 F会場(S6-1) (E301)

[2F13] 表面修飾した $MgMn_2O_4$および$(Mg, Zn)Mn_2O_4$の正極特性と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造解析

○井村 智哉[1]、北村 尚斗[1]、石田 直哉[1]、石橋 千晶[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

13:30 ～ 13:45

[2F14] Mg二次電池正極材料 $Mg_xV_{3-x-y}Co_yO_4$の充放電過程における結晶・電子構造解析

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

13:45 ～ 14:00

[2F15] $Li_xMn_{0.50}Ni_{0.167}Co_{0.167}O_{2-\delta}$を用いた Mg二次電池の正極特性と Li脱離および Mg二次電池放充電過程における平均・局所・電子構造解析

○市村 一哉[1]、石田 直哉[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

14:00 ～ 14:15

[2F16] 硫黄の高電位反応を利用したアルミニウム金属二次電池の作製

○辻 優人[1]、上村 祐也、佐々木 淳也、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学）

14:15 ～ 14:30

2021年9月8日(水)

G会場(S6-2)

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1（一般講演1）

座長:佐野 光(国立研究開発法人産業技術総合研究所)

08:45 ～ 09:30 G会場(S6-2) (E201)

[1G01] **高伝導性と電気化学安定性を兼ね備えたCl置換Na_3SbS_4**

©公益社団法人 電気化学会

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

08:45 ～ 09:00

[1G02] Liquid-Phase Synthesis and Characterization of 100Li3PS4-50LiI-xLi4SiO4 Solid Electrolytes for Li-Ion Batteries

引間 和浩[1]、○Ho Jia Ler[1]、Indrawan Radian Febi[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

09:00 ～ 09:15

[1G03] 液相法による Li_3PS_4-LiCl系固体電解質の合成と評価

○柴 駿一郎[1]、大嶋 智[2]、カルパ マルセラ[2]、ロゼロナ ヴァロ ナタリーカロリーナ[2]、三浦 章[2]、忠永 清治[2]、寺井 恒太[3]、宇都野 太[3]、樋口 弘幸[3] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院、3. 出光興産株式会社）

09:15 ～ 09:30

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション2（一般講演2）

座長:田港 聡(三重大学)

09:30 ～ 10:30 G会場(S6-2) (E201)

[1G04] Li_3BS_3ガラス電解質のメカノケミカル合成とイオン伝導度評価

○木村 拓哉[1]、井上 文音[1]、長尾 賢治[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

09:30 ～ 09:45

[1G05] Li-P-S-Iガラスセラミック電解質のドライルーム模擬環境での劣化と真空加熱による回復

○佐野 光[1]、森野 裕介[1]、川本 浩二[1]、樋口 弘幸[2]、山本 徳行[2]、作田 敦[3]、林 晃敏[3] （1. 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、2. 出光興産株式会社、3. 大阪府立大学）

09:45 ～ 10:00

[1G06] 硫化物系全固体 LIBの保存劣化メカニズム解析

○安藤 慧佑[1]、松田 智行[1]、三輪 託也[2]、川合 光幹[2]、今村 大地[1] （1. 一般財団法人日本自動車研究所、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）

10:00 ～ 10:15

[1G07] 硫化物固体電解質/正極界面における電荷移動抵抗の温度依存性

○森野 裕介[1] （1. 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））

10:15 ～ 10:30

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション3（一般講演3）

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)

10:45 ～ 11:45 G会場(S6-2) (E201)

[1G08] リチウム過剰系正極材料を用いた全固体電池特性

○野元 邦治[1]、長谷川 洋平[1]、清水 啓佑[1]、山田 悠人[1]、鈴木 耕太[1]、池松 正樹[1]、菅野 了次[1]、影浦 淳一[2]、村上 力[2]、高柳 良基[3]、宮川 絢太郎[3]、齊藤 貴也[3]、西山 浩司[3] （1. 東京工業大学、2. 住友化学株式会社、3. ソフトバンク株式会社）

10:45 ～ 11:00

[1G09] X線コンピューター断層撮影法による、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$複合電極を用いた全固体電池の圧力依存性解析

○作花 勇也[1]、宇野 拓真[1]、山重 寿夫[2]、折笠 有基[1] （1. 立命館大学、2. トヨタ自動車）

11:00 ～ 11:15

[1G10] 全固体電池の反応断面における Operandoラマン分析技術の開発

○小野 貴亮[1]、平岡 紘次[1]、宮内 響[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学大学院）

11:15 ～ 11:30

[1G11] FIB-TOF-SIMSによる LFPカソード分析

○川杉 昂大[1]、五明 直樹[2]、He Linchun[3]、森田 真人[2]、坂本 哲夫[1,2] （1. 工学院大学工学研究科電気・電子工学専攻、2. 工学院大学先進工学部応用物理学科、3. シンガポール国際大学機械工学専攻）

11:30 ～ 11:45

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション4（特別講演1）

座長:今西 誠之(三重大学)

11:45 ～ 12:15 G会場(S6-2) (E201)

[1G12] 全固体電池の高性能化に向けた電極ー固体電解質界面の課題

○入山 恭寿[1]、本山 宗主[1] （1. 名古屋大学）

11:45 ～ 12:15

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション5（一般講演4）

座長:三浦 章(北海道大学)

13:30 ～ 14:15 G会場(S6-2) (E201)

[1G13] 単結晶 Aサイト欠陥ペロブスカイト型 $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$の電荷蓄積特性

○鈴木 雄介[1]、田中 優実[1] （1. 東京理科大学）

13:30 ～ 13:45

[1G14] Aサイト欠陥ペロブスカイト型 $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$の Liイオン拡散に関する第一原理計算による検討

○綱嶋 瑞希[1]、笠松 秀輔[2]、田中 優実[1] （1. 東京理科大

©公益社団法人 電気化学会

学、2. 山形大学）

13:45 ～ 14:00

[1G15] Li-Nb-P-O系薄膜電解質の作製とその Liイオン挙動

○田村 元[1]、山本 貴之[1]、石垣 範和[1]、本山 宗主[1]、入山 恭寿[1]（1. 名古屋大学）

14:00 ～ 14:15

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション6（一般講演5）

座長:折笠 有基(立命館大学)

14:15 ～ 15:00 G会場(S6-2) (E201)

[1G16] スクリーン印刷を用いて作製した全固体リチウムイオン二次電池の電気化学インピーダンス法による正極への固体電解質添加量の検討

○亀井 ありさ[1]、北村 尚斗[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]（1. 東京理科大学大学院）

14:15 ～ 14:30

[1G17] NASICON型固体電解質 LYZPと $LiFePO_4$の一括共焼成

○佐藤 研斗[1]、森 大輔[1]、大森 健太[1]、田港 聡[1]、今西 誠之[1]（1. 三重大学大学院）

14:30 ～ 14:45

[1G18] エアロゾルデポジション法を用いた固体電解質 $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$上への $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2/Li_3BO_3$複合正極の形成と評価

○小林 真佑子[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1]（1. 東京都立大学）

14:45 ～ 15:00

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション7（一般講演6）

座長:本山 宗主(名古屋大学)

15:15 ～ 16:15 G会場(S6-2) (E201)

[1G19] 正極/固体電解質界面の抵抗低減へ向けた不燃性電解液の添加効果の検証

○澤田 和尭[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1]（1. 東京都立大学）

15:15 ～ 15:30

[1G20] 高イオン伝導性高分子/ガラスセラミックス複相電解質の探索

○金井 大和[1]、大竹 結衣[1]、平岡 鉱次[1]、関 志朗[1]（1. 工学院大学大学院）

15:30 ～ 15:45

[1G21] TiO_2負極と酸化物系電解質を用いた全固体リチウム電池の構築

○伊﨑 真一郎[1,3]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、奈須 滉[4]、作田 敦[4]、林 晃敏[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. 阪府大院工）

15:45 ～ 16:00

[1G22] 固体電解質 | 金属リチウム負極界面のインピーダンス解析と短絡発生機構の検討

○山田 博俊[1]、南 浩成[2]、泉 浩章[2]（1. 長崎大学、2. スズキ株式会社）

16:00 ～ 16:15

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション8（一般講演7）

座長:山田 博俊(長崎大学)

16:15 ～ 17:15 G会場(S6-2) (E201)

[1G23] ガーネット型リチウムイオン導電体 LLZ-Ga粒界への塩化リチウムの導入による短絡抑制効果の検討

○勝 涼太[1]、森 大輔[1]、赤谷 輝幸[1]、田港 聡[1]、今西 誠之[1]（1. 三重大学）

16:15 ～ 16:30

[1G24] Cu集電体/LiPON界面における Liの核生成に及ぼす温度の影響

○本山 宗主[1]、廣田 正陽[1]、石垣 範和[1]、山本 貴之[1]、入山 恭寿[1]（1. 名古屋大学）

16:30 ～ 16:45

[1G25] SiC上グラフェン/LiPON界面における Li^+挿入脱離反応

○山本 智士[1]、榊原 涼太郎[1]、石垣 範和[1]、本山 宗主[1]、乗松 航[1]、入山 恭寿[1]（1. 名古屋大学）

16:45 ～ 17:00

[1G26] X線コンピューター断層撮影を用いた銀イオンガラス固体電解質におけるデンドライトの成長機構観察

○櫻井 祐輔[1]、作花 勇也[1]、神鳥 浩司[1]、折笠 有基[1]（1. 立命館大学）

17:00 ～ 17:15

S6-2会場 | 基調講演

基調講演

17:30 ～ 18:15 G会場(S6-2) (E201)

[1G27] リチウムを取り巻く環境と当社の役割

○片山 昌治[1]（1. 豊田通商株式会社）

17:30 ～ 18:15

S6-2会場 | 懇親会

懇親会

18:30 ～ 20:00 G会場(S6-2) (E201)

[SG1] 懇親会

18:30 ～ 20:00

©公益社団法人 電気化学会

2021年9月9日(木)

G会場(S6-2)

S6-2会場 | S 6．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8）

座長:藤井 健太(山口大学)

08:30 ～ 09:30 G会場(S6-2) (E201)

[2G01] 機能性電解液：分枝鎖状エステルを添加剤に用いた高安全性電解液の設計

Functional Electrolytes: High-safety Electrolyte Design using Branched Chain-ester as an Additive

○田添 大地[1]、トドロフ ヤンコ[2]、安部 浩司[1,2]（1. 山口大学大学院、2. 大学研究推進機構）

08:30 ～ 08:45

[2G02] スルホラン系溶媒和 $LiBF_4$溶融塩中の Li^+ 溶存構造とイオン伝導機構

○弓削 眞子[1]、荒井 奈々[1]、佐久間 有紀[1]、都築 誠二[2]、上野 和英[2]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[2]、渡辺 日香里[3]、韓 智海[1]、梅林 泰宏[1]（1. 新潟大学、2. 横浜国立大学、3. 東京理科大学）

08:45 ～ 09:00

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション10（一般講演9）

座長:上野 和英(横浜国立大学)

09:30 ～ 10:30 G会場(S6-2) (E201)

[2G06] エチレンカーボネート/$LiN(SO_2F)_2$超濃厚電解液の特異的物性

○古居 玲大[1]、宮内 響[1]、高橋 圭太朗[1]、早水 紀久子[1]、関 志朗[1]（1. 工学院大学）

09:45 ～ 10:00

[2G07] Hybrid organic-aqueous electrolyte to enhance the electrochemical properties for dual-ion battery

○楊 登堯[1]、Li Huan[1]、Song Juntae[1]、Watanabe Motonari[1]、Takagaki Atsushi[1]、Ishihara Tatsumi[1]（1. 九州大学）

10:00 ～ 10:15

[2G08] 濃厚水系 Naイオン電解液へのエチレングリコール添加効果

○牛島 洸太郎[1]、坂本 遼[1]、中本 康介[1]、伊藤 正人[1]、岡田 重人[1]（1. 九州大学）

10:15 ～ 10:30

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション11（一般講演10）

座長:前吉 雄太(国立研究開発法人産業技術総合研究所)

10:45 ～ 11:45 G会場(S6-2) (E201)

[2G09] LCST型相転移挙動を示すイオン液体/無機塩水溶液系を利用した混合エントロピー電池の検討

○小杉 洋平[1]、吉田 卓寛[1]、大野 弘幸[1]、中村 暢文[1]（1. 東京農工大学）

10:45 ～ 11:00

[2G10] 次世代リチウム-硫黄二次電池の高性能化に向けた硫黄変性ポリアクリロニトリル「SPAN」の開発

○撹上 健二[1]、矢野 亨[1]（1. 株式会社ADEKA）

11:00 ～ 11:15

[2G11] マイクロ波を用いた Li−−$_2$Sの短時間・低コスト合成とクレイ型リチウム硫黄電池への適用

○小村 芳秋[1]、及川 尚人[1]、南 進一[1]、横溝 昌輝[1]、松前 義治[1]、樋口 昌史[1]（1. 東海大学）

11:15 ～ 11:30

[2G12] Liドープ型 $Li_4Ti_5O_{12}$負極を用いた Li-S電池の探索およびLiドープ方法の影響

○町田 和輝[1]、潮田 祐丞[1]、角田 宇蘭[1]、宮内 響[1]、関 志朗[1]（1. 工学院大学大学院 ）

11:30 ～ 11:45

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション12（特別講演3）

座長:山田 淳夫(東京大学)

11:45 ～ 12:15 G会場(S6-2) (E201)

[2G13] アルカリ金属塩溶媒和物のホッピング伝導機構と電池応用の可能性

○獨古 薫[1]（1. 横浜国立大学）

11:45 ～ 12:15

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション13（一般講演11）

座長:吉井 一記(国立研究開発法人 産業技術総合研究所 関西センター)

13:30 ～ 14:00 G会場(S6-2) (E201)

[2G14] *In-situ* EIS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レート特性に関する研究

○杉浦 雄俊[1]、渡辺 日香里[1]、関 志朗[2]、四反田 功[1]、梅林 泰宏[3]、板垣 昌幸[1]（1. 東京理科大学大学院、2. 工学院大学大学院、3. 新潟大学大学院）

13:30 ～ 13:45

[2G15] 正極不溶型リチウムー硫黄電池の正極活物質の反応経路　ー溶媒依存性ー

○川名 結衣[1]、荒井 奈々[1]、渡辺 日香里[2]、韓 智海[1]、西川 慶[3]、関 志朗[4]、都築 誠二[5]、上野 和英[5]、獨古 薫[5]、渡邉 正義[5]、梅林 泰宏[1]（1. 新潟大学、2. 東京理科大学、3.

©公益社団法人 電気化学会

物質・材料研究機構、4. 工学院大学、5. 横浜国立大学）

13:45 ～ 14:00

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション14（一般講演12）

座長:獨古 薫(横浜国立大学)

14:00 ～ 14:45 G会場(S6-2) (E201)

[2G16] Li塩高濃度電解液による Li電池用高容量正極材料 VS_4のサイクル特性向上

○前吉 雄太[1]、吉井 一記[1]、鹿野 昌弘[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）

14:00 ～ 14:15

[2G17] スルホラン系高分子ゲル電解質のイオン伝導およびLi/電解質界面特性

○宮内 響[1]、高橋 圭太朗[1]、関 志朗[1]（1. 工学院大学）

14:15 ～ 14:30

[2G18] スルホラン/PEO系 Na伝導性高分子固体電解質のアニオン種の影響の電気化学的評価

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

14:30 ～ 14:45

2021年9月8日(水)

H会場(S6-3)

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1（一般講演1）

座長:片山 祐(山口大学)

08:45 ～ 09:30 H会場(S6-3) (N302)

[1H01] Enhanced Performance and Durability of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Using Polymer-coated Acetylene Black as an Electrocatalyst

○呉 丹[1]、Jayawickrama Samindi Madhubha [1,2]、田中 直樹[1,2]、藤ヶ谷 剛彦[1,2,3]（1. 九州大学院工学、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、3. 九大CMS）

08:45 ～ 09:00

[1H02] PEFCカソード用4,5族遷移金属酸化物触媒の異元素添加による高活性化の検討

○渡辺 啓太[1]、松澤 幸一[2]、竹内 悠[1]、池上 芳[3]、大城 善郎[4]、永井 崇昭[3]、門田 隆二[3]、石原 顕光[3]（1. 横浜国立大学大学院　理工学府、2. 横浜国立大学　工学研究院、3. 横浜国立大学　先端科学高等研究院、4. 熊本県産業技術センター）

09:00 ～ 09:15

[1H03] 有機錯体を出発原料とした窒素・炭素含有酸化チタン触媒の酸素還元活性

○竹内 悠[1]、松澤 幸一[2]、永井 崇昭[3]、池上 芳[3]、黒田 義之[2,3]、門田 隆二[3]、石原 顕光[3]（1. 横浜国立大学大学院　理工学府、2. 横浜国立大学大学院　工学研究院、3. 横浜国立大学　先端科学高等研究院）

09:15 ～ 09:30

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション2（一般講演2）

座長:石原 顕光(横浜国立大学)

09:30 ～ 10:30 H会場(S6-3) (N302)

[1H04] 積層2Dナノ空間を反応場とした Pt単原子の電気化学的析出

○小野 隆太郎[1]、森永 明日香[1]、堤 宏守[1]、片山 祐[1]（1. 山口大院創）

09:30 ～ 09:45

[1H05] リン酸/イオン液体混合電解質中における窒素ドープグラフェン触媒の酸素還元活性および耐久性の評価

○田中 千裕[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1]（1. 東京都立大学）

09:45 ～ 10:00

[1H06] 水酸化物イオン伝導性イオン液体中における窒素ドープグラフェンの酸素還元活性評価

○若林 稜真[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1]（1. 東京都立大学）

10:00 ～ 10:15

[1H07] 中温無加湿燃料電池の高性能化に向けた酸化チタン添加 PBIコンポジット電解質膜の作製と評価

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

10:15 ～ 10:30

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション3（一般講演3）

座長:石原 達己(九州大学)

10:45 ～ 11:45 H会場(S6-3) (N302)

[1H08] 液相酸化処理したカーボンブラックの熱処理法による窒素ドープとその酸素還元活性評価

○立花 直樹[1]、染川 正一[1]（1. 東京都立産業技術研究センター）

10:45 ～ 11:00

[1H09] The Optimization of Chemically Drilled Defective Carbon Nanotube for Oxygen Reduction Reaction (ORR)

○Zhang Lijie[1]、Huang Tianqi[1]、脇 慶子[1]（1. 東京工業大学）

11:00 ～ 11:15

[1H10] 電気化学質量分析を用いた二機能性空気極における炭素腐食反応の解析

©公益社団法人 電気化学会

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

11:15 ～ 11:30

[1H11] 塩基性 OER環境下で消耗しないナノ構造炭素材料の耐食機構

○佐藤 優樹[1]、コワルスキ ダミアン[1,2]、北野 翔[1]、青木 芳尚[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学、2. ワルシャワ大学）

11:30 ～ 11:45

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション4（一般講演4）

座長:棟方 裕一(東京都立大学)
13:30 ～ 14:15 H会場(S6-3) (N302)

[1H12] MnO_2ナノシート/カーボンブラック複合触媒の調製と Li-空気電池用空気極触媒への適用

佐川 俊輔[1]、川染 南[1]、三上 拳斗[2]、○堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学、2. 東京農工大学）

13:30 ～ 13:45

[1H13] Effect of Al fiber dispersion in MnO_2 based air electrodes on the reversibility of Li-air batteries

○Lee Hae Seok[1]、Song Jun Tae[1]、高垣 敦[1]、石原 達己[1] （1. 九州大学）

13:45 ～ 14:00

[1H14] 鉄系めっき電極の金属空気電池の空気極としての展開応用

○瀧澤 玲雄[1]、吉原 佐知雄[1]、石川 祥久[2]、元井 健一郎[2]、及川 哲史[2] （1. 宇都宮大院、2. 日本プレーテック）

14:00 ～ 14:15

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション5（一般講演5）

座長:齋藤 守弘(成蹊大学)
14:15 ～ 15:00 H会場(S6-3) (N302)

[1H15] 金属空気二次電池用のコバルト添加バナジン酸塩ガラス二元機能空気極触媒の開発 Development of bifunctional air-electrode catalyst using Co-containing vanadate glass for rechargeable metal-air batter

○松尾 紗絵子[1]、櫻木 貴久[1]、今村 涼太[1]、松迫 駿介[1]、中原 日向[1]、湯浅 雅賀[1]、西田 哲明[2]、岡 伸人[1] （1. 近畿大学、2. 環境材料研究所）

14:15 ～ 14:30

[1H16] 亜鉛-空気二次電池の空気極のための噴霧熱分解法による $NiCo_2O_4$マイクロカプセルの合成

○キム ソン[1]、猪石 佑以子[1]、Song Jun Tae[1]、高垣 敦[1]、石原 達己[1] （1. 九州大学）

14:30 ～ 14:45

[1H17] リチウム酸素電池のカソード極における溶媒安定性： その場赤外反射吸収分光測定による検討

○永井 隆太[1]、神成 幸輝[2]、葛 愛民[2]、井上 賢一[2]、叶 深[2,3] （1. 東北大理、2. 東北大院理、3. 京大ESICB）

14:45 ～ 15:00

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション6（一般講演6）

座長:青木 芳尚(北海道大学)
15:15 ～ 16:15 H会場(S6-3) (N302)

[1H18] ペロブスカイト構造を有する酸素発生触媒における活性変化挙動解析

○井上 雄太[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. 京都大学大学院）

15:15 ～ 15:30

[1H19] アルカリ水溶液中における Sr-Fe系層状ペロブスカイト型酸化物の充放電挙動解析（2）

○田代 駿介[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、近藤 靖幸[1]、横山 悠子[2]、安部 武志[1] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学産官学連携本部）

15:30 ～ 15:45

[1H20] Srドープによる La-Co-Mn複合酸化物のスピン制御と酸素還元および生成活性の評価

○難波 大[1]、朝倉 博行[1,3]、細川 三郎[2,3]、寺村 謙太郎[1,3]、田中 庸裕[1,3] （1. 京都大学、2. 京都工繊大、3. 京大触媒電池）

15:45 ～ 16:00

[1H21] Alドープによる $LaNiO_3$の構造安定化と酸素還元反応活性への影響

○廣瀬 駿[1]、朝倉 博行[1,2]、細川 三郎[2,3]、寺村 謙太郎[1,2]、田中 庸裕[1,2] （1. 京都大、2. 京大触媒電池、3. 京都工繊大）

16:00 ～ 16:15

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション7（一般講演7）

座長:宮原 雄人(京都大学)
16:15 ～ 17:15 H会場(S6-3) (N302)

[1H22] 過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発 I

○杉本 海斗[1]、大平 郁弥[1]、岡野 寛[1]、岩井 太一[2]、藪塚 武史[2]、高井 茂臣[2]、赤松 祐介[3]、細川 敏弘[3]、国仲 雅之[4]、三木 基実[4]、吉川 暹[2,4]、八尾 健[1,2,4] （1. 香川高等専門学校、2. 京都大学、3. (株)レクザム、4. (一社)イノベーションエネルギー ）

16:15 ～ 16:30

[1H23] 過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発 II

○大平 郁弥[1]、杉本 海斗[1]、岡野 寛[1]、岩井 太一[2]、藪塚 武史[2]、高井 茂臣[2]、赤松 祐介[3]、細川 敏弘[3]、国仲 雅之[4]、三木 基実[4]、吉川 暹[2,4]、八尾 健[1,2,4] （1. 香川高専、2.

©公益社団法人 電気化学会

京都大学、3. (株)レクザム、4. (一社)イノベーションエネルギー）

16:30 ～ 16:45

[1H24] 過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発III

○岡野 寛[1]、大平 郁弥[1]、杉本 海斗[1]、岩井 太一[2]、藪塚 武史[2]、高井 茂臣[2]、赤松 祐介[3]、細川 敏弘[3]、國中 雅之[4]、三木 基実[4]、吉川 暹[4,2]、八尾 健[4,2,1]（1. 香川高等専門学校、2. 京都大学、3. (株)レクザム、4. (一社)イノベーションエネルギー）

16:45 ～ 17:00

[1H25] 過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発IV

○岡野 寛[1]、大平 郁弥[1]、杉本 海斗[1]、岩井 太一[2]、藪塚 武史[2]、高井 茂臣[2]、赤松 祐介[3]、細川 敏弘[3]、國中 雅之[4]、三木 基実[4]、吉川 暹[4,2]、八尾 健[4,2,1]（1. 香川高等専門学校、2. 京都大学、3. (株)レクザム、4. (一社)イノベーションエネルギー）

17:00 ～ 17:15

I会場(S13/S8)

S13/S8会場 | S13. 電子材料及びナノ機能素子

【電子材料及びナノ機能素子】

セッション1（一般講演1）

座長:新宮原 正三(関西大学)
09:30 ～ 10:30 I会場(S13/S8) (E307)

[1I01] GaN中の大型複合欠陥に対する第一原理電子状態計算

○小田 将人[1]、宮崎 剛[2]（1. 和歌山大学、2. 物質・材料研究機構）

09:30 ～ 09:45

[1I02] ミスト CVD法によるヘマタイト薄膜の成長

○礒嶋 日和[1]、宇野 和行[1]（1. 和歌山大学）

09:45 ～ 10:00

[1I03] マンガンをドープしたシリコン窒化膜の電荷捕獲特性

○間嵜 玲央[1]、古性 圭亮[1]、小林 清輝[1]（1. 東海大学大学院工学研究科）

10:00 ～ 10:15

[1I04] パターン Ni触媒を用いた多層グラフェンの選択CVD成長

○蓮見 玲乃[1]、上野 和良[1]（1. 芝浦工業大学）

10:15 ～ 10:30

S13/S8会場 | S13. 電子材料及びナノ機能素子

セッション2（特別講演1）

座長:上野 和良(芝浦工業大学)
10:45 ～ 12:15 I会場(S13/S8) (E307)

[1I05] 層交換現象を利用した多層グラフェンの低温合成

○都甲 薫[1]（1. 筑波大学）

10:45 ～ 11:30

[1I06] ファンデルワールス複合原子層の作製と原子層自在配列による物性創発

○町田 友樹[1]（1. 東京大学生産技術研究所）

11:30 ～ 12:15

S13/S8会場 | S13. 電子材料及びナノ機能素子

セッション3（特別講演2）

座長:八重 真治(兵庫県立大学)
13:30 ～ 15:00 I会場(S13/S8) (E307)

[1I07] **極端紫外線リソグラフィー技術の現状と今後の展開**

○渡邊 健夫[1]、原田 哲男[1]、山川 進二[1]（1. 兵庫県立大学）

13:30 ～ 14:15

[1I08] 集積回路配線金属薄膜表面の防食層のエリプソメトリその場解析

○近藤 英一[1]（1. 山梨大学）

14:15 ～ 15:00

S13/S8会場 | S13. 電子材料及びナノ機能素子

セッション4（一般講演2）

座長:上野 和良(芝浦工業大学)
15:15 ～ 16:30 I会場(S13/S8) (E307)

[1I09] TSVを模した構造を有するマイクロ流体デバイスによる銅めっきボトムアップ堆積観察

秋田 貴誉[1]、関 大雅[1]、○早瀬 仁則[1]（1. 東京理科大学）

15:15 ～ 15:30

[1I10] プリント配線の形成に利用される無電解銅めっき膜中の水素の存在状態分析

○任田 光佑[1]、福室 直樹[1]、八重 真治[1]（1. 兵庫県立大学）

15:30 ～ 15:45

[1I11] 無電解めっきによる微細配線応用に向けた Ru膜の形成と評価

○齊田 亮太[1]、新宮原 正三[1]、伊藤 健[1]、清水 智弘[1]（1. 関西大学）

15:45 ～ 16:00

[1I12] 微細金属配線のエレクトロマイグレーションの評価

○中村 洋介[1]、畠中 林太郎[1]、中村 颯汰[1]、新宮原 正三[1]、清水 智弘[1]、伊藤 健[1]（1. 関西大学）

16:00 ～ 16:15

[1I13] 下地 Cu膜の作製方法による窒素ドープアモルファスカーボン膜の耐湿バリア性変化

○中島 駿[1]、上野 和良[1,2]（1. 芝浦工業大学大学院、2. グリーンエレクトロニクス国際研究センター）

16:15 ～ 16:30

2021年9月9日(木)

©公益社団法人 電気化学会

I会場(S13/S8)

S13/S8会場 | S 8．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3）

座長:土谷 博昭(大阪大学)
09:15 ～ 10:15 I会場(S13/S8) (E307)

[2I01] 電解エッチングとアノード酸化を用いた超撥油アルミニウムの作製

○安田 純之介[1]、鈴木 亮輔[1]、菊地 竜也[1]（1. 北海道大学）

09:15 ～ 09:30

[2I02] Wの陽極酸化における表面構造が細孔成長に与える影響

○増田 啄哉[1]、益田 秀樹[1]、柳下 崇[1]（1. 東京都立大学大学院）

09:30 ～ 09:45

[2I03] アルミニウム合金アノード酸化によるクラック形成と封孔処理の影響

○齋藤 向葵[1]、柳本 はるの[1]、河村 弥季[1]、鈴木 幸四郎[1]、兵野 篤[1]、千葉 誠[1]、高橋 英明[1]（1. 旭川工業高等専門学校）

09:45 ～ 10:00

[2I04] 自己修復性ダブルレイヤー形成によるアルミニウム合金の高耐食性化について

○古川 沙姫[1]、平澤 晃大[1]、冨岡 弓乃[1]、河村 弥季[1]、辻 湧貴[1]、兵野 篤[1]、千葉 誠[1]、高橋 英明[1]（1. 旭川工業高等専門学校）

10:00 ～ 10:15

S13/S8会場 | S 8．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（一般講演4）

座長:柳下 崇(東京都立大学)
10:45 ～ 12:00 I会場(S13/S8) (E307)

[2I05] Fe-Cr-Mo合金不働態皮膜の光電気化学応答解析

○金 成哲[1]、土谷 博昭[1]、藤本 慎司[1]（1. 大阪大学）

10:45 ～ 11:00

[2I06] チタン陽極酸化被膜上での光電気化学過渡応答の数値シミュレーション

○土谷 博昭[1]、金 成哲[1]、藤村 絵梨[1]、藤本 慎司[1]（1. 大阪大学）

11:00 ～ 11:15

[2I07] 液中電位分布計測技術を用いた炭素鋼の腐食機構のナノスケールその場解析

○山本 伸之介[1]、平田 海斗[1]、水島 大地[1]、福間 剛士[1]（1. 金沢大学）

11:15 ～ 11:30

[2I08] 液絡付参照電極を有するステッカーデバイスの開発及び腐食モニタリングへの応用

○宮崎 開士[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]（1. 東京理科大学大学院）

11:30 ～ 11:45

[2I09] 模擬大気腐食環境下にある鉄表面の偏光カメラを用いたその場観察

○大清水 海[1]、庄司 淳[2,3]、北川 裕一[2,3]、長谷川 靖哉[2,3]、伏見 公志[3]（1. 北海道大学大学院　総合化学院、2. WPI-ICReDD、3. 北海道大学大学院　工学研究院）

11:45 ～ 12:00

S13/S8会場 | S 8．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（特別講演3）

座長:安住 和久(北海道大学)
13:30 ～ 14:30 I会場(S13/S8) (E307)

[2I10] 複合電析および泳動電着を用いた複合材料膜の作成と機能

○佐伯 功[1]（1. 室蘭工業大学）

13:30 ～ 14:30

S13/S8会場 | S 8．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5）

座長:大井 梓(東京工業大学)
14:30 ～ 15:00 I会場(S13/S8) (E307)

[2I11] 酸素発生用 Co-Ni-Zn合金電極の活性に及ぼすめっき浴組成の影響

○髙橋 脩[1]、佐藤 寛之[1]、大坪 完爾[1]、髙橋 秀輝[1]、橋本 功二[1]、加藤 善大[1]（1. 東北工業大学）

14:30 ～ 14:45

[2I12] グライム系電解液中の溶媒和アルミニウムイオンの構造とクロロ錯体生成反応

○韓 智海[1]、永島 結[1]、川名 結衣[1]、弓削 眞子[1]、藤井 健太[2]、北田 敦[3]、邑瀬 邦明[3]、梅林 泰宏[1]（1. 新潟大学、2. 山口大学、3. 京都大学）

14:45 ～ 15:00

S13/S8会場 | S 8．社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション9（一般講演6）

座長:伏見 公志(北海道大学)
15:15 ～ 16:30 I会場(S13/S8) (E307)

[2I13] 電位サイクル下における Pt- Co合金の溶解挙動に及ぼす塩化物イオンの影響

○西 健介[1]、大井 梓[1]、多田 英司[1]（1. 東京工業大学）

15:15 ～ 15:30

[2I14] 金属カチオンによる乾湿繰り返し環境における鋼の水素透過挙動変

○坂入 正敏[1]、富樫 侑介[1]、韓 小楽[1]（1. 北海道大学）

15:30 ～ 15:45

[2I15] 酸素発生陽極を用いたイオン交換膜法の長時間操業に

©公益社団法人 電気化学会

よる採かん能および陰極電位の検討

○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）

15:45 ～ 16:00

[2I16] 自己修復性電着塗装による防食性とこの寒冷地利用に向けた課題と改善

○髙田 りん[1]、河村 弥季[1]、平澤 晃大[1]、鈴木 幸四郎[1]、兵野 篤[1]、千葉 誠[1]、高橋 英明[1] （1. 旭川工業高等専門学校）

16:00 ～ 16:15

[2I17] 耐候性鋼で建立された北海道百年記念塔の腐食環境の通年調査

○安住 和久[1]、坂入 正敏[1]、伏見 公志[1]、佐藤 京[2]、三浦 正純[3]、三上 健[4] （1. 北海道大学、2. 土木研究所寒地土木研究所、3. 土木研究センター、4. 札幌インスペクション（株））

16:15 ～ 16:30

2021年9月8日(水)

J会場(S7-S11)

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション1（一般講演1）

座長:白石 壮志(群馬大学)
09:30 ～ 10:30 J会場(S7-S11) (E219)

[1J01] LFP正極およびイオン液体電解液を用いた新規ハイブリッドキャパシタの開発

○土井 紳太郎[1]、奥田 大輔[1]、計 賢[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

09:30 ～ 09:45

[1J02] 酸化ルテニウムナノシート－酸化マンガンナノシート複合電極のスーパーキャパシタ特性

○竹村 祐太[1]、齋藤 亮太[1]、アンガ ヘルマワン[1]、杉本 渉[1] （1. 信州大学）

09:45 ～ 10:00

[1J03] 1 nm未満のナノ空間におけるレドックス分子の特異的な可逆応答に対するミクロ空間の効果

○鈴木 啓介[1]、秀島 翔[2]、杉本 渉[1]、滝本 大裕[3] （1. 信州大学、2. 東京都市大学、3. 琉球大学）

10:00 ～ 10:15

[1J04] 溶液還元と光還元を用いた酸化グラフェンの酸素官能基制御と GOSCへの応用

○田中 貴章[1]、畠山 一翔[2]、鯉沼 陸央[2]、伊田 進太郎[2] （1. 熊本大学大学院自然科学教育部、2. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所）

10:15 ～ 10:30

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

セッション2（特別講演1）

座長:杉本 渉(信州大学)
10:45 ～ 11:30 J会場(S7-S11) (E219)

[1J05] TiO_2/MnO_2複合電極を用いた光電気化学キャパシタの構築

○薄井 洋行[1] （1. 鳥取大学）

10:45 ～ 11:30

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

セッション3（特別講演2）

座長:白石 壮志(群馬大学)
11:30 ～ 12:15 J会場(S7-S11) (E219)

[1J06] 色素増感太陽電池×リチウムイオンキャパシタを用いた折り畳みマウスの開発

○太田 謙一[1] （1. ビフレステック株式会社）

11:30 ～ 12:15

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

セッション4（一般講演2）

座長:石川 正司(関西大学)
13:30 ～ 14:15 J会場(S7-S11) (E219)

[1J07] 小角 X線散乱法による EDLC電極の細孔閉塞過程追跡

○畠山 義清[1]、中島 理貴[1]、花里 謙[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2] （1. 群馬大学、2. アイオン（株））

13:30 ～ 13:45

[1J08] シームレス活性炭電極を用いた熱起動型キャパシタの基礎特性

○飯塚 玲海[1]、畠山 義清[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2] （1. 群馬大学、2. アイオン）

13:45 ～ 14:00

[1J09] 単層カーボンナノチューブとの複合化による酸化黒鉛リチウムキャパシタの高性能化

○島袋 出[1]、畠山 義清[1]、白石 壮志[1] （1. 群馬大・院理工）

14:00 ～ 14:15

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

セッション5（特別講演3）

座長:白石 壮志(群馬大学)
14:15 ～ 15:00 J会場(S7-S11) (E219)

[1J10] リグニンを原料とする電気二重層キャパシタ用部材の開発

○浦木 康光[1] （1. 北海道大学 ）

14:15 ～ 15:00

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

セッション6（一般講演3）

©公益社団法人 電気化学会

座長:杉本 渉(信州大学)
15:15 ～ 16:00 J会場(S7-S11) (E219)

[1J11] ステンレス繊維シートを集電体として用いた電気二重層キャパシタの作製とその物性
○村松 大輔[1,2]、増永 圭祐[1]、馬郡 あおい[1]、塚田 学[1]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学大学院工学研究院、2. 株式会社巴川製紙所 iCasカンパニー開発本部）
15:15 ～ 15:30

[1J12] イオン液体含有ゲル電解質による電気二重層および電解質バルクにおけるイオン挙動への影響解析
○木本 悠亮[1]、奥田 大輔[1]、計 賢[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）
15:30 ～ 15:45

[1J13] HPC（ Hyper-coal）由来多孔質炭素の調製とEDLC電極への適用について
○豊田 昌宏[1]、大隈　翔太[1]、森保　裕喜 、濱口 眞基[2]、井上 井上[2]、菊池 直樹[2] （1. 大分大学、2. 神戸製鋼所）
15:45 ～ 16:00

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

セッション7（特別講演4）
座長:石川 正司(関西大学)
16:00 ～ 16:45 J会場(S7-S11) (E219)

[1J14] 脱酸素フッ素化剤を用いた炭素材料のフッ素化と電気二重層キャパシタへの応用
○松本 一彦[1]、山本 大樹[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学）
16:00 ～ 16:45

2021年9月9日(木)

J会場(S7-S11)

S7-S11会場 | S 11．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8（一般講演4）
座長:山田 裕久(奈良工業高等専門学校)
09:15 ～ 10:30 J会場(S7-S11) (E219)

[2J01] 塩素のオキソ酸による球殻状ナノカーボンの表面改質
○前森 果歩[1]、堀井 翔[1]、田畑 柊[1]、佐藤 逸夏[1,2]、古崎 睦[1]、宮越 昭彦[1]、小寺 史浩[1] （1. 旭川工業高等専門学校、2. 豊橋技術科学大学）
09:15 ～ 09:30

[2J02] グリセリン酸化を目的としたパラジウムめっき電極の電解活性化
○中村 祥吾[1]、野田 達夫[1] （1. 大阪府立大学工業高等専門学校）
09:30 ～ 09:45

[2J03] 干渉色アルミニウム作製における電解時間の影響
○那脇 健太[1]、岩本 京佳[1]、椎木 弘[2]、野田 達夫[1] （1. 大阪府立大学工業高等専門学校、2. 大阪府立大学）
09:45 ～ 10:00

[2J04] シラン系樹脂膜への水およびバイオフィルム模擬水溶液の濡れ挙動
堀井 雅也[1]、○平井 信充[1]、佐野 勝彦[1,2]、鈴木 彰[2]、澤田 善秋[2]、幸後 健[1]、小川 亜希子[1]、黒田 大介[1]、兼松 秀行[1] （1. 鈴鹿工業高等専門学校、2. 株式会社ディアンドディ）
10:00 ～ 10:15

[2J05] ガラス上バイオフィルムにおける TOC測定のばらつき発生要因の検討
○中根 十愛[1]、平井 信充[1] （1. 鈴鹿工業高等専門学校）
10:15 ～ 10:30

S7-S11会場 | S 11．明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション9（一般講演5）
座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)
10:45 ～ 11:45 J会場(S7-S11) (E219)

[2J06] アルカリ溶液中での Mo添加 Zr酸化物系薄膜の酸素発生反応
○野坂 敦史[1]、石原 顕光[2]、松澤 幸一[3] （1. 横浜国立大学大学院理工学府、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院、3. 横浜国立大学大学院工学研究院）
10:45 ～ 11:00

[2J07] 脱炭酸尿素法における Mg-Al LDHの合成とイオン伝導度評価
○宇賀 正紘[1]、山田 裕久[1]、前田 和樹[2]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 共栄社化学株式会社）
11:00 ～ 11:15

[2J08] 疎水性イオン液体を修飾した Pt/C触媒上での酸素還元反応の解析
○安藤 うた[1]、姚 宇[1]、山﨑 脩平[2]、舟迫 佑典[2]、綱島 克彦[2]、片倉 勝己[1]、山田 裕久[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）
11:15 ～ 11:30

[2J09] ホスホニウムイオン液体を電解質とした高電位正極の充放電挙動の解析
○栗原 悠花[1]、竹内 一輝[1]、下浦 大和[2]、山﨑 脩平[2]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[2]、山田 裕久[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）
11:30 ～ 11:45

S7-S11会場 | S 11．明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション10（一般講演6）
座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)
13:30 ～ 14:00 J会場(S7-S11) (E219)

[2J10] 化学あるいは環境化学関連の教育的催事に対する感染

©公益社団法人 電気化学会

症の影響と主催者・受講者側の最近の動向

○田村 健治[1] （1. 東京都公立大学法人　東京都立産業技術高等専門学校）

13:30 ～　13:45

[2J11] **新型コロナ流行に対応した教材の開発と高専の座学・実験実習において感染を防ぐ工夫(2)**

○城石 英伸[1] （1. 東京工業高等専門学校）

13:45 ～　14:00

S7-S11会場 | S11. 明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション11（一般講演7）

座長:野田 達夫(大阪府立大学工業高等専門学校)

14:00 ～ 15:00 J会場(S7-S11) (E219)

[2J12] ホスホニウムイオン液体を電解質としたリチウム二次電池負極特性評価

○竹内 一輝[1]、栗原 悠花[1]、下浦 大和[2]、山崎 脩平[2]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[2]、山田 裕久[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）

14:00 ～　14:15

[2J13] ホスホニウムイオン液体の物理化学的性質における極性基の影響および量子化学計算による考察

○山崎 脩平[1]、舟浴 佑典[1]、山田 裕久[2]、綱島 克彦[1] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校）

14:15 ～　14:30

[2J14] 不飽和型ホスホニウムカチオンをゲストとする準包接水和物の相平衡挙動と結晶構造の解析

○東 さくら[1]、綱島 克彦[1]、嶋田 仁[2]、菅原 武[2]、谷 篤史[3] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 大阪大学、3. 神戸大学）

14:30 ～　14:45

2021年9月8日(水)

K会場(S10)

S10会場 | S10. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション1（一般講演1）

座長:本林 健太(名古屋工業大学)

09:00 ～ 10:00 K会場(S10) (E214)

[1K01] 原子間力顕微鏡を用いたリチウム空気電池のカソード反応のその場観察

○古木名 俊希[1]、楊 智敏[1]、葛 愛民[1]、井上 賢一[1]、叶 深[1,2] （1. 東北大院理、2. 京大ESICB）

09:00 ～　09:15

[1K02] Interfacial Study on the Reaction Sites for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Aprotic Electrolyte Solutions

○徐 呈暘[1,2]、彭 寶緒[1]、神成 幸辉[1]、葛 愛民[1]、井上 賢一[1]、張 校剛[2]、叶 深[1] （1. 東北大學、2. 南京航空航天大學）

09:15 ～　09:30

[1K03] Interfacial Lithium ion Transfer Reactions in the Composite Electrodes of Black Phosphorus and Graphite

○鞠 宇航[1]、Nasara Ralph [1]、近藤 靖幸[1]、横山 悠子[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] （1. Graduate School of Engineering, Kyoto University）

09:30 ～　09:45

[1K04] **In Situ Electrochemical and Spectroscopic Investigations on the Formation of Solid-Electrolyte Interphase on Graphene Surface**

○王 少華[1,2,3]、葛 愛民[1]、井上 賢一[1]、王 立民[2,3]、叶 深 [1] （1. 東北大学、2. 中国科学院春用化学研究所、3. 中国科学技術大学）

09:45 ～　10:00

S10会場 | S10. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション2（一般講演2）

座長:井上 賢一(東北大学)

10:00 ～ 10:30 K会場(S10) (E214)

[1K05] アルカリ水溶液における酸素電極反応に与える電極微細構造の影響

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

10:00 ～　10:15

[1K06] 原子層堆積法による界面層の形成が水系リチウム二次電池用 $LiNiO_2$電極の電気化学特性に及ぼす影響

○李 昌熹[1]、横山 悠子[1]、近藤 靖幸[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] （1. 京大院工）

10:15 ～　10:30

S10会場 | S10. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション3（一般講演3）

座長:井上 賢一(東北大学)

10:45 ～ 11:15 K会場(S10) (E214)

[1K07] ベンゾキノン末端単分子膜修飾電極における Li脱挿入過程の*Operando* EC-SERSによる解析

○森野 裕介[1]、福井 賢一[1] （1. 大阪大学）

10:45 ～　11:00

[1K08] リチウム塩濃厚電解液中における電極界面構造の直接観測

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

11:00 ～　11:15

S10会場 | S10. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

©公益社団法人 電気化学会

セッション4（一般講演4）
座長:脇坂 暢(富山県立大学)
11:15 ～ 12:15 K会場(S10) (E214)

[1K09] ニトロベンゼンチオールの光及び電気化学反応過程の低振動表面増強ラマン観察
○近藤 利樹[1]、本林 健太[1]、池田 勝佳[1] （1. 名古屋工業大学）
11:15 ～ 11:30

[1K10] 高静水圧中の水素発生界面に見られる水分子動的構造の観測
○小山田 伸明[1]、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院）
11:30 ～ 11:45

[1K11] Ni^{2+}-Cu^{2+}共存ナノ空間での電気化学的アンモニア酸化反応のリアルタイム観察
○森永 明日香[1]、白井 敬介[1]、小野 隆太郎[1]、堤 宏守[1]、中山 雅晴[1]、片山 祐[1] （1. 山口大院創）
11:45 ～ 12:00

[1K12] 単結晶ダイヤモンド電極の表面酸化過程におけるATR-IR観測
○近藤 健心[1]、鴨志田 尚樹[2]、榮永 泰明[2]、星 永宏[1]、中村 将志[1] （1. 千葉大院工、2. 慶応義塾大院理工）
12:00 ～ 12:15

S10会場 | S10. 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（特別講演1）
座長:星 永宏(千葉大学)
13:30 ～ 14:15 K会場(S10) (E214)

[1K13] 金属酵素活性中心に倣った非白金系電極触媒の酸素還元能
○八木 一三[1] （1. 北海道大学）
13:30 ～ 14:15

S10会場 | S10. 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5）
座長:星 永宏(千葉大学)
14:15 ～ 14:30 K会場(S10) (E214)

[1K14] 白金単結晶電極表面における硫黄種の吸着脱離挙動と酸素還元活性
○諸岡 哲朗[1]、Devivaraprasad Ruttala[1]、Ganesan Elumalai[1]、白澤 徹郎[2]、近藤 敏啓[3]、増田 卓也[1] （1. 物質・材料研究機構、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、3. お茶の水女子大学）
14:15 ～ 14:30

S10会場 | S10. 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6）
座長:増田 卓也(物質・材料研究機構)
14:30 ～ 15:00 K会場(S10) (E214)

[1K15] プロトン性イオン液体で酸素還元反応が活性化されるPt単結晶電極の表面構造
○鈴木 琉斐[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）
14:30 ～ 14:45

[1K16] Pt_3Fe高指数面を用いた酸素還元反応の高活性化
○鈴木 あかね[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）
14:45 ～ 15:00

S10会場 | S10. 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7）
座長:増田 卓也(物質・材料研究機構)
15:15 ～ 15:45 K会場(S10) (E214)

[1K17] マイクロエマルションを用いた多環芳香族炭化水素の電解水素付加反応
○脇坂 暢[1]、長井 一世[1] （1. 富山県立大学）
15:15 ～ 15:30

[1K18] スルファミン酸ニッケル水溶液に関するエチレングリコール添加効果の軟X線吸収蛍光分析
○山口 明啓[1,3]、赤松 直哉[1,3]、三枝 峻也[1,3]、天野 壮[1]、内海 裕一[1]、加藤 優[2,3]、八木 一三[2,3]、石原 知子[3]、大浦 正樹[3] （1. 兵庫県立大学　高度産業科学技術研究所、2. 北海道大学大学院　地球環境科学研究院、3. 理化学研究所 放射光科学研究センター）
15:30 ～ 15:45

S10会場 | S10. 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8）
座長:岩瀬 和至(東北大学)
15:45 ～ 16:30 K会場(S10) (E214)

[1K19] CuSCN/スチルバゾリウム色素ナノ構造ハイブリッド薄膜の電気化学的自己組織化における色素導入機構
○津田 勇希[1]、中村 天彰[1]、上野 篤彦[1]、宇田 恭太[1]、山門 凌平[1]、岡田 修司[1]、スタッドラー フィリップ[2]、吉田 司[1] （1. 山形大学、2. リンツ大学）
15:45 ～ 16:00

[1K20] Cu_2O 電極を用いた CO_2 の電解還元
○嶺岸 耕[1]、小森 大輝[1]、江部 広治[1]、山口 信義[1]、杉山 正和[1] （1. 東京大学）
16:00 ～ 16:15

[1K21] 金属担持有機構造体による選択的な CO_2の高速電解還元
○加藤 慎太郎[1]、橋本 啄哉、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] （1. 大阪大学基礎工学研究科附属太陽エネルギー化

©公益社団法人 電気化学会

学研究センター）
16:15 ～ 16:30

S10会場 | S10. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション10（一般講演9）
座長:吉本 惣一郎(熊本大学)
16:30 ～ 17:15 K会場(S10) (E214)

[1K22] スズ原子で修飾した金属銅ナノ粒子触媒による選択CO_2電解還元
○神谷 和秀[1]、Wu Yuxin[1]、岩瀬 和至[1,2]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]（1. 大阪大学、2. 東北大学）
16:30 ～ 16:45

[1K23] 銅系層状複水酸化物からなる二酸化炭素還元電極触媒の開発
○平野 杜萌[1]、岩瀬 和至[1]、本間 格[1]（1. 東北大学大学院多元物質科学研究所）
16:45 ～ 17:00

[1K24] 異なる金属中心の形態を有するコバルト窒素ドープ炭素材料の合成と二酸化炭素還元活性
○岩瀬 和至[1]、神谷 和秀[2]、Herranz Juan[3]、Ebner Kathrin[3]、Diercks Justus[3]、原田 隆史[2]、Schmidt Thomas[3]、本間 格[1]、中西 周次[2]（1. 東北大学、2. 大阪大学、3. ポールシェラー研究所）
17:00 ～ 17:15

2021年9月9日(木)

K会場(S10)

S10会場 | S10. 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11（一般講演10）
座長:今西 哲士(大阪大学)
09:00 ～ 10:00 K会場(S10) (E214)

[2K01] ATR-SEIRAS法による Ptナノ粒子を修飾させたGaN水分解光触媒上でのキャリア移動観測
○芦村 秀[1]、吉田 真明[1]（1. 山口大学大学院創成科学研究科）
09:00 ～ 09:15

[2K02] 菱マンガン鉱水分解触媒の開発と X線吸収分光による局所構造分析
○坂井 ありす[1]、吉田 真明[1]（1. 山口大学大学院）
09:15 ～ 09:30

[2K03] 半球空洞型コバルト酸素生成触媒の開発とオペランド XAFSによる機能解明
○荒木 優作[1]、吉田 真明[1]（1. 山口大学大学院創成科学研究科）
09:30 ～ 09:45

[2K04] 原子精度でサイズ制御された金クラスターの電極触媒活性
○川脇 徳久[1]、三富 優介[1]、西 直樹[1]、田中 智也[1]、根岸 雄一[1]（1. 東京理科大学）
09:45 ～ 10:00

S10会場 | S10. 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12（一般講演11）
座長:吉田 真明(山口大学)
10:00 ～ 10:30 K会場(S10) (E214)

[2K05] 高速 AFMによる電解ナノバブルのその場観察
○三田 麻修[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]（1. 北海道大学）
10:00 ～ 10:15

[2K06] Ni単結晶電極上における水素発生反応活性のカチオン依存性
○豊田 浩之[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1]（1. 千葉大学大学院工）
10:15 ～ 10:30

S10会場 | S10. 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13（一般講演12）
座長:吉田 真明(山口大学)
10:45 ～ 11:15 K会場(S10) (E214)

[2K07] Pt単結晶表面の電気化学的酸化還元による水素発生反応の高活性化
○鈴木 康太[1]、中村 将志[1]、星 永広[1]（1. 千葉大学大学院）
10:45 ～ 11:00

[2K08] Co-Fe混合水酸化物表面での酸素発生反応における Tafelプロットの理論的解釈
○松原 康郎[1]、小川 哲志[2]、鈴木 健太[2]、荻野 泰代[2]、齋藤 美和[2]、本橋 輝樹[2]（1. 阪市大人工光合成セ、2. 神奈川大）
11:00 ～ 11:15

S10会場 | S10. 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14（一般講演13）
座長:澤口 隆博(産業技術総合研究所)
11:15 ～ 12:00 K会場(S10) (E214)

[2K09] **イオン液体/電極界面におけるアニオン吸脱着挙動のイオン種依存性の研究**
○岩橋 崇[1]、岸田 響[1]、 成紫[1]、周 尉[2]、Kim Doseok[3]、大内 幸雄[1]（1. 東京工業大学、2. 上海大学、3. Sogang大学）
11:15 ～ 11:30

[2K10] 電極付近におけるイオン液体の局所構造が溶質金属イオンの拡散挙動へ与える影響
吉本 浩正[1]、小山 翔大[1]、福井 賢一[1]、○今西 哲士[1]（1. 大阪大学）

©公益社団法人 電気化学会

11:30 ～ 11:45

[2K11] 3D-SFMを用いたバイアス電圧に依存して変化するイオン液体/金電極界面構造のサブナノスケール構造解析

○五十嵐 陽彦[1]、榊原 諒[1]、吉野 巧[1]、宮澤 佳甫[1]、炭竈 享司[1]、宮田 一輝[1]、清水 直[2]、岩佐 義弘[3,4]、福間 剛士[1]（1. 金沢大学、2. 電力中央研究所、3. 東京大学、4. 理化学研究所CEMS）

11:45 ～ 12:00

S10会場 | S10. 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15（一般講演14）

座長:中村 将志(千葉大学)

13:30 ～ 14:30 K会場(S10) (E214)

[2K12] 単結晶電極上に形成したツビッターイオン基を有するナノ構造分子膜の表面構造・機能解析

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

13:30 ～ 13:45

[2K13] ルテニウム三核クラスターの薄膜形成と電気化学挙動に及ぼす架橋骨格の影響

加藤 仁之介[1]、阪本 大貴[1]、湊本 博紀[1]、下元 直樹[2]、阿部 正明[2]、○吉本 惣一郎[1]（1. 熊本大学、2. 兵庫県立大）

13:45 ～ 14:00

[2K14] ペロブスカイト単結晶相下地基板のための自己組織化単分子層の構築

○高張 真美[1]、足達 日和[1]、近藤 敏啓[1]（1. お茶の水女子大学大学院）

14:00 ～ 14:15

[2K15] ペロブスカイト太陽電池の性能向上を目的としたナノピラー構造を有する有機ポリマーの電解重合法の検討

○白坂 知也[1]、井上 康平[1]、古郷 敦史[2]、小浦 節子[1]（1. 千葉工業大学大学院、2. 産業技術総合研究所）

14:15 ～ 14:30

S10会場 | S10. 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16（一般講演15）

座長:近藤 敏啓(お茶の水女子大学)

14:30 ～ 15:00 K会場(S10) (E214)

[2K16] Fö rster共鳴エネルギー移動を利用した鉛ハロゲン系ペロブスカイトナノ結晶の ON/OFF蛍光スイッチング

○明石 優志[1]、モクタール アシカン[1]、野原 大暉[1]、下吉 真実[1]、猪股 雄介[1]、小澄 大輔[1]、深港 豪[1]、木田 徹也[1]（1. 熊本大学）

14:30 ～ 14:45

[2K17] 共振器マイクロ流路での電解質水溶液の電気化学特性評価

○福島 知宏[1]、吉光 創之[1]、村越 敬[1]（1. 北海道大学）

14:45 ～ 15:00

2021年9月8日(水)

L会場(S12)

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション1（一般講演1）

座長:田村 真治(大阪大学)

10:45 ～ 11:30 L会場(S12) (N304)

[1L01] ZnOナノロッドの VOC検知特性と応答メカニズムの検討

○愼改 豪[1]、古賀 佳菜子[1]、川浪 弘貴[1]、ボップル マティアス[2]、中村 有水[1]、猪股 雄介[1]、バルサン ニコライ[2]、木田 徹也[1]（1. 熊本大学、2. チュービンゲン大学）

10:45 ～ 11:00

[1L02] 酸化スズナノシートの常温結晶化・ファセット制御とガスセンサ応用

○増田 佳丈[1]、崔 弼圭[1]、金 奎成[1]、伊藤 敏雄[1]（1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

11:00 ～ 11:15

[1L03] 超音波噴霧法による高感度 VOC検知用多孔質酸化スズ系粒子の調製

○渡来 壮一朗[1]、上田 太郎[1]、鎌田 海[1]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1]（1. 長崎大学）

11:15 ～ 11:30

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション2（一般講演2）

座長:上田 太郎(長崎大学)

11:30 ～ 12:15 L会場(S12) (N304)

[1L04] 紫外線照射下における ZnOナノロッドのガス検知特性

○古賀 佳菜子[1]、愼改 豪[1]、猪股 雄介[1]、木田 徹也[1]（1. 熊本大学）

11:30 ～ 11:45

[1L05] *In situ* DRIFT測定による Ptドープ SnO_2のエタノールセンシング機構の解析

○猪股 雄介[1]、増本 圭吾[1]、堂山 太輝[1]、愼改 豪[1]、木田 徹也[1]（1. 熊本大学）

11:45 ～ 12:00

[1L06] 回路基板から発生するガスの検出による異常発熱検知

○西川 亜希子[1]、河口 智博[1]、池町 委成[1]（1. フィガロ技研

©公益社団法人 電気化学会

株式会社）

12:00 ～ 12:15

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション3（特別講演1）

座長:清水 康博(長崎大学)

14:15 ～ 15:00 L会場(S12) (N304)

[1L07] MEMSガスセンサの開発と応用展開

○谷口 卓史[1]（1. 新コスモス電機株式会社）

14:15 ～ 15:00

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション4（一般講演3）

座長:木田 徹也(熊本大学)

15:15 ～ 16:00 L会場(S12) (N304)

[1L08] 混合ガス中における多孔質ガラスガス検出チップの反応性評価

○浅沼 光吾[1]、丸尾 容子[1]（1. 東北工業大学）

15:15 ～ 15:30

[1L09] 光ファイバ型水素センサの光伝搬損失特性の改善

○石飛 亘[1]、臼杵 大地[1]、岡崎 慎司[1]、西島 喜明[1]、荒川 太郎[1]、水谷 忠均[2]、丸 祐介[3]（1. 横浜国立大学大学院、2. 国立研究法人　宇宙航空研究開発機構研究開発部門、3. 国立研究法人　宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所　）

15:30 ～ 15:45

[1L10] 多孔質ガラスとニトロフェニルヒドラジン化合物を用いたアセトン検出チップの研究III－時間差分による連続測定－

○渡部 聡大[1]、伊藤 幸大[1]、丸尾 容子[1]（1. 東北工業大学大学院）

15:45 ～ 16:00

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション5（一般講演4）

座長:岡崎 慎司(横浜国立大学)

16:00 ～ 16:30 L会場(S12) (N304)

[1L11] プラセオジム部分置換酸化セリウムを検知極に用いた YSZセンサのトルエン応答特性

○上田 太郎[1]、Defferriere Thomas[2]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1]、Tuller L. Harry[2]（1. 長崎大学、2. Massachusetts Institute of Technology）

16:00 ～ 16:15

[1L12] 固体電解質水素センサを用いた水蒸気判定

○常吉 孝治[1]、岩井 翔[1]、奥山 勇治[2]（1. 株式会社TYK、2. 宮崎大学）

16:15 ～ 16:30

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション6（一般講演5）

座長:増田 佳丈

16:30 ～ 17:00 L会場(S12) (N304)

[1L13] $Na_3Mg(PO_4)(CO_3)$を母体とする検出補助極を用いた固体電解質型 CO_2ガスセンサ

○田村 真治[1]、吉川 航暉[1]、今中 信人[1]（1. 大阪大学）

16:30 ～ 16:45

[1L14] 多孔質 NASICON厚膜を用いた低温作動型センサのCO応答特性

○小川 友隆[1]、上田 太郎[1]、鎌田 海[1]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1]（1. 長崎大学）

16:45 ～ 17:00

2021年9月9日(木)

L会場(S12)

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション7（特別講演2）

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

10:00 ～ 10:30 L会場(S12) (N304)

[2L01] 表面電気化学を駆使した高感度分析法及び新規炭素系電極触媒の開発と実分析への応用

○松浦 宏昭[1]（1. 埼玉工業大学）

10:00 ～ 10:30

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション8（一般講演6）

座長:南 豪(東京大学)

10:45 ～ 11:45 L会場(S12) (N304)

[2L02] プルシアンブルー類似体を利用した全固体型カリウムイオン選択性電極

○石原 研太[1]、多々良 涼一[1]、高山 利治[2]、武居 祐子[2]、松井 貴弘[2]、栗林 伴幸[2]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学、2. KOA株式会社）

10:45 ～ 11:00

[2L03] 無機インサーション材料を用いたキャリブレーションフリー全固体型イオンセンサーチップ開発

○小島 順子[1,3]、内山 兼一[1]、 垣内 隆[2]、吉田 裕美[3]（1. シスメックス株式会社、2. pH計測科学ラボラトリー、3. 京都工芸繊維大学）

11:00 ～ 11:15

[2L04] 単層グラフェン電極を用いたカリウムイオン検出

○児島 彩笑[1]、上野 祐子[1]（1. 中央大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

[2L05] 白金・ステンレス鋼電極対を用いた残留塩素センサ開発

○小寺 菜津美[1]、岡崎 慎司[1]、氏家 俊太郎[1]、吉田 和之[1]、関 咲音[1]、五明 智夫[2]、田中 義人[2]、西松 佑紀乃[2]、櫻庭 庄平[3]、黒田 真行[3]、市川 豊[3] （1. 横浜国立大学、2. 愛知時計電機、3. 東京都水道局）

11:30 ～ 11:45

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション9（特別講演3）

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

11:45 ～ 12:15 L会場(S12) (N304)

[2L06] バイオ材料の特性を活用した高感度電気化学バイオセンサシステムの開発

○有本 聡[1] （1. パナソニック (株)）

11:45 ～ 12:15

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション10（特別講演4）

座長:田中 剛(東京農工大学)

13:30 ～ 14:15 L会場(S12) (N304)

[2L07] 表面修飾カーボン薄膜電極の電気化学特性と分析への応用

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

13:30 ～ 14:15

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション11（一般講演7）

座長:吉見 靖男(芝浦工業大学)

14:15 ～ 15:00 L会場(S12) (N304)

[2L08] 非対称な電場形成を利用したサイズの異なる異種細胞の融合

○小野原 郁海[1]、鈴木 雅登[1]、磯崎 勇志[2]、湊元 幹太[2]、冨田 昌弘[2]、安川 智之[1] （1. 兵庫県立大学、2. 三重大学）

14:15 ～ 14:30

[2L09] 熱力学的解析による DNAマイクロアレイのシグナリングプローブ設計

○宇野 晴香[1]、武内 日陽里[1]、田口 朋之[2]、蓼沼 崇[2]、平川 祐子[2]、吉野 知子[1]、前田 義昌[1]、松永 是[1]、田中 剛[1] （1. 東京農工大院工、2. 横河電機株式会社）

14:30 ～ 14:45

[2L10] 電気化学回路による自立的マイクロフルイディクデバイスの構築

○椎名 瞳[1]、馬 成睿[1]、 昊[1]、丁 翰林[1]、鈴木 博章[1] （1. 筑波大学）

14:45 ～ 15:00

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション12（一般講演8）

座長:上野 祐子(中央大学)

15:15 ～ 16:15 L会場(S12) (N304)

[2L11] 炭酸塩鉱物を用いた非酵素型グルコース酸化触媒の簡易合成

○若田部 拓也[1]、山際 清史[1,2] （1. 帝京科学大学大学院理工学研究科、2. 帝京科学大学生命環境学部）

15:15 ～ 15:30

[2L12] **分子インプリント高分子カーボンペーストを利用した使い捨てチップ型 バンコマイシンセンサの開発**

○Aaryashree Aaryashree[1]、海老澤 春希[1]、東 さやか[1]、幡野 明彦[1]、吉見 靖男[1] （1. 芝浦工業大学）

15:30 ～ 15:45

[2L13] **A Molecularly Imprinted Polymer for Atropine Detection and Its functionalized Organic Transistor-based Sensor**

○周 奇[1]、南 豪[1] （1. 東京大学）

15:45 ～ 16:00

[2L14] 血中の乳酸と ATPの濃度比による重症度診断のための電気化学センサーの開発

○九鬼 静香[1]、石田 晃彦[2]、真栄城 正寿[2]、谷 博文[2]、渡慶次 学[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院）

16:00 ～ 16:15

2021年9月8日(水)

M会場(一般学術講演)

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

【一般学術講演】

電気化学基礎1（一般講演1）

座長:山本 雅博(甲南大学)

09:45 ～ 10:30 M会場(一般学術講演) (E306)

[1M01] Al鋳物材の塩化物溶融塩へのアノード溶解における表面変化

(Surface changes of Al casting alloy after anodic dissolution in chloride molten salt)

○大宅 翔貴[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、布村 順司[2]、大谷 良行[2]、兒嶋 洋一[2] （1. 北海道大学大学院、2. 株式会社UACJ）

09:45 ～ 10:00

[1M02] アノードガス循環型燃料電池による重水素同位体分離

○名合 虎之介[1]、古澤 宏一朗[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]

©公益社団法人 電気化学会

（1. 北海道大学）
10:00 ～ 10:15

[1M03] 酸化物コーティングによる表面電位のイオン移動に与える影響(1)
○水畑 穣[1,2]、鈴木 良将[1]、南山 達人[1]、篠原 史憲[1]、牧 秀志[1]、松井 雅樹[1]（1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学）
10:15 ～ 10:30

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学基礎2（一般講演2）

座長:水畑 穣(神戸大学)
10:45 ～ 11:30 M会場(一般学術講演) (E306)

[1M04] 逆数の和の公式：導入と電気化学逐次反応系への応用
○山本 雅博[1]、加納 健司[2]（1. 甲南大学、2. 京都大学RISING2）
10:45 ～ 11:00

[1M05] $Li_{1.75}S$及び Li_2Sにおける Liの拡散機構と活性化障壁の第一原理計算
○橋本 貴史[1]、山本 雅博[2]（1. 甲南大学大学院　自然科学研究科　、2. 甲南大学　理工学部）
11:00 ～ 11:15

[1M06] 鉄の腐食電位の自発的振動現象
○櫻田 ゆり[1]、久下 晃雅[1]、向山 義治[1]（1. 東京電機大学）
11:15 ～ 11:30

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学基礎3（一般講演3）

座長:向山 義治(東京電機大学)
11:30 ～ 12:15 M会場(一般学術講演) (E306)

[1M07] 高磁場のもとでの銅の酸化還元反応におけるイオン空孔の対消滅
○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]（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）
11:30 ～ 11:45

[1M08] 高磁場の下でのフェリシアンイオン・フェロシアンイオン酸化還元反応におけるイオン空孔の対消滅
○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[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）
11:45 ～ 12:00

[1M09] 垂直 MHD流れにおけるイオン空孔由来のマイクロバブルクラスターと水素発生反応による水素バブルの運動と形状の違い
高木 智士[1]、浅田 隆志[1]、○押切 剛伸[2]、三浦 誠[3]、森本 良一[4]、杉山 敦史[5,6,7]、茂木 巖[8]、青柿 良一[9]（1. 福島大学大学院共生システム理工学研究科、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 北海道職業能力開発大学校、4. 埼玉県産業技術総合センター、5. 吉野電化工業株式会社、6. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、7. 物質・材料研究機構、8. 東北大学金属材料研究所、9. 職業能力開発総合大学校）
12:00 ～ 12:15

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学基礎4（一般講演4）

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)
13:30 ～ 14:30 M会場(一般学術講演) (E306)

[1M10] キノン類を用いた電気化学的CO_2吸収・脱離に電解液組成が及ぼす影響
○飯田 大貴[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[2]、上野 和英[1]（1. 横浜国立大学大学院、2. 横浜国大先端科学高等研究院）
13:30 ～ 13:45

[1M11] ケトエステル系溶媒を用いた高濃度 LiFSA電解液の特異的な Liイオン輸送特性
○近藤 慎司[1]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[2]、上野 和英[1,2]（1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大先端研）
13:45 ～ 14:00

[1M12] **高濃度 Li塩溶液希釈系におけるイオン相関と Liイオン輸送特性への影響**
○須藤 拓[1]、重信 圭佑[1]、獨古 薫[1,2]、渡邊 正義[2]、上野 和英[1,2]（1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大先端科学高等研究員）
14:00 ～ 14:15

[1M13] 高濃度 Li塩/スルホラン電解液のイオンダイナミクスの解析
○宇賀田 洋介[1]、桑田 直明[2]、上野 和英[1,3]、渡邉 正義[3]、獨古 薫[1,3]（1. 横浜国大院理工、2. 物質・材料研究機構、3. 横浜国大IAS）
14:15 ～ 14:30

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

©公益社団法人 電気化学会

電気化学基礎5（一般講演5）

座長:上野 和英(横浜国立大学)
14:30 ～ 15:00 M会場(一般学術講演) (E306)

[1M14] 液中ケルビンプローブ法によるイオン液体の分極挙動の観察

○鈴木 斗[1]、新藤 駿太[1]、内山 裕章[1]、田中 有弥[1]、石井 久夫[1] （1. 国立大学法人千葉大学）

14:30 ～ 14:45

[1M15] Li/Mg塩共存系高濃度水系電解液中の黒鉛のアノード反応

○片倉 誠士[1]、落合 裕生[1]、福塚 友和[1] （1. 名古屋大学）

14:45 ～ 15:00

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学基礎6（一般講演6）

座長:三浦 誠(北海道職業能力開発大学校)
15:15 ～ 16:15 M会場(一般学術講演) (E306)

[1M16] 側鎖にエーテル結合を有するホスホニウムイオン液体の合成および物性評価

○山﨑 脩平[1]、沼田 杏奈[1]、舟浴 佑典[1]、山田 裕久[2]、綱島 克彦[1] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校）

15:15 ～ 15:30

[1M17] 塩基性アミド系イオン液体中におけるコバルト電析に対する磁場の影響

○片山 靖[1]、葉 馨雯[1]、芹澤 信幸[1] （1. 慶應義塾大学）

15:30 ～ 15:45

[1M18] オリゴエーテル鎖を有するホウ酸アニオン系イオン液体の開発と電気化学特性

○田端 憂也[1]、渡辺 日香里[1]、韓 智海[2]、四反田 功[1]、梅林 泰宏[2]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学大学院、2. 新潟大学大学院）

15:45 ～ 16:00

[1M19] 2点周波数法による PEM水電解セルのインピーダンス測定

○室岡 拓希[1]、渡辺 日香里[1]、星 芳直[3]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、片山 昇[1]、佐藤 洸基[2] （1. 東京理科大学大学院、2. 東京ガス株式会社、3. 名古屋工業大学）

16:00 ～ 16:15

2021年9月9日(木)

M会場(一般学術講演)

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

【一般学術講演】

電気化学応用1（一般講演7）

座長:根岸 雄一(東京理科大学)
09:15 ～ 10:00 M会場(一般学術講演) (E306)

[2M01] EQCMによる Hgの Ir上への析出挙動の観察

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

09:15 ～ 09:30

[2M02] PEM型水電解触媒活性のハーフセル評価

○五百蔵 勉[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）

09:30 ～ 09:45

[2M03] AEM型水電解における水量論比の重水素同位体分離への影響

○佐藤 遥[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、伊藤 博[2] （1. 北海道大学、2. 産業技術総合研究所）

09:45 ～ 10:00

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学応用2（一般講演8）

座長:松島 永佳(北海道大学)
10:00 ～ 10:30 M会場(一般学術講演) (E306)

[2M04] サイズ制御された白金クラスターの簡便な合成と電気化学測定による酸素還元活性の解明

○三富 優介[1]、川脇 徳久[1]、吉川 聡一[2]、山添 誠司[2]、根岸 雄一[1] （1. 東京理科大学、2. 東京都立大学）

10:00 ～ 10:15

[2M05] Ni多核錯体の原子精度での合成と電気化学測定による酸素生成反応触媒活性の評価

○船木 壮太[1]、岩松 侑輝[1]、岡田 知篤[1]、川脇 徳久[1]、吉川 聡一[2]、山添 誠司[2]、根岸 雄一[1] （1. 東京理科大学、2. 東京都立大学）

10:15 ～ 10:30

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学応用3（一般講演9）

座長:三宅 浩史(大阪大学大学院)
10:45 ～ 11:30 M会場(一般学術講演) (E306)

[2M06] 膜-電極接合体を用いたトルエン電解水素化におけるカソード触媒担持量の影響

○杉田 雄也[1]、長澤 兼作[2]、黒田 義之[1,2]、光島 重徳[1,2] （1. 横浜国立大学大学院理工学府、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院）

10:45 ～ 11:00

[2M07] 多孔質移動層の圧縮が固体高分子形水電解の分極に及ぼす影響

○石田 泰基[1]、長澤 兼作[2]、佐野 陽祐[3]、黒田 義之[1,2]、光島 重徳[1,2] （1. 横浜国立大学大学院、2. 横浜国立大学　先端科学高等研究院、3. 三菱マテリアル株式会社　中央研究

©公益社団法人 電気化学会

所）

11:00 ～ 11:15

[2M08] アルカリ電解質中での水電解用電極材料の充放電特性の評価と逆電流への影響の検討

○織田 和明[1]、黒田 義之[1]、光島 重徳[1] （1. 横浜国立大学）

11:15 ～ 11:30

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学応用4（一般講演10）

座長:黒田 義之(横浜国立大学)

11:30 ～ 12:15 M会場(一般学術講演) (E306)

[2M09] 層状複水酸化物を用いた新規 Co/P含有炭素材料の合成とその水素発生反応への応用

○周 安博[1]、三宅 浩史[1]、内田 幸明[1]、西山 憲和[1] （1. 大阪大学）

11:30 ～ 11:45

[2M10] 改良型 Co-N_2-C_xカソードを用いた酸素と水からの純過酸化水素水電解合成

○米谷 史音[1]、井口 翔之[1]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学）

11:45 ～ 12:00

[2M11] CO_2電解還元に対する熱活性化コバルト-ポリ-4-ビニルピリジン触媒の調製条件の影響

○中内 篤[1]、井口 翔之[1]、井出 浩平[2]、三好 康太[2]、高野 香織[2]、松岡 孝司[2]、佐藤 康司[2]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学、2. ENEOS株式会社 中央研究所）

12:00 ～ 12:15

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学応用5（一般講演11）

座長:木田 徹也(熊本大学)

13:30 ～ 14:15 M会場(一般学術講演) (E306)

[2M12] Pt/C触媒を有する固体高分子形セルにおける CO_2還元による CO生成の速度論解析

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

13:30 ～ 13:45

[2M13] アルミニウム–タングステン合金電析のための塩化アルミニウム系イオン液体における塩化タングステン水和物の溶存状態の解明

○竹内 芳州[1]、東野 昭太[2]、三宅 正男[1]、池之上 卓己[1]、平藤 哲司[1] （1. 京都大学、2. 大阪市立大学）

13:45 ～ 14:00

[2M14] Niと Feを組み込んだタングステン酸化物の水分解に対する活性と安定性

○武田 愛理[1]、平岡 英憲[1]、中村 巧汰[1]、中山 雅晴[1,2]、東正信[3] （1. 山口大院創成科学、2. ブルーエナジーセンター、3. 株式会社トクヤマ）

14:00 ～ 14:15

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

材料・デバイス（一般講演12）

座長:中山 雅晴(山口大学)

14:15 ～ 15:00 M会場(一般学術講演) (E306)

[2M15] クリック反応を利用した量子ドット蛍光体表面改質法の開発

○下吉 真実[1]、植田 早紀[1]、明石 優志[1]、Ashkan Mokhtar[1]、猪股 雄介[1]、深港 豪[1]、木田 徹也[1] （1. 熊本大学）

14:15 ～ 14:30

[2M16] ハロゲン化セシウム鉛蛍光体の単結晶育成と相平衡状態図

○林田 泰起[1]、明石 優志[1]、猪股 雄介[1]、渡邉 智[1]、國武 雅司[1]、木田 徹也[1] （1. 熊本大学）

14:30 ～ 14:45

[2M17] 新規濾過転写法により作製したカーボンナノチューブ薄膜デバイス

○石崎 学[1]、佐藤 大輝[1]、安藤 凛[1]、舟部 未来斗[1]、丸山 秀斗[1]、栗原 正人[1] （1. 山形大学）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション1（一般講演1）

座長:小森 喜久夫(近畿大学)

2021年9月8日(水) 09:00 ～ 10:00 A会場(S1) (E215)

主催：分子機能電極研究会Zoomはこちら

[1A01] 両連続相マイクロエマルションを用いた多孔質銀ナノ材料の開発、およびその形態制御

〇藤井 雅生[1]、芝 駿介[1]、松口 正信[1]、國武 雅司[2]、丹羽 修[3]、加藤 大[4] （1. 愛媛大学、2. 熊本大学、3. 埼玉工業大学、4. 産業技術総合研究所）

09:00 ～ 09:15

[1A02] 両連続相マイクロエマルションを用いた動的ソフトテンプレート法によるモノリシックナノ多孔質金の形成および電極触媒への応用

〇平林 捷永[1]、芝 駿介[1]、松口 正信[1]、國武 雅司[2]、丹羽 修[3]、加藤 大[4] （1. 愛媛大学、2. 熊本大学、3. 埼玉工業大学、4. 産業技術総合研究所）

09:15 ～ 09:30

[1A03] CVDグラフェン電極へのUV/オゾン前処理が電気化学発光特性に与える効果

〇椎木 優成[1]、石川 遼平[1]、渡辺 剛志[1]、黄 晋二[1] （1. 青山学院大学）

09:30 ～ 09:45

[1A04] 電気化学発光免疫分析応用に向けたグラフェン透明電極の評価

〇石川 遼平[1]、渡辺 剛志[1]、岩崎 貴充[1]、黄 晋二[1] （1. 青山学院大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

1A01

両連続相マイクロエマルションを用いた多孔質銀ナノ材料の開発、およびその形態制御

○藤井雅生[1]，芝駿介[1]，松口正信[1]，國武雅司[2]，丹羽修[3]，加藤大[4]
（愛媛大[1]，熊本大[2]，埼玉工業大[3]，産総研[4]）

Monolithic Nanoporous Silver Film Electrocatalyst Electrodeposited in Bicontinuous Microemulsion
Masaki Fujii,[1] Shunsuke Shiba,[1] Masanobu Matsuguchi,[1] Masashi Kunitake,[2] Osamu Niwa,[3] and Dai Kato[4]
(Ehime Univ.,[1] Kumamoto Univ.,[2] Saitama Inst. Technol.,[3] AIST[4])

１．目的

燃料電池の電極材料には高価な白金が使用されており、燃料電池の実用化の大きな障害となっている。本研究では、より安価な代替金属としてナノ多孔質化した銀に注目した。銀のナノ多孔質化による高い電極触媒活性と広い比表面積を同時に実現するために、両連続相マイクロエマルション（BME）を新たなソフトテンプレートとして活用した、新規構築法の開発に取り組んだ。水相と油相が三次元網目状に入り組んだ BME の水相のみを銀メッキの反応場として利用し、BME 溶液構造由来の三次元網目状のナノ多孔質銀を形態制御することで、酸素還元反応（ORR）に対する電極触媒活性を高活性にすることを目的とした。

２．実験

BME 溶液は、1 M 硝酸(HNO_3)および 40 mM $AgNO_3$ を含む水溶液、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、2-ブタノール、およびシクロヘキサンを混合することによって調製した。次に、BME をメッキ浴として銀塩化銀（Ag/AgCl）参照電極と白金コイル対極を使用し、金薄膜電極上に銀を定電位メッキした。ナノ構造は、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）で確認した。ORR 活性は、走査速度 1 mV/s、O_2 飽和 0.1 M KOH 溶液中でリニアスイープボルタンメトリー（LSV）によって評価した。田中貴金属より購入した白金触媒 2.0 mg に、水：イソプロパノール＝3：1 と 0.05 wt%ナフィオンの混合液 2 mL を加えたものを GC 棒電極（直径 3 mm）に 5 μL 塗布し、空気中で 1 時間乾燥させて Pt/C 触媒電極を作製した。

３．結果および考察

Fig. 1（a）に示すように、FE-SEM 観察により、BME 溶液構造を反映したと思われるモノリス状の銀ナノ構造を得ることに成功した。Fig. 1（b）には、LSV の結果を示す。BME 溶液を用いたナノ多孔質銀電極では-0.05 V 以下で ORR が生じており、比較に用いた銀棒電極では-0.1 V 以下で ORR が生じていることから、銀のナノ多孔質化により活性が向上したことが分かる。このような電極触媒活性の向上は、豊富なキンク／ステップサイトで構成される高度に湾曲した表面構造の導入に由来すると考えられる。一方、市販の白金電極触媒の ORR 立ち上がり電位は+0.05 V であり、銀ナノ多孔質と比較して+0.1 V 貴であった。BME の溶液構造をより小さく構造制御することで微細な銀ナノ多孔質形成反応場を形成させ、活性サイトを増加させた銀ナノ多孔質を作製できれば、電極触媒活性をさらに向上できる可能性がある。

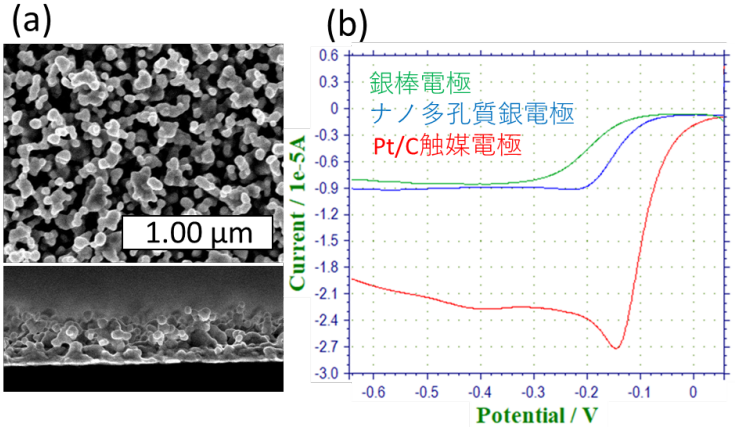


Fig. 1. (a) FE-SEM image of the electrodeposited nanoporous silver film, and (b) LSVs of Ag electrode, BME-derived nanoporous silver, and platinum electrodes

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A02

両連続相マイクロエマルションを用いた動的ソフトテンプレート法による モノリシックナノ多孔質金の形成および電極触媒への応用

○平林捷永[1]，芝駿介[1]，松口正信[1]，國武雅司[2]，丹羽　修[3]，加藤　大[4]
（愛媛大[1]，熊本大[2]，埼玉工業大[3]，産総研[4]）

Fabrication of Monolithic Nanoporous Au Film via Dynamic Soft Templating Method for Electrocatalytic Appication
Shoei Hirabayashi,[1] Shunsuke Shiba,[1] Masanobu Matsuguchi,[1] Msashi Kunitake,[2] Osamu Niwa,[3] and Dai Kato[2] (Ehime Univ.,[1] Kumamoto Univ.,[2] Saitama Inst. Technol.,[3] AIST[4])

1．目的

ナノ多孔質金は、有機小分子や糖類化合物の酸化反応における電極触媒として、高い触媒活性や安定性により注目を集めている。我々は、ナノ多孔質金の新規構築法の開発のために、動的性質を特徴とするテンプレート（鋳型）として両連続相マイクロエマルション(Bicontinuous microemulsion: BME)に着目した。本研究では、BME と電解メッキ法を組み合わせた連続ナノ多孔性金膜の新規ボトムアップ構築法の開発を目的とした。また、得られるナノ多孔質金膜のナノ構造を制御することにより、メタノール酸化反応(MOR)に対して高活性な電極触媒の開発に取り組んだ。

2．実験

1 M 塩酸と 50 mM テトラクロロ金(Ⅲ)酸を含む水溶液、シクロヘキサン、ドデシル硫酸ナトリウム、2-メチル-2-ブタノールを混合して BME を調製した。BME をメッキ浴として用い、金薄膜電極上に定電位を印加し電解メッキした。得られた多孔質金電極の MOR 活性は、1 M メタノールを含む 0.5 M 水酸化カリウム水溶液中でのサイクリックボルタンメトリー(CV)によって評価した。

3．結果および考察

Fig. 1(b)に示すように、約 100 nm の金リガメントが電極表面に垂直に成長したモノリシックな金ナノ構造が得られた。これは、金メッキの進行と、それに伴う BME 溶液構造の変化が同時に起こることで、BME が金イオンの拡散方向を制限する動的ソフトテンプレートとして働いたためであると考えられる。また、BME 組成を変更することで、水/油比率の異なる Oil-rich BME や Water-rich BME を調製することができ、それぞれの溶液構造に由来してサイズの異なる金ナノ構造を得ることができた（Fig. 1(a,c)）。

Fig. 2 には、メタノール酸化反応の CV 曲線を示す。MOR において、スパッタ金電極の開始電位は −0.37 V vs. $Hg/Hg_2SO_4|sat.\ K_2SO_4$であるのに対して、BME 由来のナノ多孔質金電極では−0.58 V vs. $Hg/Hg_2SO_4|sat.\ K_2SO_4$であり、0.21 V の過電圧低下が確認された。測定の結果、ナノ多孔質金膜が高い電気化学的表面積を有するだけでなく、豊富なステップ/キンクサイトなどの好ましい触媒活性部位が露出した表面構造をしているためと考えられる。

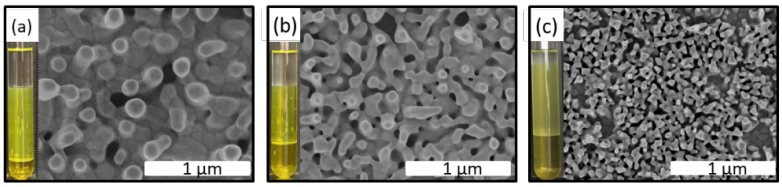


Fig. 1 (a)Water-rich BME, (b)Equally mixed BME, (c)Oil-rich BME 由来の多孔質金の FE-SEM 画像

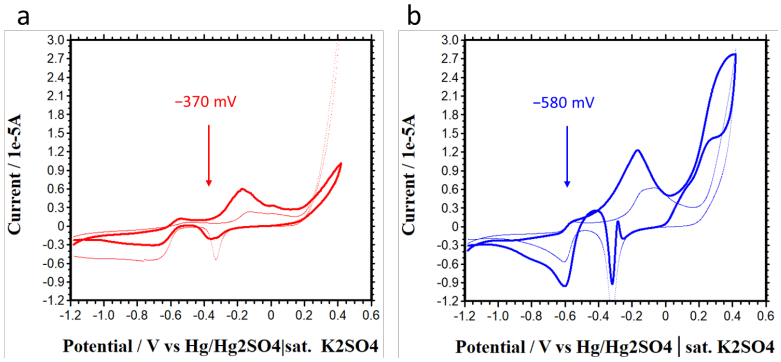


Fig. 2 メタノール酸化反応の CV 曲線
細線：メタノールなし 太線：メタノールあり
(a)スパッタ金、(b)ナノ多孔質金

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A03

CVD グラフェン電極への UV/オゾン前処理が電気化学発光特性に与える効果

〇椎木　優成，石川　遼平，渡辺　剛志，　黄　晋二（青学大）

Effect of UV/ozone pretreatment of CVD-grown graphene electrode on their electrochemiluminescence properties

Yusei Shiigi, Ryohei Ishikawa, Takeshi Watanabe, and Shinji Koh (Aoyama Gakuin University)

１．目的

現在、COVID-19 の流行などにより病原体を早期に検出するための臨床即時検査への関心が高まっている。我々は、臨床即時検査に適した電気化学発光 (ECL) 免疫分析のための新規な電極材料として、化学気相成長 (CVD) 法で作製したグラフェンに着目した。CVD グラフェンは透明電極として利用できるため、光学系を含む測定セルの構成をシンプルにできる。またディスポーザル電極として利用すれば、測定前後の処理工程を減らすことができる。一方で、厚さ原子一層のグラフェンの電気特性は表面の状態に強く影響される。一例として CVD グラフェンの転写の際に使用する PMMA の残渣により特性が変化してしまうことがデバイス応用における課題となっている。UV/オゾン処理は炭素材料電極の前処理として利用され、表面洗浄効果に加え欠陥の導入や表面酸化効果もある。本研究では、CVD グラフェン透明電極の ECL 特性の向上を目的とし、CVD グラフェンに UV/オゾン処理を行いその ECL 特性への影響を評価した。

２．実験

CVD 法により Cu 基板上に単層グラフェンを製膜した。その後、Cu 基板上のグラフェン膜に PMMA をスピンコートし Cu 基板裏面のグラフェンを酸素プラズマにより除去した。その後 Cu を硝酸鉄水溶液でエッチングし、PMMA/グラフェン膜を石英ガラス基板上に転写した。これをアセトンに 12 時間浸漬することで PMMA を除去した。この石英基板上に転写した CVD グラフェンに UV/オゾン処理を行った。UV/オゾン処理時間は 3 分、6 分、9 分、12 分と設定した。また、ラマン分光法、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて UV/オゾン処理前後の転写グラフェンの特性を評価した。ECL 測定には 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_2$ と 10 mM トリプロピルアミン (TPrA) を含む 0.1 M リン酸緩衝液を使用し、サイクリックボルタンメトリ (CV) 法により行った。

３．結果および考察

図 1 に UV/オゾン処理時間を変化させたグラフェン膜の XPS C1s ピークを示す。PMMA 残渣に起因する 289 eV 付近の O-C=O 結合ピークの強度は、UV/オゾン処理時間の増加に伴い減少した。一方、287 eV 付近の C=O 結合ピークの強度は、処理時間 9 分までは減少し、12 分で増加した。したがって、UV/オゾン処理の初期段階では、表面洗浄による効果が顕著であり、処理時間の増加に伴い表面の酸化効果の影響が大きくなることを示唆している。

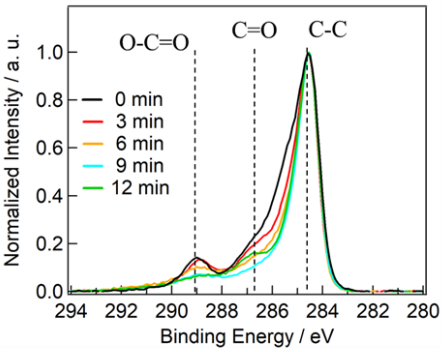


Fig1. XPS C1s spectra of graphene films with various UV/ozone treatment time.

図 2 に UV/オゾン処理時間を変化させたグラフェン電極の ECL-電位曲線を示す。転写後の CVD グラフェンに UV/オゾン処理を 3 分間行うことで、ECL 強度が 3 倍以上高くなる結果が得られた。UV/オゾン処理時間をより長くすると ECL 強度が低下する傾向がみられた。炭素電極の表面に形成される含酸素官能基はプロトン受容体として働くため、(1) 式に示す TPrA の酸化により生じた TPrA カチオンラジカルの脱プロトン反応を促進すると報告されている(1)。

$$TPrA^{+}\cdot \rightarrow \quad TPrA\cdot + \quad H^{+} \qquad (1)$$

3 分間の UV/オゾン処理により ECL 強度が増大したのは、生成した酸素官能基により (1) 式の反応が促進され Ru 錯体の励起状態形成のための後続反応が増加したためと考えられる。一方で、炭素電極の表面酸化は ECL 強度を低下させることがグラッシーカーボンを使用した研究で報告されている(1)。これは、TPrA・が電極表面で生じるため、電極での TPrA・の酸化反応が起きやすくなり、ECL 過程の後続反応に使われる前に消費されてしまうためと考えられている(1)。グラフェン電極においても UV/オゾン処理時間が長くなり酸素官能基が増加したことで同様のことが起きたと考えられる。

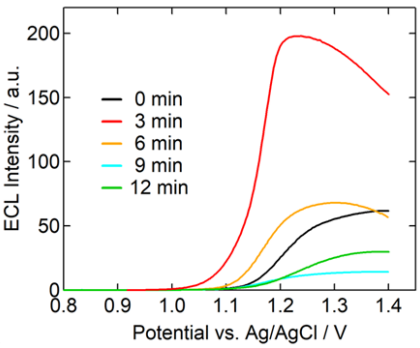


Fig 2. ECL intensity-potentials curves of graphene films with various UV/ozone treatment time.

3 分間の UV/オゾン処理による ECL 強度の増強効果は高い再現性があったため、条件を最適化することで UV/オゾン処理がグラフェン電極の ECL 応用のための効果的な前処理となると期待できる。

(1) Zoufeng Chen and Yanbing Zu, *J. Phys. Chem. C*, 112, 16663-16667 (2008)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A04

電気化学発光免疫分析応用に向けたグラフェン透明電極の評価

○石川　遼平，渡辺　剛志，岩崎　貴充，黄　晋二（青学大）

Evaluation of graphene transparent electrode for electrochemiluminescence immunoanalytical application

Ishikawa Ryohei, Takeshi Watanabe, Iwasaki Takamitsu and Shinji Koh (Aoyama Gakuin University)

１．目的

世界的な COVID-19 の大流行により臨床即時検査 (POCT : Point of care testing) に対応した臨床検査への注目が集まっている。電気化学発光 (ECL : Electrochemiluminescene) は電極反応を通して生じる発光で、臨床検査などの免疫分析に用いられている。現行の ECL を用いた免疫分析装置は比較的大型なため、家庭等の身近な場所に導入する事が困難である。我々は POCT に対応した小型な ECL 測定システムの実現のため、ECL 免疫分析用途の透明電極としてグラフェンに着目した。透明なグラフェン電極と CMOS イメージセンサ等の小型な光検出器と組み合わせることでワンチップ上に機能を集約した測定システムの構築が可能と考えている。本研究はグラフェン電極の ECL 免疫分析応用に向け、発光物質を電極上に固定化した系で ECL 測定を行い、ECL 免疫分析用途としてのグラフェンの電極特性を評価することを目的とした。

２．実験

化学気相成長 (CVD : Chemical vapor deposition) 法により Cu 基板上にグラフェンを成膜した。PMMA 支持転写法を用いて、Cu 上のグラフェンを Au/Cr 膜が蒸着された石英ガラス基板に転写した。Fig. 1 に発光物質である Ru 錯体（$Ru(bpy)_3^{2+}$）の電極への固定化プロセスを示す。既報[1]に従い 1 つのビピリジル基に NHS 基が結合した Ru 錯体（Ru-NHS）を合成した。Ru-NHS とストレプトアビジンが表面にコーティングされている磁性ビーズを結合させるため、アミノ基とビオチン部位を有するビオシチンをリンカー分子として用いた。Ru 錯体が結合した磁性ビーズをグラフェン電極上に固定化し、0.1 M のトリプロピルアミン（TPrA）を含んだ 0.1 M のリン酸緩衝液 (PBS) を使用して、ECL 測定を行った。比較として GC 電極でも同様の測定を行った。透明なグラフェン電極では、光検出器を測定セル上部に配置した場合と電極の基板直下に配置した場合での結果を比較した。また、CVD グラフェン電極を用いて癌胎児性抗原 (CEA : Carcinoembryonic antigen)の ECL 免疫測定を行った。

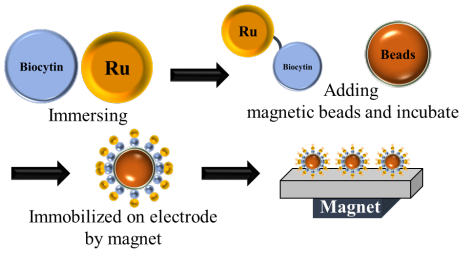


Fig. 1. Scheme for binding luminophore (Ru complex) onto electrodes.

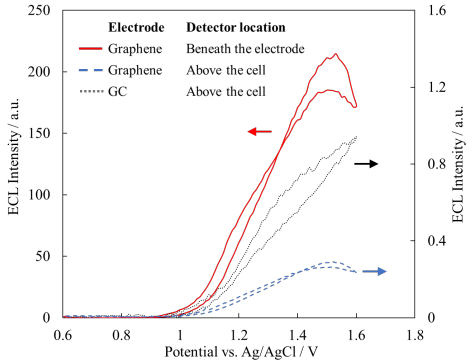


Fig. 2. ECL intensity vs. potential curves in 0.1 M PBS containing 0.1 M TPrA with 20 μg magnetic beads bounded to Ru complex, recorded by PMT placed above the cell or beneath the electrode.

３．結果および考察

Fig. 2 に光検出器をセル上部および基板直下に設置して測定して得られた ECL-電位曲線を示す。約 1 V から TPrA の酸化反応に伴う ECL 強度の増加が観測され、磁性ビーズにより電極に固定化された Ru 錯体からの ECL が確認された。光検出器として用いた PMT を電気化学セルの上部に配置した場合の ECL 強度はグラフェン電極よりも GC 電極の方が大きい。一方、PMT をグラフェン電極の基板下に配置して測定すると、約 1000 倍の ECL 強度が観測され、GC 電極よりも高い強度を示した。これは、主に電極近くの Ru 錯体が発光しており、PMT をセル上部に配置した場合では、磁性ビーズによって電極近傍からの発光が遮られるのに対し、PMT を基板直下に配置した場合では、磁性ビーズに結合した Ru 錯体からの発光が直接検出されたためだと考えられる。従って、グラフェン電極の透明性を活かす事で、磁性ビーズを用いた ECL 免疫測定の高感度化が期待できる。

CEA の免疫測定には磁性ビーズを利用し、Ru 錯体が標識された抗体とビオチンが標識された抗体を用いて、サンドイッチ法により行った。CEA は人間の正常値範囲が 1-5 ng/ml であるため、正常値範囲以下の量を使用した。その結果、約 1 V から TPrA の酸化反応に伴う ECL 強度が増加し、CEA に結合している Ru 標識された抗体からの発光を検出することができた。以上より、本研究はグラフェン電極上で磁性ビーズを介した Ru 錯体の発光検出および CEA の ECL 免疫測定に成功し、グラフェン電極が新しい ECL 免疫分析用途の電極材料として期待できることを示した。

[1] Xiaoming Zhou et al., NATURE PROTOCOLS, VOL.9 NO.5, **1146** (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション2（一般講演2）

座長:渡辺 剛志(青山学院大学)

2021年9月8日(水) 10:00 〜 10:30 A会場(S1) (E215)

主催：分子機能電極研究会Zoomはこちら

[1A05] R u錯体を用いた電気化学発光素子の寿命解析

○岩井 一真[1]、青木 純[1]（1. 名古屋工業大学大学院）

10:00 〜 10:15

[1A06] ダイヤモンド電極を用いた電気化学発光のイムノセンシングへの応用

○坂ノ上 航平[1]、Irkham Irkham[1]、Fiorani Andrea[1]、栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学）

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1A05

Ru 錯体を用いた電気化学発光素子の寿命解析

○岩井一真，青木　純（名工大院工）

Lifetime analysis of light emitting electrochemical cells using Ru complex.
Kazuma Iwai, Atsushi Aoki, (Nagoya Inst. of Tech.)

１．目的

電気化学発光素子(LEC)は自発光型発光デバイスとして実用化が期待されている。LEC は電気二重層を介して電荷注入を行う特徴から、発光材料にはイオン性遷移金属錯体が用いられている。発光デバイスを実用化するには光の三原色である赤、緑、青に発光する必要がある。特に青色発光は高エネルギー発光であり、これを開発することが最終目標である。本研究では安定な発光をする Ru 錯体を用いた LEC を作製し、駆動方法と発光寿命の関係を明らかにすることを目指した。そのために様々な定電流駆動での LEC の発光及び電圧の経時変化を調べた。この解析を行うことで LEC の発光寿命の基本特性を知ることができ、青色発光の寿命解析とその高性能化にもつながると考えている。

２．実験

発光層には $Ru(bpy)_3(TFSI)_2$ と呼ばれる、Ru にビピリジンが 3 つ配位しているカチオン性錯体を用いた。デバイスの作製は次のように行った。透明導電膜であるパターン化 ITO 基板(陽極)の上に発光層溶液をスピンコートした。発光層溶液には Ru 錯体と PMMA(ポリメタクリル酸メチル)をアセトニトリルに溶かしたものを使用した。発光層の上に電子注入層として LiF を 0.5 nm 真空蒸着し、陰極には Ag を 75 nm 真空蒸着することで LEC デバイスを作製した。LEC デバイスの評価は定電流駆動で主に行った。駆動電流が輝度の減衰にどのような影響を与えるのかを調査した。

３．結果および考察

0.5-10 mA の範囲の定電流駆動を 1300 s 行い、その輝度、電圧応答の結果を Fig.1 に示した。LEC は駆動開始とともに電極界面に電気二重層を形成することで電荷の注入障壁を下げている。そのため電圧応答のグラフを見ると時間とともに電圧値が下がり定常状態となった。駆動開始後、発光輝度は急速に上昇しピークを迎えた。その後輝度は減衰していく。この減衰曲線を、二成分を考慮して下記の式でフィッティングした。

$$L=A1\exp(-t/\tau1)+A2\exp(-t/\tau2)$$　L：輝度　A1,2：初期輝度　τ1,2：寿命　t：時間

計算値の輝度減衰は赤点線で示した。いずれの減衰曲線も 600 s 付近で第 1 成分から第 2 成分へ切り替わることがわかった。この現象は駆動電流値が高いほど A 値が大きく現れた。第 1 成分の 600 s までは、電圧が定常に達していない駆動初期にかかる過電圧による影響を受けている。その結果、非定常状態の発光と第 2 成分の定常状態に発光に分かれることが示された。

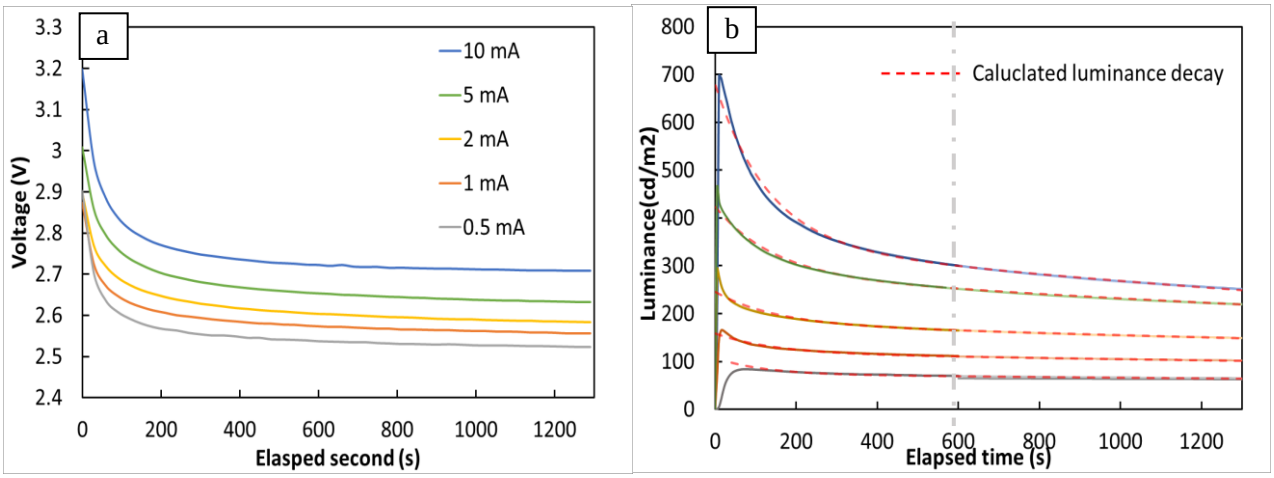


Fig.1　Plots of luminance and voltage obtained from two kind LECs vs. time under constant current 0.5-10 mA driving and upper limited voltage 3.5 V.　(a: Voltage graph b: luminance graph)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A06

ダイヤモンド電極を用いた電気化学発光のイムノセンシングへの応用

○坂ノ上航平，Irkham，Fiorani Andrea，栄長泰明（慶應大）

Electrogenerated Chemiluminescence for Immunoassays on Boron-doped Diamond Electrodes
Kohei Sakanoue, Irkham, Andrea Fiorani and Yasuaki Einaga (Keio Univ.)

１．目的

免疫測定のため，電気化学発光 (ECL) を利用したセンサーが用いられている．現在実用化されているシステムは主に tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium (II) ($Ru(bpy)_3^{2+}$)/tri-n-propylamine (TPrA) を用い，白金 (Pt) 電極やカーボン電極を作用極としている．しかし，Pt 電極は ECL の発光量が小さく [1]，またカーボン電極は表面状態が変化し研磨が必要となるために，使い捨てになるという短所を持つ．そこで，本研究では，表面の化学的安定性を有し，電圧印加による簡便な前処理が可能なホウ素ドープダイヤモンド (BDD) に注目した．具体的には，$Ru(bpy)_3^{2+}$/TPrA システムにおいて BDD を電極として用い，ECL の挙動の調査および繰り返し ECL を発生させたときの発光量の安定性について他電極と比較を行った．また，免疫測定系における BDD 使用の可不可についても概念実証実験による調査を行った．

２．実験

測定では，3 電極式セルにおいて作用極にホウ素濃度 1%BDD，Pt またはグラッシーカーボン，対極に Pt，参照電極に Ag/AgCl (3 M NaCl) を用いた．測定には，10 μM $Ru(bpy)_3^{2+}$, 100 mM TPrA リン酸緩衝 (PB) 溶液 (pH 8.0) を用いた．また，免疫測定の概念実証の測定には $Ru(bpy)_3^{2+}$をラベリングした抗体 (Immunoglobulin G) と磁性ビーズの複合物と，100 mM TPrA PB 溶液 (pH 7.0) もしくは 180 mM TPrA, 0.1 wt% ノナエチレングリコールモノドデシルエーテル PB 溶液 (pH 6.9) を用いた. サイクリックボルタンメトリー (CV, 0 ~ + 2.5 V, 100 mV/s) とクロノアンペロメトリー (CA, 0 V (2 s) → + *E* V (10 s), *E* = 1.4 (Pt) , 2.4 (BDD)) によって ECL の測定を行った．

３．結果および考察

はじめに, $Ru(bpy)_3^{2+}$/TPrA 溶液中の CV に伴う発光の測定により，BDD 電極上においても $Ru(bpy)_3^{2+}$/TPrA システムによる発光が生じることが分かった．また，+ 1.4 V 印加の CA によって連続した発光強度の測定を行ったところ，BDD 電極上では安定した発光強度が観測された．これは，正電位印加による BDD 電極の表面状態の変化が他の電極と比較して小さいためであると考えられる．

続いて, 概念実証複合体の合成を行った. $Ru(bpy)_3^{2+}$をラベリングした抗体と磁性ビーズの複合物が TPrA の存在する溶液中において ECL を示し，かつビーズ分散液において残留 $Ru(bpy)_3^{2+}$が確認されなかったことから，合成は成功したものと考えられる．続いて作用極に BDD を使用し，各種測定条件の最適化を行った．具体的には，測定溶液の pH，TPrA 濃度，BDD の前処理条件の検討を行い，それぞれにおいて発光に最も有利な条件を得た．最後に，作用極に BDD を使用した場合と Pt を使用した場合とで発光量の比較を行った．その結果，同じビーズの量に対する発光量は BDD の方が大きく，約 2.8 倍の発光量を示すという結果が得られた (Figure 1).

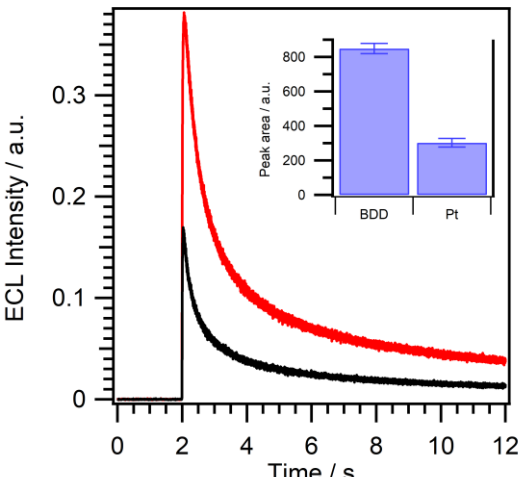


Figure 1. The ECL intensity obtained from the beads conjugate on Pt (black) and BDD (red). Inset: the integrated ECL intensity for each electrode.

以上の結果より， ECL を利用した免疫測定系で BDD を用いることが可能であり，BDD によってより高感度かつ安定した免疫測定が行えることが示唆される．

(1) Valenti, G. et al. *ChemElectrochem*. **3**, 1990 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション3（一般講演3）

座長:渡辺 剛志(青山学院大学)

2021年9月8日(水) 10:45 ～ 11:15 A会場(S1) (E215)

主催：分子機能電極研究会Zoomはこちら

[1A07] PQQ架橋による再構築型酵素の直接電子移動反応

○小森 喜久夫[1]、相川 智紀[1] （1. 近畿大学）

10:45 ～ 11:00

[1A08] チオフェン一置換鉄ポルフィリンを用いた活性酸素センサーの創製

○下野 涼輔[1]、東條 敏史[1]、近藤 剛史[1]、湯浅 真[1] （1. 東京理科大学）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

1A07

PQQ 架橋による再構築型酵素の直接電子移動反応

○小森　喜久夫，相川　智紀（近大工）

Direct Electron Transfer Reactions of Reconstituted Enzymes via a Cross-Linker PQQ

K. Komori and T. Aikawa (Kindai Univ.)

１．目的

電気化学バイオセンサやバイオ燃料電池では、化学物質から電気シグナルまたはエネルギーへの変換素子として、酸化還元酵素の利用が広く検討されている。とくに、酸化還元酵素と電極との間の直接電子移動反応に関する研究は盛んである。しかしながら一般的に、基質との反応部位は絶縁性のポリペプチドで覆われているため、平面電極との直接電子授受は困難となる。そのため近年、ナノワイヤー構造のカーボンナノチューブが、微細構造のために反応部位に接近可能であることから、直接電子移動反応可能な新規電極材料として用いられている。一方で以前に、反応部位となる補酵素と電極表面を直鎖の飽和炭化水素化合物類で直接的に連結し、反応部位をアポ酵素で再構成した電極での電子授受の検討も行われている[1,2]。しかしながら、明確な酵素反応に基づく電気化学触媒活性は観察されていない。そこで本研究では、反応部位と電極との間をつなぐリンカーの一部に、酸化還元機能をもつピロロキノリンキノン（PQQ）を組み込むことで、直接電子授受可能な再構築型酵素電極の作製を試みた。今回、西洋ワサビペルオキシダーゼ（HRP）に着目した。反応部位のヘミンと電極との間を PQQ で連結し、アポ HRP で再構成することで、基質である過酸化水素（H_2O_2）の触媒還元に基づく直接電子移動反応を評価した。

２．実験

アミノシランを修飾した ITO 膜付ガラス基板表面に PQQ を化学的に固定化し、PQQ の末端にヘミンをさらに固定化した。得られた基板表面にアポ HRP 溶液を滴下することで、ヘミンとアポ HRP を再構成させ、アポ HRP/ヘミン/PQQ 電極を作製した。67 mM リン酸緩衝液（pH 7.4）中で作用電極に+0.15 V vs. Ag|AgCl を印加し、H_2O_2 添加後の定常電流から、H_2O_2 に対する電極の触媒還元活性を評価した。

３．結果および考察

まず、ITO 基板表面に存在する PQQ とヘミンの量を電気化学的に調べた。PQQ のみを固定化した PQQ 電極では、PQQ の固定化量は約 2.2×10^{-12} mol cm^{-2} であった。この値は、HRP が最密充填で平面基板上に単層固定化されるときの値とほぼ同じであった。PQQ 電極表面にさらにヘミンを固定化したヘミン/PQQ 電極では、ヘミン被覆量は 6.8×10^{-11} mol cm^{-2} であり、PQQ よりも 1 桁多く存在していることが明らかになった。また、PQQ 非存在下のヘミン電極での値とほぼ同じであったことから、PQQ 以外のところにもヘミンが結合または吸着しているものと推測される。

次に、各種作成した電極の 10 μM H_2O_2 に対する触媒還元電流応答を比較した（図）。その結果、PQQ で連結していないアポ HRP/ヘミン電極での電流応答は、ヘミン電極やヘミン/PQQ 電極でのものとほぼ同じであった。一方で、PQQ で連結させたアポ HRP/ヘミン/PQQ 電極では、それら 3 種類の電極よりも電流応答が約 1 桁増加した。これは、ヘミンと電極をつなぐ PQQ が電子伝達リンカーとしてだけでなく、ヘミンがアポ HRP の適切な位置に連結することにも重要な役割を果たしているものと推測される。そのため、触媒活性が向上したことが考えられる。

以上より、PQQ をリンカーの一部に組み込むことで、再構成 HRP の直接的な電気化学触媒活性を向上させることが可能であった。もし、ヘミンとアポ HRP の再構成・脱離を可逆に制御できれば、バイオセンサの感度制御などに展開できるものと期待される。

本研究は、電気化学会の若手・中堅研究費助成の支援により行ったものです。学会関係者の皆様に心より感謝申し上げます。

(1) H. Zimmermann *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **6**, 592 (2000).
(2) M. Sosna *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **728**, 18 (2014).

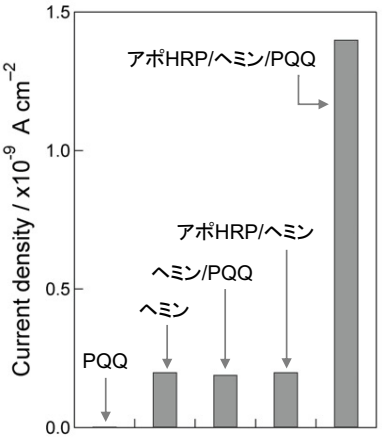


図　H_2O_2の触媒還元電流の比較

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A08

チオフェン一置換鉄ポルフィリンを用いた活性酸素センサーの創製

○下野涼輔[1]，東條敏史[1]，近藤剛史[1]，湯浅　真[1]（東理大[1]）

Development of active oxygen sensor using thiophene monosubstituted iron porphyrin

Ryosuke Shimono,[1] Toshifumi Tojo,[1] Takeshi Kondo,[1] and Makoto Yuasa[1](Tokyo Univ. of Sci.[1])

１．目的

活性酸素種(ROS)は，生体内において過剰量存在すると様々な疾患や老化の原因になると知られている．しかし現状，生体内の ROS をリアルタイムで直接測定する方法は確立されていない．故に，ROS の定量測定，特に派生源であるスーパーオキシドアニオンラジカル($O_2^{-\cdot}$)の生体内での定量測定は，ROS と各種疾患との関係性解明など予防医学の観点から重要であると考えられている．当研究室ではこれまで，$O_2^{-\cdot}$の電気化学的検出に対し良好な選択性が見出されている鉄ポルフィリン錯体を用いた電気化学センサーの作製を行ってきた[1)]．特にポルフィリンの 4 つのメソ位にチオフェンを置換したチオフェン四置換鉄ポルフィリン(FeT3ThP)を電解重合法により電極に修飾したセンサーは高い電流応答を示し，実用性が評価されてきた．本研究では，FeT3ThP を用いたセンサーよりも電流応答性の向上と更なる機能性を付与することを目的とし，重合形成時にチオフェン鎖が直線となるチオフェン一置換鉄ポルフィリン(FeTETP)を用い，センサーの作製と評価を行った(Fig. 1).

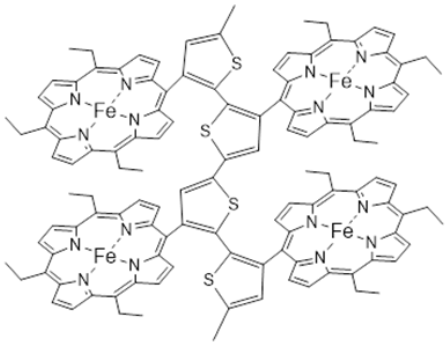


Fig. 1 FeTETP の重合モデル

２．実験

加熱還流により目的の鉄ポルフィリンの構造を有するチオフェン一置換ポルフィリン(H_2TETP)を合成し，H_2TETP に対して加熱還流条件下鉄イオンを挿入し FeTETP を合成した. 構造解析は UV-vis, ^{1}H-NMR, ESI-MS により行った．FeTETP 修飾電極の作製は，FeTETP に軸配位子として 1-Methylimidazole を添加したモノマー溶液にガラス状カーボン電極(GCE)を浸漬させ，サイクリックボルタンメトリー(CV)による電解重合法により修飾した. 修飾確認は微分パルスボルタンメトリー(DPV)により行った. $O_2^{-\cdot}$検出評価は，キサンチン(XAN)溶液にキサンチンオキシターゼ(XOD)添加し $O_2^{-\cdot}$を発生させ，クロノアンペロメトリー(CA)により測定した. また，FeTETP 修飾電極と FeT3ThP 修飾電極において $O_2^{-\cdot}$に対する定量測定を CA により行った.

３．結果および考察

H_2TETP 及び FeTETP の合成は，UV-vis，^{1}H-NMR，ESI-MS により目的物のピークの検出により確認した. FeTETP 修飾電極の作製において，電解重合による FeTETP 重合体の形成は，重合部位であるチエニル基由来の酸化ピークの減少を CV により検出できたことによりその進行が認められた．また，FeTETP 重合体の GCE への修飾は，FeTETP の鉄のレドックスピークを DPV により検出したことで確認した．$O_2^{-\cdot}$検出評価をおこなったところ，XAN 溶液に XOD を添加した直後，電流上昇が CA により検出された．これは，FeTETP の Fe と $O_2^{-\cdot}$の電子の授受から電流応答を観測したと考えられる．FeTETP 修飾電極の $O_2^{-\cdot}$に対する定量測定は，$O_2^{-\cdot}$濃度範囲 0～2.0μM で線形性が得られ，FeT3ThP 修飾電極と比較し高い電流応答となった．(Fig. 2)これは，FeTETP が直線的に重合し、立体的に重合する FeT3ThP よりも重合体の導電性が向上したからであると考えられる.

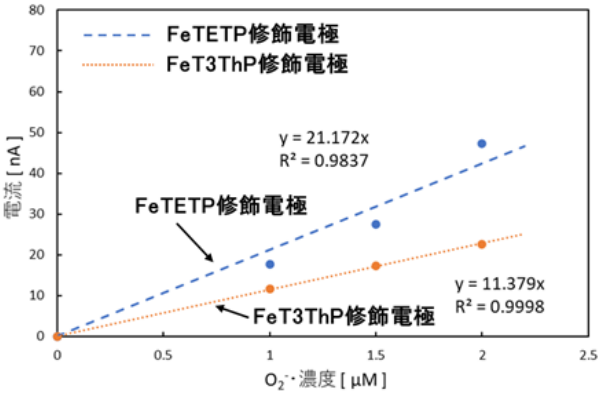


Fig. 2 2 つの電極による定量測定の結果比較

(1) 湯浅真，オレオサイエンス, **12**,12 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション4（一般講演4）

座長:今林 慎一郎(芝浦工業大学)

2021年9月8日(水) 11:15 ～ 12:15 A会場(S1) (E215)

主催：分子機能電極研究会Zoomはこちら

[1A09] 血中薬物濃度モニタリングへの応用を目指した導電性ダイヤモンドライクカーボン(DLC)電極の作製

○大石 勇太[1]、近藤 剛史[1]、平塚 傑工[2]、東條 敏史[1]、湯浅 真[1]（1. 東京理科大学、2. ナノテック株式会社）

11:15 ～ 11:30

[1A10] ダイヤモンド電極を用いた抗がん剤ドキソルビシンのヒト血清中遊離型測定

○森山 英人[1]、緒方 元気[1]、梨本 遥馬[2]、古川 良明[1]、日比野 浩[3]、楠原 洋之[2]、栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学理工学部、2. 東京大学大学院薬学系研究科、3. 大阪大学大学院医学系研究科）

11:30 ～ 11:45

[1A11] 二酸化マンガン層間に孤立した Ag^{+}イオンの in situ還元と ORR

清水 智仁[1]、北村 仁[1]、片山 祐[1]、○中山 雅晴[1,2]（1. 山口大学、2. ブルーエナジーセンター）

11:45 ～ 12:00

[1A12] La, Gdによる Pt粒子表面の合金化処理と酸素還元反応における電極触媒活性の検討

○田中 詩乃[1]、稲川 友貴[1]、大塚 海斗[1]、松本 太[1]、郡司 貴雄[1]（1. 神奈川大学）

12:00 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1A09

血中薬物濃度モニタリングへの応用を目指した導電性ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 電極の作製

○大石勇太[1]，近藤剛史[1]，平塚傑工[2]，東條敏史[1]，湯浅真[1]（東理大[1]，ナノテック[2]）

Preparation of Conductive Diamond-Like Carbon (DLC) Electrodes for Application to Therapeutic Drug Monitoring

Yuta Oishi,[1] Takeshi Kondo,[1] Masanori Hiratsuka,[2] Toshifumi Tojo,[1] and Makoto Yuasa[1] (Tokyo Univ. of Sci.,[1] Nanotec Corp.[2])

１．目的

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) は、化学的安定性や生体親和性に優れていることから、生体環境中からの物質検出を行う電気化学センサーの電極材料として有用である[1]。電気化学検出は、高感度測定が可能であり、生体中での薬剤のリアルタイムモニタリングへの応用も可能である。しかし、血中での電気化学検出を行う上で問題となるのが、タンパク質などが電極表面に付着することにより感度の低下をおこす、ファウリングである。本研究では、ファウリングの抑制が期待できる DLC 電極の血中薬剤濃度測定への応用を検討するため、ぜんそく治療薬であるテオフィリンのウシ血漿中からの検出特性を評価した。

２．実験

HiPIMS 法により、Si 基板上に DLC 薄膜を成膜し、DLC 電極を作製した。ファウリングの影響を最も抑制できる DLC 電極を作製するため、DLC 成膜時の基板電圧を 50 V と 90 V とし、成膜を行った。ウシ血漿にテオフィリンを溶解させ、0, 50, 100, 200, 250 μM のテオフィリン溶液を調製した。これらの溶液に 2 種類の DLC 電極を浸漬して、浸漬直後 (0 分) 、60 分、120 分、180 分経過後にそれぞれサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った。

３．結果および考察

XPS の C 1s スペクトルの波形分離から、基板電圧 50 V と 90 V の DLC 電極における sp^3/sp^2 炭素比が、それぞれ 0.426、0.638 であることが分かった。基板電圧 50 V 及び 90 V で成膜した DLC 電極を用いて CV を行った結果、血漿中に 180 分浸漬した後でも、直線性を持った検量線を得られることが分かった (Fig. 1.) 。しかし、前者の DLC の 250 μM におけるシグナル-バックグラウンド (S/B) 比は、0.293 であったのに対し、後者の DLC では、1.16 であることが分かった。これは、sp^2 炭素成分が多いほうがバックグラウンド電流が大きくなり、また、π-π 相互作用により血漿中のタンパク質が電極表面に吸着しやすくなるため、sp^2 炭素成分の多い、基板電圧 50 V で作製した DLC 電極のほうが、より S/B 比が小さくなったと考えられる。

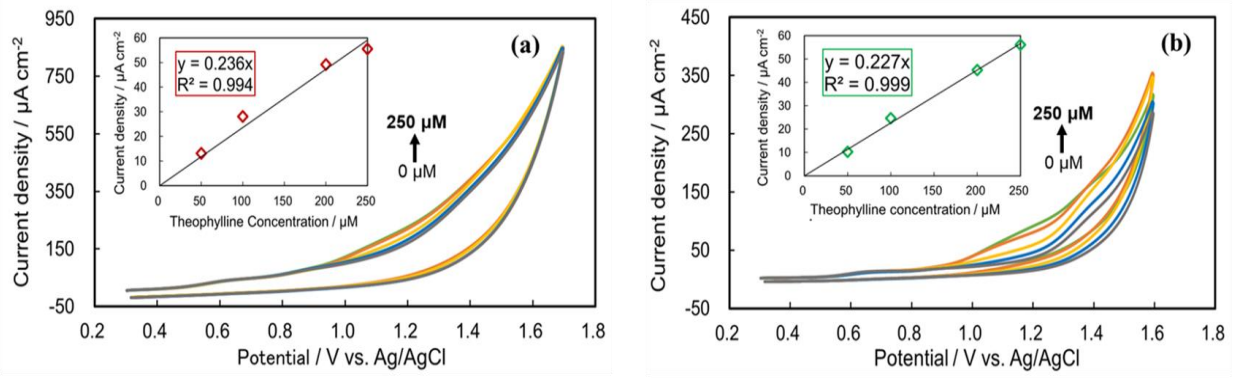


Fig. 1. CVs for 0-250 μM theophylline at DLC electrode prepared under the substrate voltage of (a) 50 V , (b) 90 V in bovine plasma after immersion for 180 min. Inset shows the corresponding calibration curve. Potential sweep rate was 100 mV/s.

(1) C. Liu et al., *Appl. Surf. Sci.* **436**, 967–968 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A10

ダイヤモンド電極を用いた抗がん剤ドキソルビシンのヒト血清中遊離型測定

○森山 英人[1], 緒方 元気[1], 梨本 遥馬[2], 古川 良明[1], 日比野 浩[3], 楠原 洋之[2], 栄長 泰明[1]
(慶應大[1], 東京大[2], 大阪大[3])

Electrochemical Measurement of Free Drug Fraction in Human Serum Using Boron-Doped Diamond Electrodes: Anti-Cancer Drug Doxorubicin

Hideto Moriyama[1], Genki Ogata[1], Haruma Nashimoto[2], Yoshiaki Furukawa[1], Hiroshi Hibino[3], Hiroyuki Kusuhara[2], Yasuaki Einaga[1]
(Keio Univ.[1], The Univ. of Tokyo[2], Osaka Univ.[3])

１．目的

患者に投与された薬物は、血中でタンパク質と結合する結合型と、そうでない遊離型に分かれる。この比率は薬物によって様々だが、どの薬物においても体内で薬効を示すのは遊離型のみである[1]。遊離型濃度は患者への薬効を評価する重要な指標となるため、臨床場面に応用できる簡便な測定方法が求められている。現在遊離型の測定は、液体クロマトグラフィーなどの機器分析による手法がほとんどであるが、これらの手法は操作が煩雑であり、測定に多くの時間を要することから、臨床場面での測定に向いていない。そこで本研究では、より簡便かつ高速な測定を実現するために、ホウ素ドープダイヤモインド電極（BDD）による電気化学測定を試みた。BDD は物理的かつ化学的に安定であり、また低い表面活性による化学種への吸着耐性も有するため、タンパク質などの妨害物質が多い生体内にてセンサーとして多く用いられている。本研究では BDD を用いて、電気化学的手法によってドキソルビシンの遊離型を測定し、その評価を行った。

２．実験

測定対象として、抗がん剤であるドキソルビシン(Doxorubicin)を用いた。作用極には仕込みホウ素濃度 1% の BDD を、対極には白金線、参照極には銀/塩化銀電極を使用し、電気化学測定についてはリニアスイープボルタンメトリー(LSV)にて評価を行った。このとき測定の前後には、前処理として 0.5 M NaOH 水溶液中での 3 分間の超音波洗浄、および 0.1 M H_2SO_4 水溶液中での−3.0 V、10 分間のクロノアンペロメトリー(CA)を行った。

３．結果および考察

0.1 M リン酸緩衝液 (pH 7.4) に溶解したドキソルビシンの LSV 測定により、還元ピークが-0.55 V *vs.* Ag/AgCl に観測された。ピーク電流値は pH によって変化し、アントラキノンの反応機構[2]と同様の傾向を確認した。また pH 5.1, 6.0, 7.4 にて濃度を変化させて測定を行い、それぞれ検量線を得ることが出来たため、電気化学計測が可能であることが示された。

続いて、ヒト血清サンプルを用いてドキソルビシンの遊離型測定を行った。限外ろ過によってタンパク質結合型を除去し、遊離型のみを含むサンプルを測定した。先に作成した検量線を用いることで、血清中の遊離型濃度を算出した。また、遊離型の割合が LC-MS/MS での測定結果とほぼ一致し、先行研究[3]とも近い結果となったことから、BDD によるドキソルビシンの遊離型濃度測定が可能であることが示された。

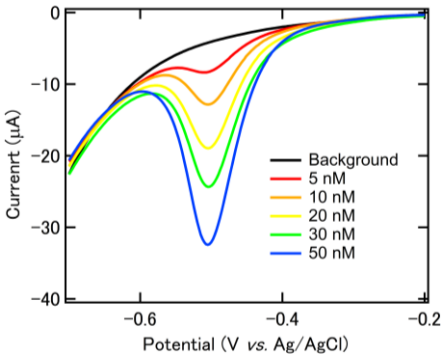


図 1　ドキソルビシンの LSV 測定結果 (pH 6.0)

(1) Bohnert, T. & Gan, L. S. Plasma protein binding: From discovery to development. *Journal of Pharmaceutical Science*s **102** 2953 (2013).
(2) Christopher Batchelor-McAuley, Qian Li, Sophie M. Dapin, Richard G. Compton, J. Phys. Chem. B, **114**, 4094 (2010)
(3) 根岸嗣治, 高平汎志, 基礎と臨床, **7**(3), 425 (1973)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A11

二酸化マンガン層間に孤立した Ag^+イオンの in situ 還元と ORR

清水智仁[1]，北村　仁[1]，片山　祐[1]，○中山雅晴[1,2]
（山口大院創成科学[1]，ブルーエナジーセンター[2]）

In Situ Reduction of Ag^+ Ions Isolated in the Interlayer Space of Manganese Dioxide for ORR

Tomohito Shimizu,[1] Jin Kitamura,[1] Yu Katayama,[1] Masaharu Nakayama[1,2]
(Yamaguchi Univ.[1], Blue Energy Center for SGE Technology[2])

1．目的　触媒の微小化は活性化のための常套手段である。しかし，微小金属粒子は表面エネルギーが大きく，凝集し易い。このため，ナノカーボンなど様々な担体の表面や細孔が用いられてきた。電析法により作製される担体はスケーラビリティーや外部回路との間で電子輸送が可能という点でメリットが大きい[1]。本研究では，電析法により作製した積層二酸化マンガンの層間に Ag^+イオンをインターカレートし，外部回路からの電子注入により，*in situ* で Ag^0粒子を合成した。このようにして得た微小 Ag^0粒子を酸素還元反応(ORR)に適用した。

2．実験　フッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス電極を 50 mM TBACl を含む 2 mM $MnSO_4$ 水溶液に浸漬し，アノード電解することで TBA^+/MnO_2 修飾 FTO 電極を作製した。この電極を 5 mM $AgNO_3$ 水溶液中に 24 h 浸漬することで MnO_2 層間の TBA^+と液相の Ag^+をイオン交換した(Ag^+/MnO_2)。この Ag^+/MnO_2 薄膜を 1.0 M NaOH 水溶液に移し，+0.05 V(vs. Hg/HgO)でカソード分極した。電極のキャラクタリゼーションのために，分極前後に XRD と XPS 測定を行った。ORR 測定では，Ag^+/MnO_2 薄膜を同じ手順でカーボンペーパー(CP)上に作製した。この電極ガス拡散電極(GDE)セルに組み込んだ。GDE セルの上部は 1.0 M NaOH で満たし，下部から湿潤 O_2 ガスを導入しながら，リニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行った。比較のため，Na^+イオンをインターカレートした積層 MnO_2(Na^+/MnO_2)，電析 Ag^0について同様の実験を行った。

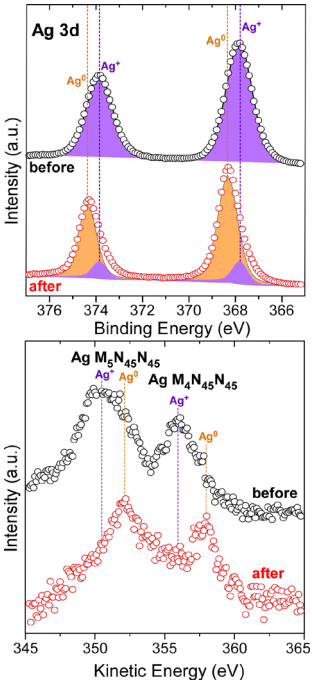


Fig. 1 XPS spectra of Ag^+/MnO_2 before and after polarization at +0.05 V (vs. Hg/HgO).

3．結果および考察　カソード分極前後の Ag^+/MnO_2 の XPS スペクトルを得た。Mn 3s のダブレットピークの分裂幅(ΔE)より，Mn の平均酸化数は分極前の 3.79 から分極後の 3.66 に減少し，酸化物中の Mn^{4+}が Mn^{3+}に還元されたことを確認した。このとき，Ag 3d 領域，Ag-MNN 遷移から Ag^+が Ag^0に還元されたことが示された(Fig. 1)[2]。同時に Na 1s 領域で Na^+によるピークが新たに現れた。XRD において分極後も層構造が維持されており，$Mn^{4+}\rightarrow Mn^{3+}$と $Ag^+\rightarrow Ag^0$に対する電荷補償のため，液相の Na^+が層間に取り込まれたと推察される。

次に，Ag^+/MnO_2，Na^+/MnO_2，電析 Ag^0を被覆した CP を GDE セル中でカソード掃引したときの LSV を Fig. 2 に示す。拡大図より，Ag^+/MnO_2 薄膜では+1.11 V(vs. RHE)に $Ag^+\rightarrow Ag^0$によるカソードピークが観察された。次いで，+0.9 V 付近から ORR 電流が観察された。Ag^+/MnO_2 の ORR 電流は Na^+/MnO_2 よりもはるかに大きい。また，電析 Ag^0よりも開始過電圧が貴である。Ag^+/MnO_2 のターフェル勾配(58.6 mV/dec)は Na^+/MnO_2 のそれ(101.2 mV/dec)よりもはるかに小さく，電析 Ag^0に匹敵する。以上より，MnO_2層間の Ag^+が *in situ* 還元され，その結果生成した微小 Ag^0粒子が ORR に高い触媒活性を示したと考えられる。

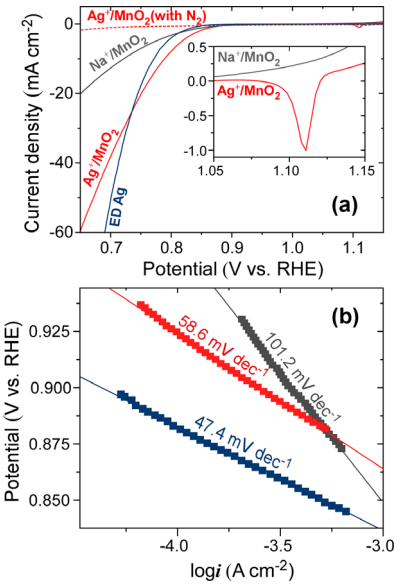


Fig. 2 (a) LSVs of the indicated catalysts on a CP substrate taken in a GDE cell with O_2 gas flow and (b) the corresponding Tafel plots.

(1) K. Nagita, Y. Yuhara, K. Fujii, Y. Katayama, M. Nakayama, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 28098–28107 (2021).
(2) A. M. Ferraria, A. P. Carapeto, A. M. B. Rego, *Vacuum* **86**, 1988–1911 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A12

La, Gd による Pt 粒子表面の合金化処理と酸化還元反応における電極触媒活性の検討

○田中 詩乃[1], 稲川 友貴[1], 大塚 海斗[1], 松本 太[1], 郡司 貴雄[1]（神奈川大工院[1]）

Synthesis of PtLa and PtGd Bimetallic Alloys and Electrocatalytic Activity towards Oxygen Reduction Reaction

Shino Tanaka,[1] Tomoki Inagawa,[1] Kaito Otsuka,[1] Futoshi Matsumoto,[1] and Takao Gunji[1] (Kanagawa Univ.,[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池のカソード側で進行する酸素還元反応(ORR)は Pt 電極触媒上で進行する．今まで, Pt と 3*d* 遷移金属の組み合わせやコアシェル化など, Pt 触媒の質量活性の向上を目指す研究が数多く行われてきた．ごく最近では Pt と希土類元素を合金化(Pt-*RE*; *RE* = La, Ce, Pr, Gd, Tm など)することで，極めて高い触媒活性を示すことが報告されている.[1] しかし，化学合成法による Pt と *RE* の合金化およびナノ粒子化は極めて困難であり，過去に報告されている Pt-*RE* 触媒のほとんどはバルク体であり，化学合成による Pt-*RE* 合金についての報告例は少ない．そこで本研究では Pt ナノ粒子を含む非プロトン性溶媒中で *RE* の前駆体を強力な還元剤によって還元させることで, Pr- (= La, Gd)を合成することを試みた．また，合金化した触媒の ORR 活性の検討を行った．

２．実験

La および Gd の前駆体として $LaCl_3$ および Gd(III)acetylacetonate，還元剤として Lithium triethylborohydride を用いた．カーボン上に高分散担持している Pt ナノ粒子を量り取り，不活性雰囲気下で THF 中に分散させた．その後前駆体を規定量加え，さらに攪拌させた．その後，還元剤を添加し，一晩撹拌しながら保持した後，遠心分離機を用いメタノールで3回程度洗浄した．得られた粉末を真空乾燥し，環状電気炉を用い Ar 中でアニール処理を施した．

３．結果および考察

Fig. 1 に Pt/C および得られた PtLa/C, PtGd/C の焼成後の XRD 結果を示す. PtGd/C の場合, 500 ～ 800 ℃ まで焼成温度を上げた場合でも, Pt のピークが鋭くなるだけでほとんどピークの変化が見られなかった．PtLa/C の場合, 500 ℃, 700 ℃の焼成では Pt/C と同様の回折パターンが得られたが, 800 ℃の場合, PtLa の金属間化合物に由来するピークと完全に一致していた．また，同時に Pt(111)に由来するピークも観察された. Fig. 2 に Pt/C および 800 ℃でアニール処理を施した Pt_5La/C の TEM 画像と粒子系分布を示す. Pt/C の場合, Pt の粒子径が小さく，平均粒子径が 2.33 nm であった．一方で Pt_5La の場合, Pt/C と比べて粒子径が大きくなっていたが，平均粒子径が 5.93 nm であった．これはアニールによるシンタリングと La の添加によるものだと考えられる．このことから，本手法を用いることによって，Pt-La の合金ナノ粒子が得られることがわかった．発表では合成した Pt-La の ORR 活性についても報告する．

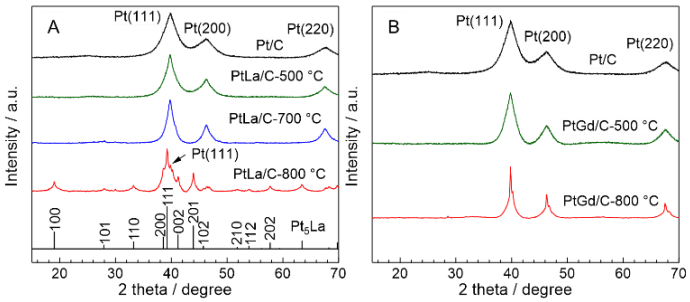


Figure 1 合成した(A)Pt-La/C および(B)Pt-Gd/C の粉末 X 線回折図

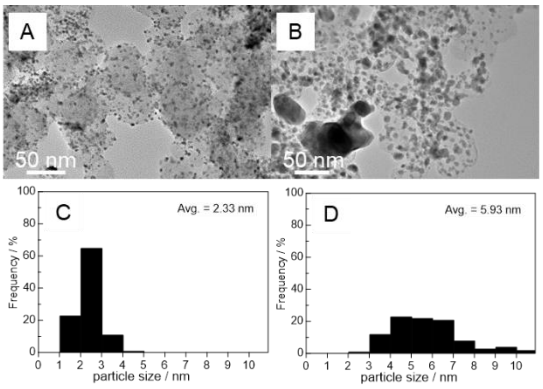


Figure 2 (A, C) Pt/C および(B, D) 800 ℃でアニール処理した Pt_5La/C の(A-B)TEM 像および(C-D)粒子径分布

(1) Escudero-Escribano et al., *Science* 2016, **352**, 73.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション5（特別講演1/一般講演5）

座長:北村 房男(東京工業大学)

2021年9月8日(水) 13:30 ～ 14:30 A会場(S1) (E215)

主催：分子機能電極研究会Zoomはこちら

[1A13] Pt粒子細孔内配置による触媒活性向上効果

○綾戸 勇輔[1]、堀内 洋輔[1]、永田 貴寛[1]（1. 株式会社キャタラー）

13:30 ～ 13:45

[1A14] 金属間化合物および金属酸化物担持体による電極触媒反応の促進

○松本 太[1]（1. 神奈川大学）

13:45 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1A13

Pt 粒子細孔内配置による触媒活性向上効果

○綾戸　勇輔[1]，堀内　洋輔[1]，永田　貴寛[1]（(株) キャタラー[1]）

Improvement of electrocatalytic activity of platinum particles by loading within mesoporous carbon
Yusuke Ayato,[1] Yosuke Horiuchi,[1] and Takahiro Nagata[1] (CATALER　CORPORATION[1])

1．目的

2050 年カーボンニュートラルの実現のためには、モビリティの CO_2 削減が重要課題の一つである。水素を燃料にした燃料電池車は、CO_2 を排出しないゼロエミッションビークルとして究極のモビリティである。燃料電池車の普及課題として、燃料電池のさらなる燃費向上とコスト低減の実現が求められており、これら課題を解決するためには、燃料電池反応の律速となるカソード電極触媒の性能向上が必要不可欠である。現在の膜電極接合体（MEA）の触媒層にはプロトンの伝導を促進し、且つ電解質膜との接合を一体化させるためにアイオノマーが添加されている。しかしそのアイオノマーに貴金属粒子が被毒されることで、酸素との反応効率が低下していることを見出したため、今回、直接アイオノマーが貴金属粒子表面を被毒することを抑制することができる、カーボン担体の細孔内に貴金属粒子を選択的に担持した触媒の研究開発をトヨタ自動車と共同で試みた。

2．実験

貴金属担持カーボン触媒は、以下のような手順で作製した。カーボン担体を溶液中に分散させた後、Pt 薬液と混合し、その混合液に還元剤を添加し十分に撹拌した。分散液を濾過洗浄し、固形分を乾燥機で送風乾燥した。乾燥後の粉末を不活性雰囲気中で高温熱処理を行った。得られた Pt 担持カーボン粉末を純水中に分散させた後、所望の Co 濃度となるように Co 水溶液を滴下撹拌し、還元剤を滴下した。得られた混合物は、濾過洗浄を行い、固形分を乾燥機で送風乾燥した。乾燥後の粉末を不活性雰囲気中で高温熱処理を行い、触媒金属を合金化した。上記触媒調製条件を検討することでカーボン担体に貴金属粒子がランダムに担持された触媒と貴金属粒子を細孔内配置するため選択的に担持した触媒をそれぞれ作製した。

カーボン担体にランダムに担持された貴金属粒子及び細孔内に選択的に担持した貴金属粒子の配置状態は S/TEM(Thermo Fisher 製 Themis Z)で観察した。また、触媒活性は回転ディスク電極（北斗電工製 HR-301+HZ7000)、発電特性は MEA 化を行い燃料電池評価装置（東陽テクニカ製 FDS-S-02 など）で測定した。

3．結果および考察

Fig.1 に 3D-TEM にて観察したカーボン担体上の貴金属粒子の担持状態を示す。カーボン担体に貴金属粒子がランダムに担持された触媒（Fig.1A）ではカーボン担体の表面にも多くの貴金属粒子が担持されているが、一方、貴金属粒子を細孔内配置するため、選択的に担持した触媒（Fig.1B）ではカーボン担体の細孔内に優先的に配置できていることがわかった。これらの触媒を用いた MEA で電池性能試験を行ったところ、貴金属粒子を細孔内配置するため、選択的に担持した触媒は高性能であることがわかった。これは、貴金属粒子がカーボン細孔内に配置されたことにより、アイオノマー被毒を抑制できる触媒となり、反応効率を向上させることができたと考えられる。

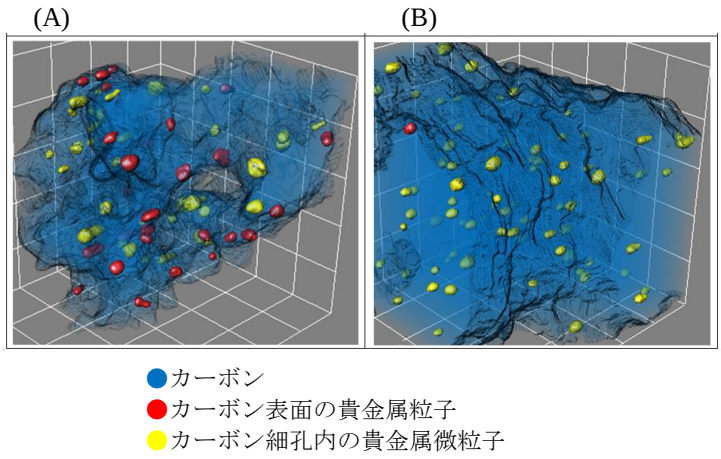


Fig. 1 カーボン担体上の貴金属粒子の担持状態
（A ランダム担持、B 細孔内選択担持）

謝辞　本研究開発にご協力いただきましたトヨタ自動車株式会社様に感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A14

金属間化合物および金属酸化物担持体による電極触媒反応の促進

○松本　太（神奈川大）

Enhancement of Electrocatalytic Reactions with Ordered Intermetallic Compounds and Metal Oxide Supports

Futoshi Matsumoto (Kanagawa Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池のカソード側で生じる酸素還元反応(ORR)の触媒として、カーボンブラック(CB)上に担持した白金(Pt)触媒(Pt/CB)が用いられている。しかし、Pt を用いた場合においても、ORR で高い過電圧が生じてしまう。また電極触媒の担持体として使用されている CB が ORR 中における高電位域で酸化反応が生じてしまうことによる触媒性能の低下が問題となっている。これらの問題点を解決するために、我々の研究グループではカップスタック型カーボンナノチューブ(CSCNT)上に TiO_2 などの酸化物を担持させ、その酸化物上に Pt あるいは Pt 系金属間化合物を担持した電極触媒において、Pt/CB よりも高い ORR 活性が得られることを報告してきた。さらに ORR 活性と触媒粒子表面の Pt 原子の電子状態の関係を考察してきた。本講演では、Pt/CB と Pt/TiO_2/CSCNT の活性および性能耐久性の比較、Pt/金属酸化物(MO_x)/CSCNT における MO_x の種類と ORR 活性の関係、PtX/TiO_2/CSCNT の活性の変化などについて説明する[1-3]。

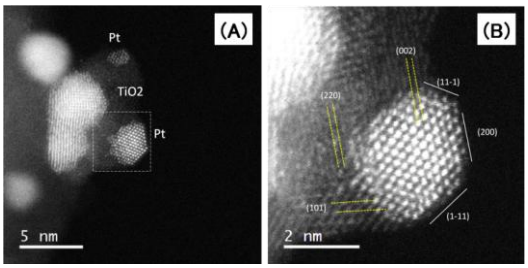


Fig. 1 HAADF-STEM images of Pt/TiO_2/CSCNT samples with (A) Low- and (B) high-magnification. The high-magnification image in (B) was collected from the selected areas denoted by the dotted square in (A).

２．実験

Pt/金属酸化物(MO_x)/CSCNT の合成においては、例えば Pt/TiO_2/CSCNT の場合、硫酸と硝酸の混酸中で親水化処理を施した CSCNT と TiO_2 の前駆体である Titanium tetra isoproxide を加え 1 h 攪拌した後、H_2O を添加し熱処理を施すことによって TiO_2/CSCNT を得た。TiO_2/CSCNT の TiO_2 上への Pt の析出には光電着法を用いた。TiO_2/CSCNT を分散させた水溶液中に Pt の前駆体(H_2PtCl_6)を添加し、メタノールを犠牲試薬として紫外光を 12 h 照射することによって得た。PtPb/TiO_2/CSCNT は、エチレングリコールを溶媒および還元剤として使用し、Pt/TiO_2/CSCNT に，Pb の前駆体である $Pb(AcO)_2$ を添加しマイクロ波を照射することにより合成した。

３．結果および考察

Fig. 1 は走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて、合成した Pt/TiO_2/CSCNT における Pt と TiO_2 の界面を観察した結果である。Pt ナノ粒子は凹凸が激しい TiO_2 表面にめり込んだ形で析出していることが観察できる。このサンプルを用いて ORR 活性やその耐久性を評価したところ、Pt/CB に比べて高い触媒活性および触媒活性の耐久性が高いことが分かった。そこで触媒活性の耐久性を確認するために ORR を 2000 サイクル行った後の Pt ナノ粒子の析出状態を観察したところ(Fig. 2)、Pt/CB および Pt/CSCNT においては、Pt 粒子の形状が大きくなっていることがわかる。一方、Pt/TiO_2/CSCNT においては粒子の大きさがほとんど変化なく、ORR を繰り返し行っても、Pt 粒子の凝集、担持体の酸化などが起こらないことが確認できた。

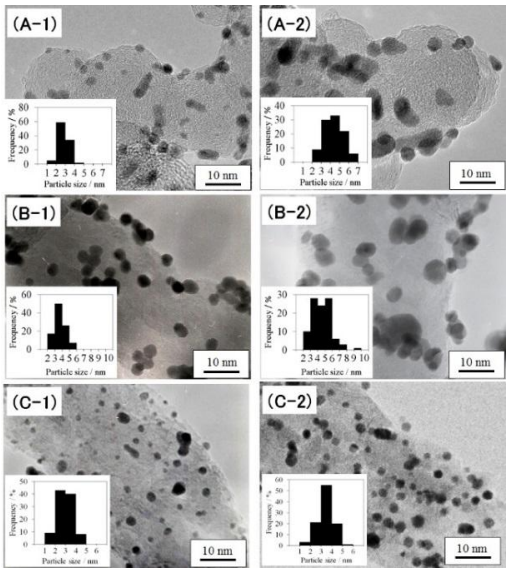


Fig. 2 TEM images of (A) Pt/CB, (B) Pt/CSCNT and (C) Pt/TiO_2/CSCNT obtained (1) before and (2) after 2000 potential cycles in the potential region from 0.05 to 1.1 V (*vs.* RHE).

(1) F. Ando, T. Tanabe, T. Gunji, T. Tsuda, S. Kaneko, T. Takeda, T. Ohsaka, F. Matsumoto, *Electrochim. Acta*, **232**, 404 (2017). (2) F. Ando, T. Tanabe, T. Gunji, S. Kaneko, T. Takeda, T. Ohsaka, F. Matsumoto, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1(6)**, 2844 (2018). (3) F. Ando, T. Gunji, T. Tanabe, I. Fukano, H.D. Abruña, J.Wu, T.Ohsaka, F. Matsumoto, *ACS Catal.*, **11**, 9317 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション6（一般講演6）

座長:郡司 貴雄(神奈川大学)

2021年9月8日(水) 14:30 ～ 15:00 A会場(S1) (E215)

主催：分子機能電極研究会Zoomはこちら

[1A15] 回転リングディスク電極法による金属ポルフィリン修飾電極の電気化学的 CO_2 還元生成物の解析

○小林 拓未[1]、佐藤 潔[1]、川上 浩良[1] （1. 東京都立大学大学院）

14:30 ～ 14:45

[1A16] 陽極酸化による錫電極の CO_2電解還元特性の向上

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

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1A15

回転リングディスク電極法による金属ポルフィリン修飾電極の電気化学的 CO_2 還元生成物の解析

○小林拓未[1]，佐藤　潔[1]，川上浩良[1]（都立大院[1]）

Analysis of Electrochemical CO_2 Reduction Products of Metal Porphyrin-Modified Electrodes by Rotating Ring-Disk Electrode Method

Takumi Kobayashi,[1] Kiyoshi Sato,[1] and Hiroyoshi Kawakami[1] (Graduated School of Tokyo Metropolitan Univ.[1])

1．目的

金属ポルフィリンや金属フタロシアニンは，電気化学的 CO_2 還元反応において CO_2 を CO へ選択的に還元する触媒作用を持つことで知られている．フェニル基の 2,6-位に OH 基を有するテトラフェニル金属ポルフィリン（M(*o*-OH)TPP）（Fig. 1）は，OH 基が還元中間体の安定化やプロトン移動に寄与することで高い触媒活性を示すことが報告されているものの，不均一系での検討はこれまでなされていない[1]．

本研究では，M(*o*-OH)TPP（M = Fe^{II}, Co^{II}）で修飾した電極を作製して，その電気化学的 CO_2 還元活性の比較を均一系の場合と比較すると共に，印可電位と還元生成物選択性の関係および電解液の対流が反応に与える影響について，回転リングディスク法[3]により分析した．

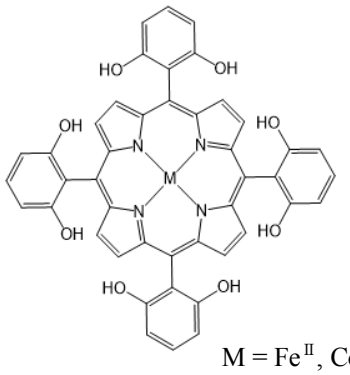


Fig. 1. Chemical structure of M(*o*-OH)TPP.

2．実験

M(*o*-OH)TPP（M = Fe^{II}, Co^{II}）は既報に従い合成した[1,2]．修飾電極は，グラッシーカーボンディスク電極上に触媒インクをドロップキャストする方法で作製した．電解液として 0.1 M $KHCO_3$ 水溶液を用いた際の各触媒の中心金属 1 価/0 価のレドックス電位および CO_2 還元活性は，それぞれ N_2 および CO_2 飽和下でのサイクリックボルタンメトリーにより測定した．また，CO_2 還元生成物の同定および選択性は，回転リングディスク電極法（Pt-GC 電極）により評価した．

3．結果および考察

修飾電極を静止した状態での最大還元電流密度は，Fe(*o*-OH)TPP では 18.4 mA cm^{-2}（-1.2 V vs. Ag|AgCl），Co(*o*-OH)TPP では 7.53 mA cm^{-2}（-1.1 V vs. Ag|AgCl）であり．どちらの触媒も均一系での最大還元電流密度と比較して大幅に増加した．

Fig. 2 には，Fe(*o*-OH)TPP 修飾電極の回転数を 1600 rpm に固定して，印可電位を-1.1 V から-1.4 V (vs. Ag|AgCl)まで変えた際の還元反応生成物を白金リング電極で検出したボルタモグラムを示した．ディスク電極電位が-1.2 V (vs. Ag|AgCl) のときに，CO の酸化波（+0.92 V vs. Ag|AgCl）は最大電流値を示した．このときの CO のファラデー効率は 85.7%であった．CO 酸化のピーク電位は，ディスクの印加電位が-1.1 V(vs. Ag|AgCl)のときと比較して正側にシフトしたが，-1.2 V（vs. Ag|AgCl）よりも卑な電位では逆方向にシフトした．また，ディスク電極電位が-1.2 V から-1.4 V (vs. Ag|AgCl)では，リング電極側の+0.6 V (vs. Ag|AgCl）付近に水素酸化波が観測された．CO 酸化電位の変化は，CO_2 還元および併発する水素発生に伴う電極近傍の局所 pH 変化に起因するものであり，その変化量は電極の回転数増加と共に減少した．

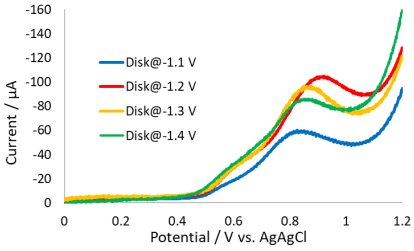


Fig. 2. Voltammograms of Fe(*o*-OH)TPP-catalyzed CO_2RR products detected by Pt ring electrode (1600 rpm).

(1) C. Costentin, G. Passard, M. Robert, and J.-M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*,**136**, 33 (2014).
(2) J. Jack, E. Park, P.-C. Maness, S. Huang, W. Zhang, and Z. Ren, *Inorg. Chim. Acta,* **507**, 119594 (2020).
(3) F. Zhang and A. C. Co, *J. Electrochem. Soc.* **167**, 046517 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A16

陽極酸化による錫電極の CO_2 電解還元特性の向上

〇高辻義行，森本将行，藤田波輝，春山哲也（九工大）

Improvement of CO_2 electrochemical reduction tin electrode by anodization

Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Namiki Fujita and Tetsuya Haruyama (Kyutech)

１．目的

地球温暖化は地球環境に大きな悪影響を及ぼしており、その抑制と解決は地球的課題である。人間の活動によって排出される温室効果ガスの大部分が二酸化炭素であり、その大気中濃度と気温の上昇には一定の相関関係が存在する。そのため、二酸化炭素の削減は地球温暖化解決につながる重要なアプローチの一つであり、研究が進められている。なかでも電解還元は、二酸化炭素の削減を行う化学的手段の 1 つであり、生成物として、ギ酸や炭化水素類などの有用な化合物を生成できることから、炭素循環型社会形成の一助となることが期待されている。電解還元は、流れる電子の大部分が反応に利用されることからエネルギー変換効率が非常に高いことに加え、電解に用いる金属種によって生成物選択性を獲得できることが先行研究によって明らかになっている。これは、電極表面の各金属種原子と、反応中間体との結合エネルギーの違いが反応経路に影響を与える為であるとされている。しかし、金属電極をそのまま用いた場合、反応生成物の生成量や選択性の高さに課題が残る。そのため、電極表面の微細構造が重要視され、メッキやナノワイヤ―構造の構築、多孔質化等の手法によって、電極表面の改質を行うことで反応生成物の生成量や選択性の向上を企図した研究が世界中で行われている。本研究では、ギ酸に生成物選択性を有する Sn を電極として、電極表面の微細構造を陽極酸化により改質し、その特性を解析した。

２．実験

電極の調製

未処理 Sn 電極 ; Sn 板をアセトンと超純水に浸漬し超音波洗浄を行い、塩酸水溶液を用いて洗浄を行った。還元処理 Sn 電極 ; Sn 板の還元処理は、未処理 Sn 電極を乳酸水溶液中、2 電極系を用いて、- 2 V を 5 分間印加することによって、還元処理を行った。陽極酸化処理 Sn 電極 ; Sn 板の陽極酸化処理は、未処理 Sn 電極を乳酸水溶液中、2 電極系で行い、-2V を 5 分間の後、7V を 1 分間印加することによって、陽極である Sn 板の酸化を進行させた。

CO_2 電解還元

CO_2 を飽和溶存させた重炭酸カリウム溶液を用い、3 電極系で行った。反応系は、プロトン交換膜で仕切られた H 型セルを用いて、作用極に陽極酸化 Sn 電極、対極に Pt 電極、参照電極に Ag/AgCl 電極を用いて行った。電解溶液には常に CO_2 を通気した状態で、30 分間電位を印加して CO_2 還元を行った。気相成分はガスバックに回収し、分析した。

３．結果および考察

陽極酸化処理を行った電極表面には多数の細孔が生じていた。また、XRD 分析により、陽極酸化処理を行うことで特定指数面への偏りが見られなかった結晶面が、低指数面寄りに配向することが示された。これは、エネルギー的に不安定な高指数面が陽極酸化処理によって優先的に溶出したことで、多孔質構造となったと考えられる。CO_2 の電解還元の結果、乳酸で処理を行った電極は- 0.6 V vs. RHE でギ酸の生成が確認された。各 Sn 電極の部分電流度を比較したところ、ギ酸の部分電流密度が、陽極酸化処理 Sn 電極は明らかに大きな部分電流密度を示した。一方で、水素の部分電流密度を比較すると、各電極で有意差は見られなかったことから、ギ酸生成量の増加は、細孔形成によることを示唆している。ギ酸生成の活性が電極表面における Sn 酸化物の影響について確認するため、XPS を用いて各電極の表面における構成元素の分析を行った。各電極を比較したところ、電解還元前の電極では差がみられるが、電解還元後の電極を比較すると、有意差は確認できなかった。また、電極表面の組成比の遷移は電流値の変動から、最初の数分程度であり、すぐに組成比の変化が完了すると考えられる。そのため、酸化物の組成比による生成物への影響は少ないと考えられる。これらのことから、陽極酸化によるギ酸生成の活性向上は、表面の酸化物組成比よりも表面構造が大きいと考えられる。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション7（一般講演7）

座長:郡司 貴雄(神奈川大学)

2021年9月8日(水) 15:15 ～ 15:45 A会場(S1) (E215)

主催：分子機能電極研究会Zoomはこちら

[1A17] 単一銅原子触媒によるガス状 COの選択電解還元

○大橋 圭太郎[1]、原田 隆史[1]、神谷 和秀[1]、中西 周次[1] （1. 大阪大学）

15:15 ～ 15:30

[1A18] 動的ソフトテンプレート法によるポーラス金ナノシート膜の合成と電極触媒への応用

○芝 駿介[1]、松口 正信[1]、國武 雅司[2]、丹羽 修[3]、加藤 大[4] （1. 愛媛大学、2. 熊本大学、3. 埼玉工業大学、4. 産業技術総合研究所）

15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

1A17（仮）

単一銅原子触媒によるガス状 CO の選択電解還元

○大橋圭太郎[1]，原田隆史[1]，神谷和秀[1]，中西周次[1]（大阪大学[1]）

Selective electrochemical reduction of gaseous CO by a copper-single atom catalyst
Keitaro Ohashi,[1] Takashi Harada,[1] Kazuhide Kamiya,[1] and Shuji Nakanishi[1] (Osaka Univ.[1])

1．目的

二酸化炭素(CO_2)の電解還元は常温常圧条件下で進行することから、近年大きな注目を集めている．しかし、C_2以上の高付加価値化合物の生成機構は複雑で、いまだ十分な選択性は得られてはいない．当研究室では、共有結合性トリアジン構造体(CTF; Figure 1)と呼ばれる多孔性高分子材料の細孔中に単一ニッケル原子を担持したNi–CTFが、CO_2からCOへの還元を高効率かつ高選択的に触媒することを見出している．[1]本研究ではこのCOのC_{2+}化合物へのアップグレーディングを目指して、同じプラットフォーム(CTF)上にCuを担持したCu–CTF のCO還元能を評価した．その結果、 (i)ガス拡散電極(GDE)を用いたCOの電解還元においては酢酸の選択的生成、さらに(ii)アンモニアを電解質に添加することでC-N結合を有するアセトアミドの生成が観測された．(Figure 1)

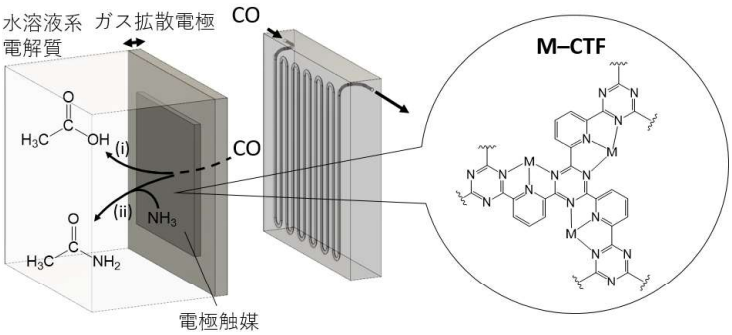


Figure 1 Structure of single metal modified Covalent Triazine Frameworks (CTF) and Gas Diffusion Electrode (GDE) cell

2．実験

Cu–CTF は既報に従い合成し、市販の GDE 上に担持した．電解液には(i)1 M KOH, (ii)5 M NH_3, 1 M KCl を用い、三極系セルでの触媒活性評価を行った．比較のため銅ナノ粒子(CuNPs)を触媒に用いた活性評価も行った．

3．結果および考察

1 M KOH を電解液に用い、−100 mA/cm^2 での定電流電解還元を行った場合の CO 還元生成物のファラデー効率(FE)を Figure 2 に示す．銅原子を単一化することにより酢酸生成の FE が 7.7 倍増加することが確認された．金属銅上ではエチレンやエタノールなどの前駆体となる CO の共吸着体が生成すると報告されている[2]が、隣り合った金属原子が存在しない単一銅原子触媒上では CO の共吸着は進行しない．そこで、我々は C=C=O 構造を有するケテンが atop 型の吸着様式で銅原子上に生成し、ケテンと水酸化物イオンが反応することで酢酸が生成しているのではないかと仮説をたてた(Figure 3)．その確認のため、ケテンと反応することが知られている NH_3 を電解質に添加すると 6.5%の FE でアセトアミドの生成が確認された．この結果は仮説の通り、単一銅原子触媒上での CO 電解還元の中間体としてケテンが生成していることを示すものである．

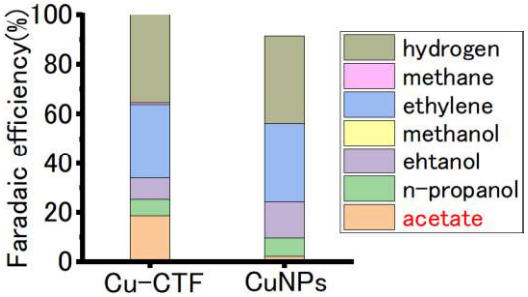


Figure 2 Faradaic efficiency for electrochemical reduction of CO in 1 M KOH

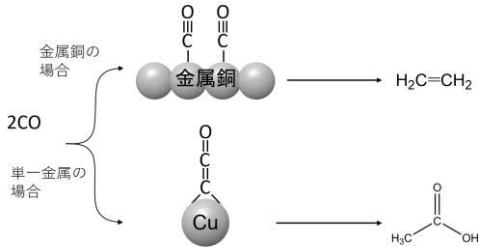


Figure 3 Proposed reaction mechanism on CuNPs and single Cu catalyst for electrochemical CO reduction

1. Su, P., *et al., Chem. Sci.* **9**, 3941–3947 (2018).
2. Calle-Vallejo, F. & Koper, M. T. M. *Angew. Chemie* **125**, 7423–7426 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A18

動的ソフトテンプレート法によるポーラス金ナノシート膜の合成と電極触媒への応用

○芝駿介[1]，松口正信[1]，國武雅司[2]，丹羽修[3]，加藤大[4]（愛媛大[1]，熊本大[2]、埼玉工大[3]、産総研[4]）

Porous gold nanosheet electrocatalyst prepared via dynamic soft templating

Shunsuke Shiba,[1] Masanobu Matsuguchi,[1] Masashi Kunitake,[2] Osamu Niwa,[3] and Dai Kato[4]
(Ehime Univ.,[1] Kumamoto Univ.,[2] Saitama Inst. Technol.,[3] AIST[4])

１．目的

グラフェンや遷移金属酸化物と比較し、金属ナノシートの研究はその合成の難しさから報告例が少ないが、近年の合成法の研究報告に伴い、盛んに研究され始めた。さらなる次のステップとして、ナノシート側面に空孔を作り出すナノテクノロジーは、分子拡散促進や比表面積増加の観点から触媒応用上極めて重要な技術であるといえる。本研究では、両連続相マイクロエマルション(BME)をメッキ反応のソフトテンプレートとして活用したポーラス金ナノシート膜の合成について報告する。BME は水相と油相がナノスケールで絡み合った三次元網目溶液構造を有し、水相にのみ金属イオンが分配することを利用し、メッキ反応場を水相に限定することが可能である。ここで、有機溶媒をシクロヘキサンとした場合はモノリス構造のナノ多孔質金が形成されるのに対し[1]、トルエンとした場合はポーラス金ナノシートが形成されることを見出した。その形成メカニズム解明とメタノール酸化反応に対する活性について報告する。

２．実験

BME は、テトラクロロ金酸と 1 M 塩酸を含む水溶液、ドデシル硫酸ナトリウム、2-メチル-2-ブタノール、および有機溶媒をそれぞれ適量混合することで形成した。BME をメッキ液として、金薄膜電極、銀塩化銀電極、白金巻線を作用電極、参照電極、対電極として三電極系を構築した。その後 10 分静置したのち、種々の電位で定電位メッキを行った。電極の表面形状は電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて観察した。

３．結果および考察

Fig. 1a にシクロヘキサンベース、1b, g”にトルエンベース BME 中での金メッキ膜の FE-SEM 像を示す。前者ではモノリス構造、後者では、厚み 40 nm 程度の金ナノシート側面に豊富なナノポアが存在する金ナノ構造が電極表面から成長したことがわかった。観察されたポーラス金ナノシートの側面の空孔は 10–数百 nm にわたり、BME の有機相部分をテンプレートとすることで形成した空孔と考えられる。種々の電気化学測定に基づき、このポーラス金ナノシートは豊富な Au(111)面とそれに準ずる Au(110)面より形成されること、および有機相であるトルエンが Au(111)面に吸着することで Au<110>方向への成長が促進された結果ポーラス金ナノシートが形成されたと考えられる。金表面積あたりのメタノール酸化ピーク電流値（specific activity）を Fig. 1b に示す。シクロヘキサン BME を用いて形成したモノリス状金ナノ多孔質が 78 μA cm^{-2}_{Au} であるのに対し、ポーラス金ナノシートでは 98 μA cm^{-2}_{Au} とより高活性であった。これは、Au{111}面が多く露出したポーラス金ナノシートが当該反応に対し活性が高いためと推察される。

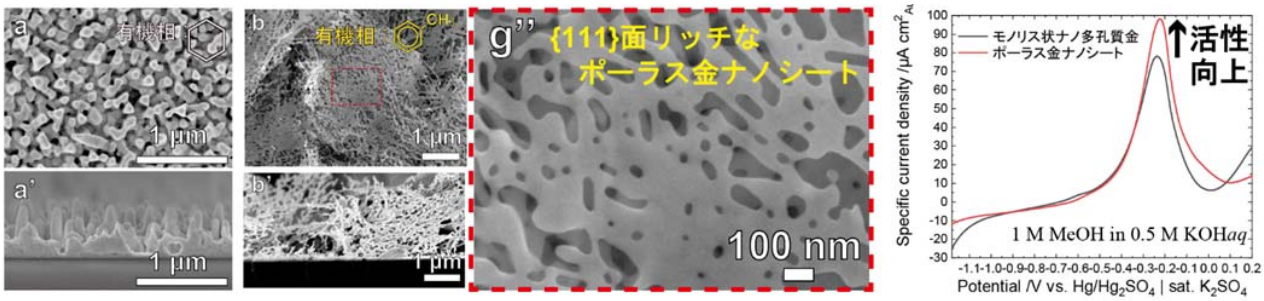


Fig. 1(a) シクロヘキサンベース BME および(b,g)トルエンベース BMG メッキ形成した金ナノ構造の表面および断面 FE-SEM 像, (b)1 M メタノールを含む 0.5 M KOH 水溶液中で得られたメタノール酸化反応のバックグラウンド減算リニアスイープボルタモグラム。走査速度は 20 mV/s

(1) S. Shiba, S. Hirabayashi, O. Niwa, D. Kato, M. Kunitake, and M. Matsuguchi, *ACS Appl Nano Mater.* **3**, 7750 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション8（一般講演8）

座長:高辻 義行(九州工業大学)

2021年9月8日(水) 15:45 ～ 16:30 A会場(S1) (E215)

主催：分子機能電極研究会Zoomはこちら

[1A19] Coドープ二酸化マンガンの塩水中での CER/OER活性の pH依存性

○村上 愛[1]、中山 雅晴[1,2] （1. 山口大学大学院、2. ブルーエナジーセンター）

15:45 ～ 16:00

[1A20] 比表面積の大きな金電極の作製とその SO_2酸化特性の評価

○安達 海斗[1]、高橋 穣人[1]、今林 慎一郎[1] （1. 芝浦工業大学）

16:00 ～ 16:15

[1A21] ポリニュートラルレッド修飾電極の水素発生触媒機能

○原田 祐弥[1]、河野 大樹[1]、Stadler Philipp[2]、新奥 孝太[3]、城石 英伸[3]、吉田 司[1] （1. 山形大学、2. ヨハネス ケプラー・リンツ大学、3. 東京工業高等専門学校）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1A19

Co ドープ二酸化マンガンの塩水中での CER/OER 活性の pH 依存性

○村上　愛[1]，中山雅晴[1,2]（山口大学大学院[1]，ブルーエナジーセンター[2]）

pH Dependence of the CER/OER Activity of Co-doped Manganese Dioxide in Brine Solution

Ai Murakami,[1] and Masaharu Nakayama[1,2] (Yamaguchi Univ.,[1] Blue Energy Center for SGE Technology[2])

１．目的

再生可能エネルギー由来の電力を使った水の電気分解は CO_2 を排出しないことから，水素製造のためのクリーンプロセスとして注目されている。無尽蔵に存在する海水の直接電解によって水素を製造できれば，その優位性はさらに高まる。海水電解の際，水素生成の対極(アノード)では水の酸化による酸素発生反応(OER)および塩化物イオンの酸化による塩素発生反応(CER)が競合する。塩素は毒性・腐食性をもつため，水素製造を目的とした場合，無害な酸素を選択的に生成する必要がある。工業用の貴金属電極触媒として知られる IrO_2 や RuO_2 は高い活性を有するが，その希少性や高コストのために代替となる遷移金属触媒が望まれている。我々は工業用電解二酸化マンガン(EMD)の結晶構造に Co を組み込み，塩水中での CER/OER 特性およびその pH 依存性を調べた。

２．実験

0.2 M $CoSO_4$ を 10 mL 調製し，N_2H_4 40 μL を加えて 5 分間攪拌した。次いでこの溶液に EMD (γ-MnO_2)粉末 0.5 g を加え，さらに 60 分間攪拌した。その後，沈殿物をろ過・乾燥させ，400 ℃で 2 時間熱処理した。得られたサンプルをアセチレンブラックおよびナフィオンと混錬し，触媒インクとして回転ディスク電極上に塗布した。電極を 1600 rpm で回転させ，0.5 M $NaClO_4$(Cl^-無し)あるいは NaCl(Cl^-有り)水溶液中での CER/OER 活性をリニアスイープボルタンメトリー(LSV)によって調べた。

３．結果および考察

Fig. 1 は EMD 粉末を $CoSO_4/N_2H_4$ で処理する前後の XRD パターンである。未処理の EMD において観察されたピークはγ-MnO_2 に帰属される。$CoSO_4/N_2H_4$ で処理した EMD では新たな結晶相は観察されなかったが，すべてのピーク位置が低角度側にシフトした。これは格子体積の増大を示しており，N_2H_4 の還元作用によって Mn^{4+}が Mn^{3+}に，O^{2-}が OH^-に変化したと推察される。Mn 3s および O 1s 領域での XPS スペクトルからは $CoSO_4/N_2H_4$ での処理後に Mn の平均酸化数が減少したことと，OH^-に由来するピークの増大が確認された。一方，Co 2p 領域では処理後の EMD でのみ Co^{3+} のピークが観察された。このことからγ-MnO_2 の原子空孔部に Co^{3+} が位置していると考えられる。以後，$CoSO_4/N_2H_4$ で処理した EMD を Co-EMD と表記する。

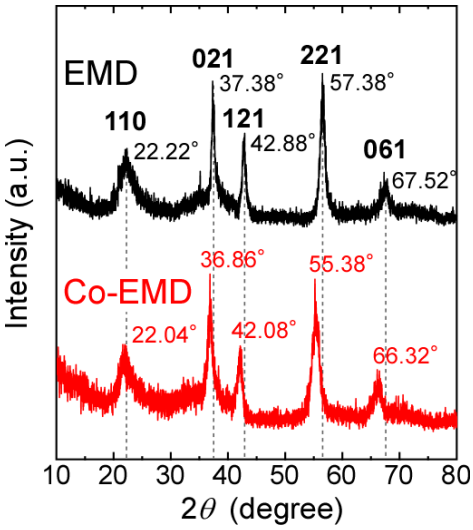


Fig. 1 XRD patterns of EMD samples before and after $CoSO_4$/ N_2H_4 treatment.

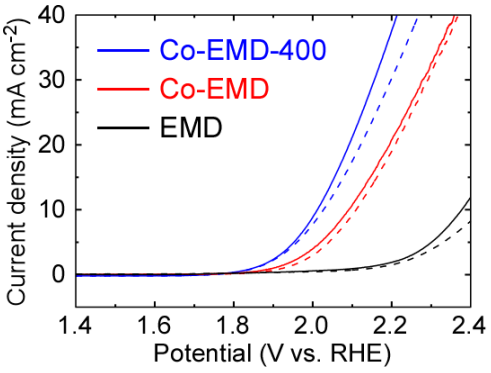


Fig. 2 LSV curves of the indiceted samples taken at a scan rate of 1 mV s^{-1} in 0.5 M solutions $NaClO_4$ (dashed line) and NaCl (solid line).

Fig. 2 は EMD，Co-EMD および 400 ℃で処理した Co-EMD(Co-EMD-400)の 0.5 M $NaClO_4$ および 0.5 M NaCl 水溶液中での LSV である。ClO_4^-は酸化されないことから，$NaClO_4$ 水溶液中で観測された電流は OER のみに由来する。一方，NaCl 水溶液中で観測された電流は OER と CER 電流の和である。未処理の EMD では，どちらの電解液中でも電流応答は小さく，OER，CER 双方に不活性であった。一方，Co-EMD は $NaClO_4$ 水溶液中で電流応答が観察され，高い OER 活性を有することがわかった。さらに，NaCl 水溶液中でもほぼ同じ電流応答を示したことから，Cl^-存在下でも OER に選択性をもつことが示唆された。熱処理した Co-EMD はさらに高い OER 活性を示し，OER 選択性を維持していることが示唆された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A20

比表面積の大きな金電極の作製とその SO_2 酸化特性の評価

○安達　海斗[1]，高橋　穣人[1]，今林　慎一郎[1](1. 芝浦工業大学)

Preparation of gold electrodes with large specific surface area and evaluation of their SO_2 oxidation properties

Kaito Adachi[1], Joto Takahashi[1], Shin-ichiro Imabayashi[1](1.Shibaura Institute of Technology)

1. 目的

水から水素を製造する熱化学プロセスとして、ヨウ素(Iodine)および硫黄(Sulfur)化合物を循環物質として用いるISプロセスがある。現在、プロセスを構成するブンゼン反応を陽イオン交換膜で隔てた電解セルで行う(陽極: $SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^-$、陰極: $I_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HI$)膜分離IS プロセスの開発が行われている(図 1)。電解電圧の増加を抑えるためには、陽極で起こる濃 H_2SO_4 中の SO_2 酸化反応の過電圧を低減する必要がある。これまでの研究により、SO_2 酸化の開始電位(E_{onset})が低く、ピーク電流密度が大きい電極材料は金であることが分かり、多孔 Ti 上に金を電析した多孔金電極を使用することで大幅に過電圧を低減できた(1)。

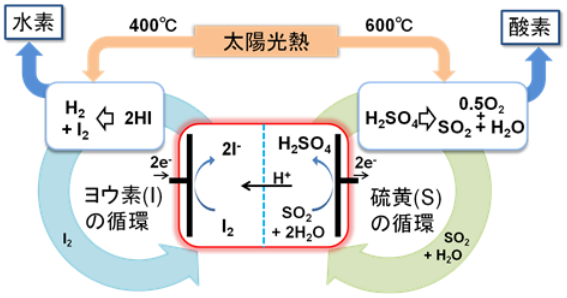


図 1 膜分離 IS プロセスの原理

本発表では、貴金属である金の使用量低減に関する検討結果を報告する。後述する方法で比表面積の大きな金電極を形成することで、同等の SO_2 酸化性能を維持しながら、使用量の低減に成功した。

2. 実験

2017 年に西村らが発表した電析方法(2)を参考にして、金電析を行った。図 2 に示すように、0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 中、10 mA cm^{-2} の定電流で金線(陽極)から溶出させた Au^{3+}の一部を陰極であるガラス状炭素板(GCP), Ti 板上に電析させた。作製した金電極のボルタモグラムを測定し、金酸化物の還元電気量から実効表面積を求めた。硫酸中の溶出金濃度と金電析量(王水に溶解)は原子吸光測定で決定した。

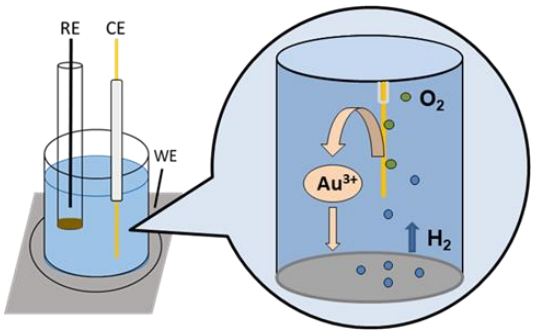


図 2 電解セル図と拡大図

30 mmol dm^{-3} SO_2 を含む 1 mol dm^{-3} H_2SO_4 中、1 mV s^{-1} で測定した SO_2 酸化のボルタモグラムから読み取った E_{onset}、限界電流密度(i_d)を基に SO_2 酸化性能を評価した。

3. 結果および考察

GCP あるいは Ti への金電析において、電析終了時の溶出金濃度が大きいほど金の電析量も増える傾向が見られた。金線から溶け出した金の 40%程度が電析していることがわかり、経済的な電析方法であることが示された。また、金の実効表面積と電析量の関係を図 3 に示した。金の実効表面積は電析量と共に増加し、傾きから比表面積が 2.5 m^2 g^{-1} (4.9×10^5 cm^2 cm^{-3})と見積もられた。Ti 板に均一に電析した場合と比較して、同程度の実効表面積の金電極を 1 / 30 程度の量で形成することができた。

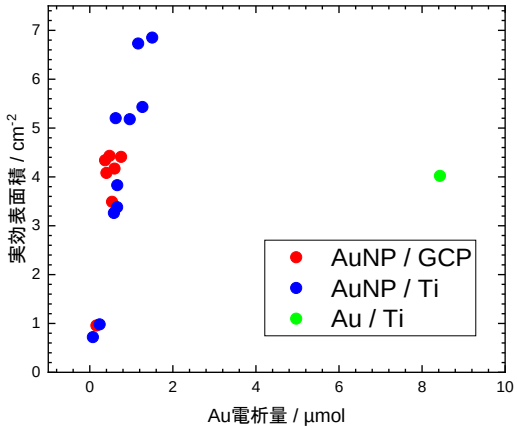


図 3　電析量と実効表面積の関係

S 字状の SO_2 酸化のボルタモグラムが得られ、i_d は実効表面積当りの数値が幾何表面積当りの数値よりも小さかった。また、実効表面積が大きい電極の SO_2 酸化電流密度が必ずしも大きいわけではないことも分かった。この結果は、全ての金表面が SO_2 酸化に利用できていないことを意味する。E_{onset} は電極担体(GCP, Ti)に関わらず 0.4 V vs. Ag|AgCl であり、Ti 板に均一に電析した場合と同等であった。

参考文献

(1) S. Sawada, et.al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 45 (27), 13814-20 (2020).
(2) Y.Mukouyama, Y.Hukuda, T.Nishimura, *ECS Transaction*, 80(10), 1425-1431, (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A21

ポリニュートラルレッド修飾電極の水素発生触媒機能

○原田 祐弥[1], 河野 大樹[1], Stadler Philipp[2], 新奥 孝太[3], 城石 英伸[3], 吉田 司[1]
(山形大学[1], ヨハネス ケプラー・リンツ大学[2], 東京工業高等専門学校[3])

Catalytic Property of Poly Neutral Red Modified Electrode for Hydrogen Evolution Reaction

○Yuya Harada[1], Daiki Kono[1], Philipp Stadler[2], Kota Shinoku[3], Hidenobu Shiroishi[3], Tsukasa Yoshida[1]
(Yamagata Univ., [1] Johannes Kepler Univ. Linz, [2] National Inst. of Technology, Tokyo College [3])

1．目的

太陽光や風力などの再生可能エネルギーによる電力コストは石炭を大きく下回るようになったが，天候や昼夜で発電量が大きく変動することが，基幹電力化への妨げになっている．大規模蓄電技術に加え，水電解により再エネ余剰電力を貯蔵輸送可能な水素燃料に変換し，オンデマンドに利用する技術開発が急務である．カソード側の水素発生反応(HER)の電極触媒には，希少な貴金属等が用いられるのが常であったが、水素結合性の官能基やヘテロ原子を有する導電性高分子がメタルフリーな電極触媒になると見出された(1)．そこで本研究では，π共役系中にヘテロ原子が導入されたニュートラルレッドをモノマーとして採用し，重合体修飾電極の HER 触媒能を評価することを目的とした．なお，HER 活性の導電性高分子としてよく知られているポリアニリン(PANI)と物性および HER 活性の比較を行った．

2．実験

アニリン及びニュートラルレッドは，酸化化学蒸着法 (oCVD: Oxidative Chemical Vapor Deposition)若しくは，電解重合法(EPD: Electrochemical Polymerization Deposition) を用いて各基板上に重合・修飾した．基板には F ドープ酸化スズ(FTO)ガラス電極と，カーボンフェルト(CF)を用いた．oCVD は，325°C，窒素雰囲気下の環状炉内にモノマーを配置し，硫酸ガスをフローすることで酸化重合，および基板上への修飾を行った．EPD 法は，5mM モノマー - 0.1 M H_2SO_4 浴中で，導電性基板に-0.2 - +1.0 V vs. Ag/AgCl の範囲で 50 mV s^{-1}, 50 サイクルの電位掃引し，重合・修飾を行った．キャラクタリゼーションとして，紫外可視吸収スペクトル測定，赤外吸収スペクトル測定及び走査型電子顕微鏡測定を行った．HER 特性は，1 M トリフルオロメタンスルホン酸(TfOH)水溶液中にて，CF 基板の各修飾電極を用いて評価した．なおサンプル名は PNR-手法(oCVD or EPD)と呼称する．

3．結果および考察

oCVD および EPD により，基板上に黒色の薄膜が確認できた．更に，紫外可視吸光および赤外吸収スペクトルによるキャラクタリゼーションから，ニュートラルレッドを単位構造とするポリニュートラルレッド(PNR)生成を確認した．更に，芳香環にドープされた SO_4^{-2}, SO_3^-の赤外振動吸収が確認され，PNR のアクセプターードーパントとして導入されていると明らかになった．HER 触媒性能を比較すると，PNR は PANI よりも低い HER 過電圧(図 1 a))，ターフェル勾配と，高い交換電流密度(図 1 b))を有することが確認された．よって，フェナジン骨格中のヘテロ原子によって触媒作用が誘起されたと考えられる．更に，PNR-oCVD よりも PNR-EPD が高い性能を示し，HER 過電圧は-267 mV，ターフェル勾配 174.2 mV dec^{-1}，交換電流密度は 0.321 mA cm^{-2} を示した．これは，有機系触媒の中で比較的高い性能であり，PNR は導電性高分子触媒として，有望な HER 触媒の候補である．

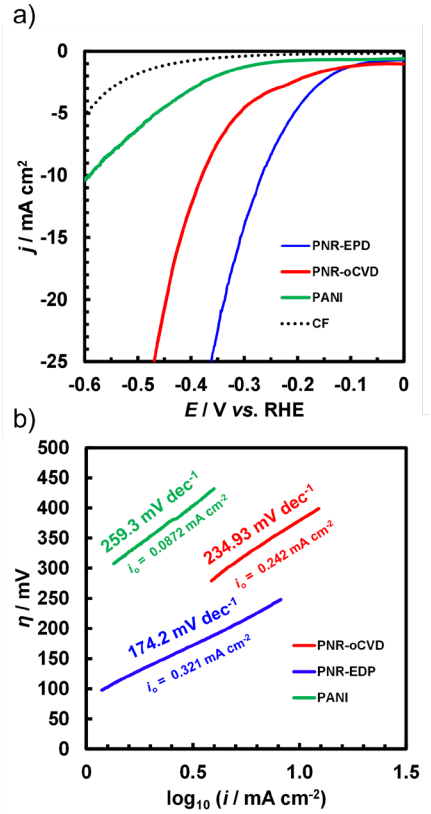


図 1 1M TfOH 中における各修飾電極と CF の a) リニアスイープボルタンメトリーの分極曲線 (走査速度:5 mVs^{-1})と b) ターフェルプロット．

(1) Halime Coskun *et al*., *Adv. Matr.* **32**, 1902177 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション9（一般講演9）

座長:中山 雅晴(山口大学)

2021年9月8日(水) 16:30 ～ 17:15 A会場(S1) (E215)

主催：分子機能電極研究会Zoomはこちら

[1A23] $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$電極表面上にグラフトしたフルオロアルキルシラン自己組織化単分子膜で観察された分子ゲート効果

○是津 信行[1]、藤々木 瞳[1]、Youn Charles-Blin[1]、手嶋 勝弥[1] （1. 信州大学）

16:45 ～ 17:00

[1A24] ビオロゲン類を有機リンカーに用いた Cu-MOFのマイクロ波合成と酸化還元機能評価

○平井 裕士[1]、齋藤 恵里佳[1]、山口 寛人[1]、中鉢 智士[1]、吉田 司[1] （1. 山形大学）

17:00 ～ 17:15

©公益社団法人 電気化学会

1A23

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$電極表面上にグラフトしたフルオロアルキルシラン自己組織化単分子膜で観察された分子ゲート効果

○是津信行，藤々木瞳，Charles-Blin Youn，手嶋勝弥（信州大学）

Molecular gate effects observed in the fluoroalkylsilane monolayer immobilized on $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ electrodes

Risa Aizawa, Charles-Blin Youn and Nobuyuki Zettsu (Shinshu Univ.)

１．目的

スピネル型 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（LNMO）の平均作動電位は約 4.7 V（vs. Li^+/Li）であり，現在主流の 4 V 級正極活物質と比べて高い。作動電位の高電位化によりリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化をもたらす。一方，電解液の酸化分解を促進するため，サイクル特性に課題が残っている。加えて，電解液の分解生成物からなる固体電解質界面（SEI）層は抵抗層となり，出力特性の劣化をもたらす。当研究室では，LNMO 電極活物質表面にフルオロアルキルシラン単分子膜（FAS 膜）を形成することにより，上記分解反応を抑制し，高電位耐久性が著しく向上することを報告した [1,2]。被膜による実効的な電解液との接触面積の減少と，電極表面のルイス塩基性低下が分解抑制に貢献している。一方，電解液界面における相間イオン拡散特性と分子構造の関係は十分に明らかではない。本研究では，部分フッ素化炭酸エステル誘導体としてフルオロエチレンカーボネート（FEC）に着目し，FAS とのフッ素化合物間相互作用による高電位耐久性に及ぼす影響を調べた。

２．実験

R2032型コインセルを作製し，FAS被覆LNMO電極の高電位耐久性に及ぼすFEC添加の効果を調べた。負極活物質にLi金属および黒鉛を用いた。LNMOは電池材料メーカから提供されたものを用いた。LNMOとアセチレンブラック，PVDFを90:5:5 (wt%)で混合した合剤LNMO電極を作製した。この電極表面に1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクチルトリメトキシシラン（FAS）単分子被膜を気相法により成膜した。$LiPF_6$，FECを含むエチレンカーボネートとジメチルカーボネート混合液を電解液に用いた。定電流充放電試験，電気化学インピーダンス測定，X線光電子分光測定などにより，各種セルの出力特性やサイクル特性，電解生成したSEI膜へのFEC添加効果を調べた。

３．結果および考察

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（LNMO）正極の高電圧耐久性と放電特性に及ぼす FAS の効果役割を調べた。サイクル後の LNMO 電極表面の X 線光電子分光測定の結果，密にグラフト化された FAS 単層の形成により，LNMO 電極表面に形成される Li_2CO_3 および $LiPF_6$ 塩由来の分解副生成物量の減少が認められた。加えて，Mn の小出量は 3 分の 1 にまで大幅に減少した。インピーダンス測定の結果からは，FAS 被膜により電荷移動抵抗は著しく減少した。特に，非環状カーボネートの依存性における高電圧安定性は，それらの HOMO レベルの位置の深さに比例することがわかった。一方で，FEC を追加することで SEI 層の膜厚は増加した。FAS 被膜することにより， LNMO 電極の容量維持率は大幅に低下した。これは，フッ素含有化合物間の強い分子間相互作用によって引き起こされた親和性の増強によってもたらされた効果と考える。さらにリチウムイオン拡散係数は，FAS 被膜により高くなった。これは，分極緩和に関連する電極/電解質でのリチウムイオン交換反応の速度論に大きな変化を持ちびくことを示唆する。以上の結果から，FAS 層は分子ゲートとしての役割を果たし，電極表面への非配位のカーボネート分子の拡散を抑制し，溶媒和リチウムイオンとカウンターアニオンの両方に優先的に透過することを示唆する。部分的にフッ素置換した FEC についても同様に高い透過性を示すことがわかった [3]。

本研究は，NEDO（官民による若手研究者発掘支援事業の助成）を受けたものである。

1) N. Zettsu et al. ; *Scientific Reports*, 6, 31999 (2016).
2) D. Kim, N. Zettsu et al. ; *Scientific Reports* 8, 11771 (2018).
3) Y. C. Blin, N. Zettsu et al., ; *Materials Advances*, in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A24
ビオロゲン類を有機リンカーに用いた Cu-MOF のマイクロ波合成と酸化還元機能評価

○平井裕士[1]、齋藤恵里佳[1]、山口寛人[1]、中鉢智士[1]、吉田司[1]
（山形大学[1]）

Microwave Synthesis of Cu-MOFs Using Viologens as Organic Linkers and Evaluation of Their Redox Functions

Yuji Hirai[1], Erika Saito[1], Hiroto Yamaguchi, Satoshi Chubachi[1], Tsukasa Yoshida[1]
(Yamagata Univ.[1])

---

1. 目的

コネクターに銅(II)、有機リンカーに N,N'-bis(2-carboxymethyl)-4,4'-bipyridinium dibromide(CM_2V)、ないし N'-bis(2-carboxyethyl)-4,4'-bipyridinium dichloride(CE2V)(Fig.1)を用いて各 MOF 粒子のマイクロ波合成とその物性評価行った。また MOF 粒子を用いて作製した薄膜の酸化還元機能の評価も行った。

2. 実験

硝酸銅三水和物(600 mg)、CM_2V、または CE_2V を 100 mg を 20ml のメタノールに溶解させ、100℃、30 min.マイクロ波加熱し、それぞれ萌黄色、淡青色の粉末試料を得た。XRD、TG-DTA、 FT-IR、UV-vis、また BET 測定により、各試料の結晶構造ならびに組成の同定を行った。MOF ならびにバインダーである PVDF を分散させたピロリドン溶液を FTO 基板上に塗布した電極の電気化学測定により、酸化還元機能評価を行った。

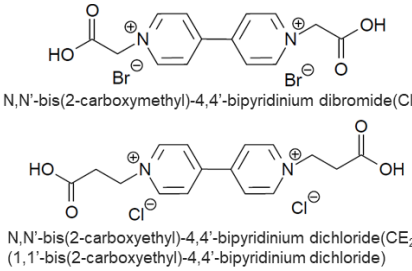


Fig. 1 本研究で有機リンカーとして使用したビオロゲン類の各分子構造

3. 結果と考察

種々のリンカーを溶解させた前駆体溶液から、2 種類の MOF(以下、Cu-CM_2V-mof, Cu-CE_2V-mof)が単離された。XRD、SEM 、FT-IR、UV-vis から Cu-CM_2V-mof、Cu-CE_2V-mof の各粒径約 5μm 程度、形状は球状、板状の Cu を各分子が架橋した結晶性試料であることが分かった。Cu-CM_2V-mof の TG-DTA 測定により、200℃付近 26%の重量減少が観察された。これは合成の前駆体溶媒として用いたメタノール分子が、MOF 構造中の細孔にトラップされており、温度上昇に伴って脱離したためと考えられる。さらに 375℃付近では、重量減少を伴った CM_2V 分子に由来する燃焼ピークが確認された。一方 Cu-CE_2V-mof も Cu-CM_2V-mof 同様 200℃付近でメタノールの脱離に由来する 15%の重量減少が観測され、230℃付近では、58%の重量減少を伴った CE_2V 分子に由来する燃焼ピークが確認された。ベタイン型の分子では、直鎖メチレン基の数の増加に伴って pKa が上昇することが報告されており[1]、リンカーであるビオロゲン分子中のメチレン基数の違いが、Cu イオンと各分子の結合エネルギーの差異を生じさせ、結果として Cu-CM_2V-mof の熱的な構造安定性が上昇したと考えられる。作製した各 MOF 電極を 0.5M KCl 溶液に浸漬すると Cu-CE_2V-mof 電極は褪色し溶解した一方で、Cu-CM_2V-mof 電極は溶出しなかったこともリンカーの pKa の違いが起因していると考えられる。

そこで Cu-CM_2V-mof 電極に注目し、サイクリックボルタンメトリーにより酸化還元機能の評価を行った(Fig. 2)。-0.85V～+0.5V (vs. Ag/AgCl)の電位幅を掃引速度 50 mV/s で 300 サイクル測定を行ったところ、Cu-CM2V-mof は構造を維持したまま、$CM_2V \rightleftarrows CM_2V^{-} + e^{-}$($E_{1/2}$ = -0.61 V vs. Ag/AgCl)で記述される CM_2V の第 I 還元種に由来する可逆的な酸化還元が観察された。一方、同様の電位窓で掃引速度 2mV/s で CV 測定を行ったところ、コネクターである Cu に由来する酸化還元も観察された。本研究ではレドックス活性の高いビオロゲン分子をリンカーに用いることで、電子の出し入れの速度が十分に速い場合には MOF 構造を維持したまま CM_2V が支配的な酸化還元をする、伝導性 MOF が合成されたと考えられる。

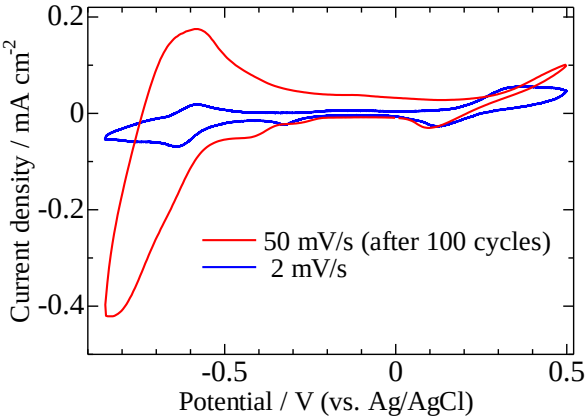


Fig. 2 Cu-CM_2V-mof 電極の N2 下 0.5MKCl (pH = 6.63) 水溶液中における、サイクリックボルタモグラム（対極：Pt , 赤:50 mV/s, 青:2mV/s、）

1. Z. Dega-Szafran et al., *Journal of Molecular Structure*, **570,** 165-174 (2001)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】セッション10（一般講演10）

座長:近藤 剛史(東京理科大学)
2021年9月9日(木) 08:45 ～ 09:45 A会場(S1) (E215)
主催：分子機能電極研究会Zoomはこちら

[2A01] 長鎖アルキルビオロゲン積層膜の電気化学特性

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

08:45 ～ 09:00

[2A02] ジアゾニウム塩還元による共有結合修飾を施した単層及び積層グラフェンの電気化学特性評価

○坪内 克樹[1]、渡辺 剛志[1]、黄 晋二[1] （1. 青山学院大学）

09:00 ～ 09:15

[2A03] ホモシステイン修飾単結晶電極におけるキラル選択的酸化還元反応

○岡 紗雪[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）

09:15 ～ 09:30

[2A04] 金属担持ビピリジン架橋型有機構造体から成る新規電極触媒の開発

○土田 耕生[1]、細川 智哉[1]、都司 柾貴[1]、岩瀬 和至[1,2]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] （1. 大阪大学、2. 東北大学）

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

2A01

長鎖アルキルビオロゲン積層膜の電気化学特性

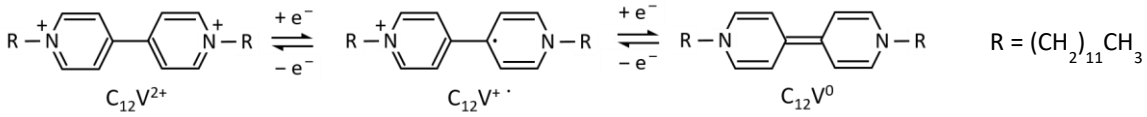
陳 晞映、岡島 武義、○北村 房男（東京工業大学）

Electrochemical Properties of Stacked Thin Film of Viologens having Long Hydrocarbon Side Chains

XiYing Chen, Takeyoshi Okajima, and Fusao Kitamura (Tokyo Tech.)

1．目的

アルキル側鎖を有するビオロゲン類は，電気化学的に還元することで様々な電極基板上に堆積して興味深いレドックス応答を示す．前回の大会においてわれわれは，アルキル側鎖長が 10 以上の対称ビオロゲンが，水溶液中において電位掃引を繰り返すことで金やグラッシーカーボン電極上に薄膜として析出することを報告した [1]．なかでもドデシル基（−$C_{12}H_{25}$）を有する対称ビオロゲン（略称 $C_{12}V$）の析出は著しく，その電気化学特性も興味深いものであった．そこで本報告では，$C_{12}V$ 堆積膜の電気化学応答に対する支持電解質アニオンの効果や電極基板依存性などについて検討を行った．



2．実験

ジドデシルビオロゲン（$C_{12}V$）は，4,4’-bipyridine と 1-bromododecane から Menstockin 反応により合成した．電気化学測定は，銀塩化銀電極を参照極，白金巻線を補助極とし，直径各 3 mm のグラッシーカーボン（GC）や金（Au）ディスク電極，あるいは 8 mm 幅の ITO 電極を作用極とする 3 電極方式を用いた．支持電解質には 0.1 M KBr を主として、場合により他のアニオン（Cl^-, I^- 等）を用いた．なお前回も報告したように [1]，$C_{12}V$ はそのままでは水に溶けにくいため，β-シクロデキストリン（β-CD）との包接体として $C_{12}V$ の水溶液を調製した．

3．結果および考察

Fig.1 に，GC 電極上に形成された $C_{12}V$ 薄膜のサイクリックボルタモグラム（CV 図）を示す．$C_{12}V$ 薄膜は，0.1 M KBr 中において，2 mM β-CD の存在下，0.2 mM $C_{12}V$ を溶解して−0.6 ～+0.6 V の電位範囲を 0.1 V s^{-1} で 60 回サイクルして作製した．この電極を，図に示す各支持電解質水溶液に移して測定したものである．いずれも−0.3 V 付近を中心とする第一レドックス対（$C_{12}V^{2+/+\cdot}$），および−0.6 V 付近に第二レドックス対（$C_{12}V^{+\cdot/0}$）がそれぞれ観測されている。溶液に可溶なメチルビオロゲンでは，第一レドックス対が通常−0.5～−0.6 V 付近に観測されるのに対し，$C_{12}V$ 薄膜においては全体に 0.3 V ほど，正方向に電位が大幅にシフトして観察されていることがわかる．

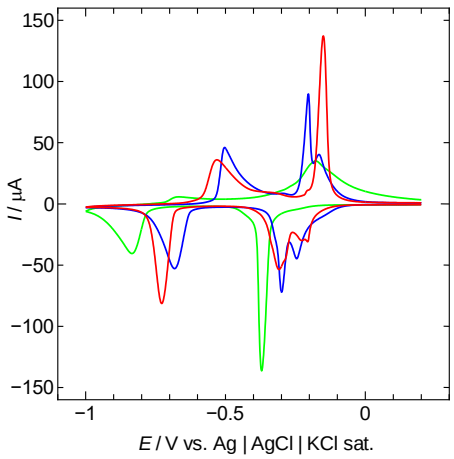


Fig. 1. Cyclic voltammograms of $C_{12}V$-deposited GC electrode obtained in aqueous 0.1 M KCl, KBr and KI solutions. Sweep rate was 0.1 V s^{-1}.

また，各対の酸化および還元ピーク電位は，支持電解質アニオンの種類に依存して変化する様子がわかる．これは，ビオロゲンのレドックス反応に伴い，カウンターアニオンが薄膜層を出入りしていることを示唆している．第一レドックス対に注目すると，Cl^-と Br^-ではさほど大きな違いは認められないが，I^-では還元ピークが負にシフトしている．一方，対イオンの影響は第二レドックス対のほうがより明瞭で，酸化・還元ピークともに，Cl^- > Br^- > I^-の順に負方向へシフトしていく様子がわかる．現在，各電流ピークの電気量解析や，CV パターンの電極基板依存性などに関してより詳細な検討を進めており，これらについて当日報告する予定である．

(1) 北村房男，2021 年電気化学第 88 回大会講演要旨集 3B02.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2A02

ジアゾニウム塩還元による共有結合修飾を施した単層及び積層グラフェンの電気化学特性評価

○坪内　克樹，渡辺　剛志，黄　晋二（青学大）

Electrochemical characterization of monolayer and stacked graphene covalently modified by diazonium salt reduction

Katsuki Tsubouchi, Takeshi Watanabe, and Shinji Koh (Aoyama Gakuin University)

１．目的

グラフェンは次世代の透明電極材料として注目されており、化学センサへの応用が期待できる。化学センサへの応用には電極表面への酵素や抗体などの分子識別機能の固定化が必要であるが、グラフェンは原子 1 層の厚さしかないため、表面修飾によって本来のグラフェンの特性が大きく損なわれる可能性がある。そこで我々は、本来のグラフェンの性質を損なわずに機能を付与できる方法を確立することを目的とし、2 枚の単層グラフェンを重ね合わせた積層グラフェンに注目した。本研究ではサイクリックボルタンメトリ（CV）を用い、単層及び積層グラフェン表面にジアゾニウム塩還元による共有結合修飾を行った。表面修飾したことで電気抵抗特性に与える影響やグラフェンの炭素結合状態を単層、積層グラフェンで比較し評価した。

２．実験

化学気相成長法により、銅箔上に単層グラフェンを成長させた。単層グラフェン表面に支持材として PMMA を塗布した後、下地の銅をエッチングし、石英ガラス基板上に転写した。積層グラフェンの作製では、銅エッチング後の PMMA/グラフェン膜をグラフェン/銅上に転写後、同様に Cu エッチングを行った。転写後のグラフェンをアセトンに浸漬し、PMMA を除去した。0.1 M $HClO_4$ 溶液中で 1 mM 4-ニトロベンゼンジアゾニウム （4-NBD）の還元を CV 法により行い、グラフェン表面にニトロフェニル基（NP 基）を修飾した（図 1）。修飾前後のグラフェン電極の炭素結合状態をラマン分光法により評価した。また、電気特性を Van der Pauw 法によるホール効果測定により評価した。

３．結果および考察

図 2 に 4-NBD の還元によりグラフェン電極に共有結合修飾を行ったときの CV 曲線を示す。1 サイクル目に見られた 0 V 付近の還元ピークは、4-NBD カチオンの還元と対応するアリールラジカルの形成に由来する（図 1）。積層グラフェン電極での反応電位が単層グラフェンと異なるのは、上層と下層との重なり方において不均一な面を持つためだと考えられる。2 サイクル目においてピークが観測されないのは、最初のサイクルで形成された NP 基によってグラフェン表面上での反応がブロックされたことを示唆している [1]。還元ピークによる電荷量から、単層、積層グラフェンともに最大で炭素原子 2 個に 1 個の割合で NP 基が結合したことがわかった。表 1 に Van der Pauw 法によるホール効果測定の結果を示す。積層グラフェンは 2 層あるため、単層グラフェンよりも抵抗が低いことがわかる。修飾後の単層グラフェンでは測定することが出来なかった。これは、NP 基の修飾により sp^2 ネットワークが崩れ、不均一な膜となり部分的に電子輸送のパスが切断されたためと考えられる。一方、修飾後の積層グラフェンではキャリア移動度が低下しているが、下層にあるグラフェンが電子輸送を担っていることが確認された。また、修飾前と比べ、キャリア密度が約 2.5 倍増加した。NP 基は電子吸引基であるため、結合する炭素原子側から電子を引き付け、P 型ドーピングされたことが考えられる。これらの結果より、積層させることでグラフェンの性質を大きく損なうことなく電気特性を維持できることを示した。透明電極材料として優れたグラフェン表面に共有結合修飾を用いた酵素や抗体を固定化することで、高感度な測定に繋げることが期待できる。

(1) J.Greenwood et al. ACS Nano.**9**, 5520-5535 (2015).

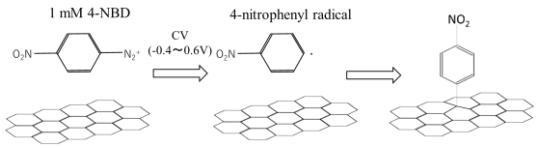


図 1 共有結合修飾概略図

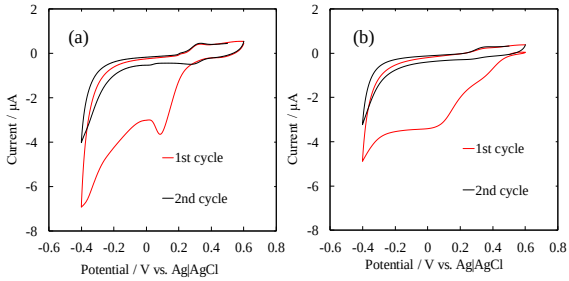


図 2 (a) 単層グラフェン及び
(b) 積層グラフェン電極の CV 曲線

表 1 ホール効果測定の結果

	シート抵抗 [Ω/sq]	キャリア移動度 [cm^2/Vs]	キャリア密度 [cm^2]
修飾前 単層グラフェン	650	1510	6.4×10^{12}
修飾後 単層グラフェン			
修飾前 積層グラフェン	520	1680	7.3×10^{12}
修飾後 積層グラフェン	430	840	1.7×10^{13}

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2A03

ホモシステイン修飾単結晶電極におけるキラル選択的酸化還元反応

○岡紗雪[1]，加藤優[1]，保田諭[2]，八木一三[1] (北海道大学[1]，日本原子力研究開発機構[2])

Chiral selective redox reactions on homocysteine-modified electrodes

Sayuki Oka,[1] Masaru Kato,[1] Satoshi Yasuda[2], and Ichizo Yagi[1] (Hokkaido Univ.,[1] Japan Atomic Energy Agency[2])

１．目的

キラリティを持つ分子同士では，その組み合わせによって分子間相互作用 (エナンチオ相互作用)に差が生じることが知られている．キラル分子を表面修飾した電極に，別のキラルな酸化還元種を作用させると，そのキラリティの組み合わせに応じて酸化還元応答が変化することでエナンチオ相互作用が明らかになる．このようなキラリティに依存した酸化還元反応の電子移動速度を決定できればエナンチオ相互作用の定量的な評価につながる．本研究では，Au (111)単結晶上にホモシステイン (Hcy)を修飾した電極を用いて，キラルフェロセンの酸化還元反応の電子移動速度を決定し，エナンチオ相互作用を評価した．

２．実験

Au(111)単結晶表面は火炎溶融法により作製し，(111)方向に切り出し，鏡面研磨後に 950℃, 10 時間マッフル炉でアニールした．測定前に水素炎によるアニール，Milli-Q 水中でのクエンチにより清浄表面を得た．Au(111)単結晶カット面に L-, D-Hcy および DL-Hcy の自己組織化単分子膜をそれぞれ構築した(Figure 1). 作製した L-, D-, DL-Hcy/Au(111)単結晶をそれぞれ電極として用い，キラルフェロセン (R(+)-Fc および S(−)-Fc)の酸化還元応答を観測した．キラルフェロセンのサイクリックボルタモグラムについて電気化学シミュレーターDigiSimによりフィッティングを行うことにより，電子移動速度定数を決定した．Hcy/Au(111)単結晶表面の吸着状態については，走査型トンネル顕微鏡 (STM)およびストリッピングボルタモグラムで評価した．

３．結果および考察

Hcy 修飾電極上でのキラルフェロセンの酸化還元応答についてフィッティングを行ったところ，L-Hcy 修飾電極上では，R(+)-Fc の電子移動速度定数が 4.2×10^{-3} cm s^{-1}，一方で S(−)-Fc は 9.8×10^{-2} cm s^{-1} であった．L-Hcy 修飾電極上では，R(+)-Fc との電子移動が抑制された一方，D-Hcy 修飾電極上では，S(−)-Fc との電子移動が抑制された．DL-Hcy 修飾電極では，いずれのキラルフェロセンにおいても，電子移動速度に差は見られなかった．走査型トンネル顕微鏡により，Au(111)表面の Hcy の分子構造を観察した結果，Hcy が二量体を形成していることが観察された．Hcy 二量体分子間のキラルスペースとキラルフェロセンの間のエナンチオ相互作用の違いにより，キラルフェロセンと電極表面との距離が変化し，電子移動速度が変化するものと考えられる．

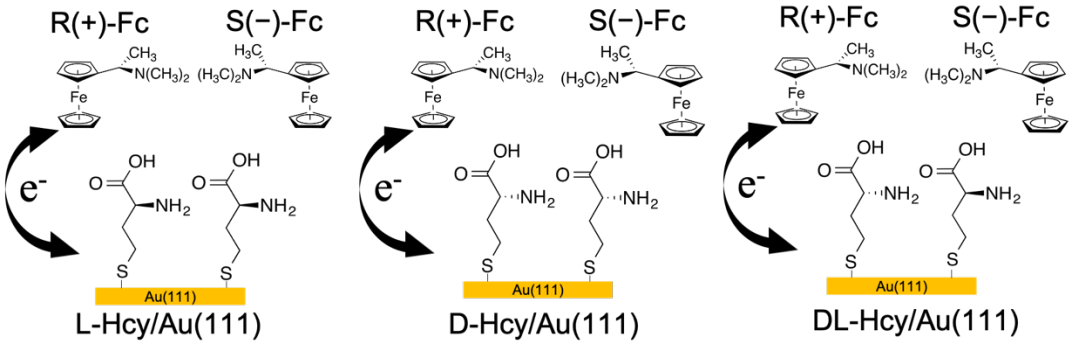


Figure 1. Hcy 修飾単結晶電極での反応の模式図

(1) T. Nakanishi, M. Matsunaga, M. Nagasaka, T. Ueno, T. Osaka, *Electrochim. Acta*, **53**, 6209 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2A04

金属担持ビピリジン架橋型有機構造体からなる新規電極触媒の開発

○土田耕生[1]，細川智哉[1]，都司柾貴[1]，岩瀬和至[1,2]，原田隆史[3]，中西周次[1,3]，神谷和秀[1,3]（阪大院・基礎工学研究科[1]，東北大学[2]，阪大太陽エネ研[3]）

Metal-doped Bipyridine Linked Covalent Organic Framework as a Novel Platform for Electrocatalysts
Kosei Tsuchida,[1] Tomoya Hosokawa,[1] Masaki Tsuji,[1] Kazuyuki Iwase,[1,2] Takashi Harada,[3] Shuji Nakanishi,[1,3] and Kazuhide Kamiya[1,3] Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.,[1] Tohoku Univ.,[2] RCSEC, Osaka Univ.[2])

１．目的

CO_2 の電解還元は次世代のクリーンな燃料・化学原料の製造法として大きな注目を集めている．しかし，従来のほとんどの電極触媒では，その生成物は一酸化炭素(CO)のみに限られていた．この CO をより高付加価値な有機物へと高効率に変換できる電極触媒材料の開発が、本技術の社会実装に向けて必要不可欠である．当研究室では，単一金属を担持した共有結合性有機構造体(M-COF)が CO_2 から CO の電解などの各種電気化学反応に対する基盤的な電極触媒として機能することを見出してきた．特に，第一原理計算を用いた理論研究から COF の骨格構造を適切に選択することで金属中心の配位数が変化し，その結果，反応中間体の吸着エネルギーが変調することで高活性な電極触媒として機能していることを実証した．そのような背景のもと，我々は CO 還元反応においても反応中間体の吸着力の精密制御が可能な M-COF が好適な触媒だと考えた．特に本研究では担持金属原子が低配位数を有すると期待されるビピリジン骨格の COF を基材に用いて CO 還元能を評価した．

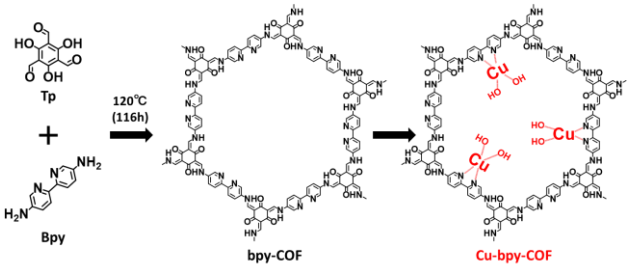


Fig 1. Reaction pathway in Cu-bpy-COF synthesis

２．実験

既報に従い，2,4,6-Triformylphloroglucinol (Tp)と 5,5’-Diamino-2,2’-bipyridine (Bpy)をモノマーに用いた水熱法によりビピリジン骨格を有する bpy-COF を合成した．得られた粉末を塩化銅水溶液に含浸することで Cu-bpy-COF を作成した(Fig 1)．これをガス拡散電極(GDE)の上に搭載することで作用極とし，-150 mA cm^{-2} の定電流条件で CO 還元能を評価した．電解質には 2 M KHCO3 (pH 8.7)を用いた．

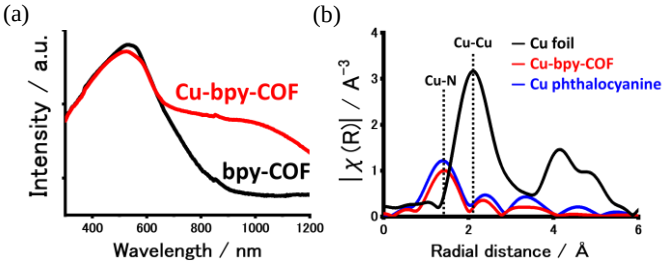


Fig 2. (a)UV-vis diffuse reflection spectra (100 - reflectance), (b)EXAFS spectra for the Cu-K edge

３．結果および考察

Fig 2 に得られた Cu-bpy-COF の UV-Vis-NIR 拡散反射スペクトルおよび広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)を示す．UV-vis-NIR スペクトルには 350 nm~700 nm の COF の π 共役に由来するピークに加えて，銅(II)イオンを担持することで d-d 遷移に帰属される 800~1000 nm の吸収が観測された[1]．また，EXAFS スペクトルからは Cu-N 結合に帰属される 1.4 Å のピークが確認されたのに対し，金属銅に由来する 2.1 Å のピークは観測されなかった．これらの結果は銅(II)イオンが単核状態で COF に担持されていることを示している．

次にこの Cu-bpy-COF における電気化学的な CO 還元能の評価を行った．その結果，気体生成物としてはメタンとエチレンが，液体生成物としてはエタノールおよび酢酸の生成が確認された(Fig 3)．水素を除いたファラデー効率は約 40 %に達した．当日の講演では DFT を用いた CO 電解還元の反応メカニズムの考察に加え，COF が可視光吸収を有することに着目し，CO 電解中に可視光を照射することで反応選択性を変調できることを見出したので，その結果に関しても報告する．

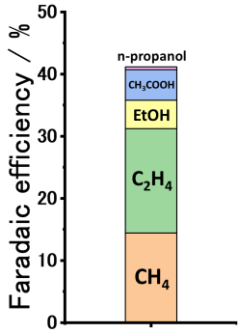


Fig 3. Faradaic efficiency of products in CO reduction of Cu-bpy-COF

(1) T. Hosokawa, M. Tsuji, K.Tsuchida, K. Iwase, T. Harada, S. Nakanishi and K. Kamiya, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 11073

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション11（一般講演11）

座長:岡島 武義(東京工業大学)

2021年9月9日(木) 09:45 ～ 10:30 A会場(S1) (E215)

主催：分子機能電極研究会Zoomはこちら

[2A05] pH応答性蛍光プローブを用いたレドックス界面における pH挙動の解析

○毛塚 駿介[1]、坂元 博昭[2]、髙村 映一郎[2]、末 信一朗[2] （1. 福井大学大学院　工学研究科　産業創成工学専攻、2. 福井大学学術研究院工学系部門繊維先端工学講座）

09:45 ～　10:00

[2A06] 調光銀ミラーデバイスのサイクル特性向上のための要因の検討

○森田 久也[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

10:00 ～　10:15

[2A07] Zn-Co-TPA MOFの電解析出を利用したコバルトドープ酸化亜鉛の製膜

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

10:15 ～　10:30

©公益社団法人 電気化学会

2A05

pH 応答性蛍光プローブを用いたレドックス界面における pH 挙動の解析

○毛塚駿介，坂元博昭，髙村映一郎，末信一朗（福井大院工）

Analysis of pH behavior at the redox interface using a pH-responsive fluorescent probe

Shunsuke Kezuka, Hiroaki Sakamoto, Eiichiro Takamura, and Shin-ichiro Suye (Univ. of Fukui)

1. 目的

水溶液中における電極表面は、電気二重層を形成していることが知られており、イオン、プロトンなどのダイナミックな吸着・拡散が起きていると考えられている。さらに電気化学反応においては、電位印加に伴い、より一層その挙動が複雑となると考えられる。電気二重層のイオンダイナミクスは電気化学反応における極めて重要な反応場でありながら、その詳細なメカニズムについては充分に理解されていない。本研究では、電気化学反応における電極界面の局所的な pH 挙動を観察するために、白金電極表面から 1 nm 付近へ pH 応答性プローブを固定化した。作製した pH 応答プローブ修飾電極に対し、電位印加しながら電極表面をリアルタイムで蛍光顕微鏡で観察する電気二重層解析システムを構築し、電極界面の pH 挙動を理解することを目的とする。

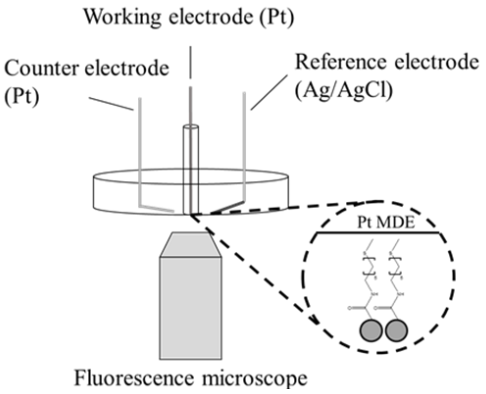


Fig. 1 Device for electrochemical reaction and fluorescence simultaneously evaluation

2. 実験

1. pHrodo™ Green AM Intracellular pH Indicator (pHrodo)/ 6-Amino-1-hexanethiol (AHT)/修飾白金ディスク電極 (Pt MDE (Micro-Disk electrode))の作製

直径 100 μm の Pt MDE 表面へアミノ基を末端に有した AHT (6-Amino-1-hexanethiol (分子長 0.6 nm))を修飾した。作製した電極を 50 μM pHrodo 溶液に浸漬することで、pHrodo/AHT/Pt MDE を作製した。pHrodo は酸性でより強い蛍光を示す。

2. pHrodo/AHT/Pt MDE 表面の pH 挙動解析

作製した pH 応答プローブ修飾電極を作用極とした 3 電極系により定電位電解を行った。+0.7 V または-0.7 V を 15 分間印加しながら、同時に蛍光顕微鏡を用いて、電極表面に固定化された pHrodo の蛍光を観察し、毎分蛍光画像を取得した。

3. 結果および考察

+0.7 V 印加時の pHrodo の蛍光強度は 0 V の時と比べて 17%上昇した。これは電極表面に形成された SAM 厚さ　0.6 nm の領域で pH が減少していると考えられる。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2A06

調光銀ミラーデバイスのサイクル特性向上のための要因の検討

○森田久也，青木　純（名工大院工）

Key factors for higher cycle stability of smart Ag mirror devices
Hisaya Morita and Atsushi Aoki (Nagoya Institute of Technology)

１．目的

鏡／透明の光学状態を切り替える調光ミラーは、鏡面反射の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 ITO 透明電極への可逆的な電解銀めっきに基づく調光銀ミラーデバイスを実現している。しかし、デバイスの重要な性能指標であるサイクル特性の向上が求められている。本研究では、サイクル特性が透明状態と鏡状態のそれぞれの要因で決まることを明らかにした。銀溶出電圧および印加時間を検討し、核生成サイトである Pd 触媒を溶出せずに駆動できる条件を検討した。一方、鏡状態では、均一な鏡面が形成できる最大還元電流値を明らかにし、サイクル特性と応答速度の向上を図った。

２．実験

Pd 触媒はストライクめっき法により堆積させた。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、作用電極および対極を ITO 基板、参照電極を銀線とした三電極系サンドイッチ型セルで-20 mA/cm^2 定電流を 50 ms 間印加した。銀めっき浴は、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 80 mM クエン酸一水和物と 0.2 M 硝酸銀に調製した。

二極デバイスは、スペーサーを介して Pd ストライクめっき ITO 作用電極と銀メッシュ対極をサンドイッチして、内部に銀めっき浴を注入して作製した。

デバイスは定電圧法で駆動させた。-0.25 V を 8 s 印加して銀めっきを行い、開回路状態(5 s)の後に+0.15 V(4 s)、+0.25 V(19 s)の酸化電圧を 2 段階で印加し、銀を溶出させるパターンを繰り返した。その際、波長 λ=500 nm で *in-situ* 透過率測定を行った。

３．結果および考察

±0.25 V 定電圧駆動中の *in-situ* 透過率変化および電流応答を Fig. 1 に示す。5 サイクル目より鏡状態の透過率が上昇し不均一な鏡面が形成されたが、これは電流密度が-6 mA/cm^2 では大きく、対極のメッシュ形状の影響を受けたことが原因である。そこで Fig. 2a のような定電流法と定電圧法を組み合わせた駆動パターンを試みた。ここでは均一な鏡面形成が可能な最大還元電流値である-3.5 mA/cm^2 を 10.3 s 印加して銀めっきを行った。また銀溶出は上限電圧+0.25 V の制限下で+3.5 mA/cm^2(9.3 s)、 +0.2 V(5 s)、+0.25 V(10 s)と 3 段階で行った。本パターンを 100 サイクル繰り返す毎に+0.2 V を印加し、溶け残った銀を完全に溶出した。すると Fig. 2b に示すように、Pd 触媒は溶出せず、均一な鏡面形成を達成したまま 1400 サイクル駆動させることに成功した。今後は、同様の電流・電圧印加条件を繰り返した場合のサイクル限界値を定める予定である。

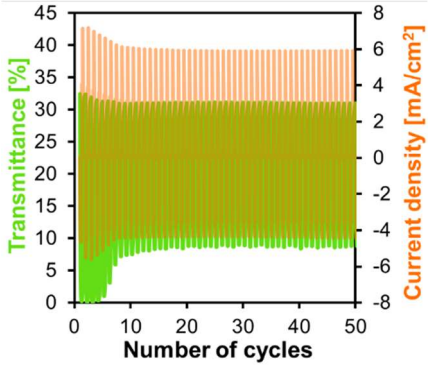


Fig. 1. Transmittance (at 500 nm) and current density vs. number of cycles for 50 switching cycles.

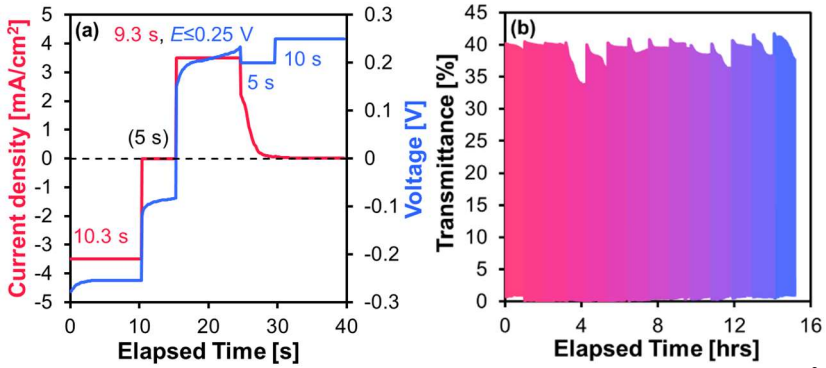


Fig. 2. (a) Operating of the device by sequentially applying -3.5 mA/cm^2, open circuit voltage, +3.5 mA/cm^2, +0.2 V, and +0.25 V. (b) Transmittance vs. time for 1400 switching cycles. +0.2 V was applied every 100 cycles.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2A07

Zn-Co-TPA MOF の電解析出を利用したコバルトドープ酸化亜鉛の製膜

○中村天彰，工藤華，津田勇希，松嶋雄太，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, Yuta Matsushima and Tsukasa Yoshida (Yamagata University)

１．目的

酸化亜鉛(ZnO)への遷移金属ドーピングによる機能化は，磁性半導体や電極触媒，センサー材料などへの応用が期待されている．コバルトドープ酸化亜鉛の成膜方法については様々な研究がなされているが，その中でも膜の制御や大面積化が容易である電解析出法に注目した．しかしながら，ZnO 電析浴にコバルト塩を単純に添加する方法では，Zn^{2+}と Co^{2+}の溶解度や還元電位が大きく異なるため，酸化亜鉛格子中への Co^{2+}の導入は困難であった．本研究では，ZnO 電析浴への Co^{2+}添加による析出物の影響を明らかにするとともに，自己組織化電析による亜鉛-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[1]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 0-20 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

TPA を添加しない条件，すなわち ZnO 電析浴に単純に $CoCl_2$ を添加したところ，5 mM までは，電解電流値が減少し，ZnO と共に $Co_2Cl(OH)_3$ の共析出膜が得られた．10 mM 以上の添加では，金属コバルトの析出と考えられる電解電流値の増加とコバルト導入量の急激な増加が確認され(Fig. 1)，いずれの条件でも酸化亜鉛とコバルトの共析出膜となりイオンレベルでの混合は達成されなかった．

TPA を添加した条件では，コバルト 5 mM までは電解電流値の変化は見られず，薄膜の XRD パターンは 2θ = 6.12, 12.30° (Cu Kα)に強い回折ピークのみを示し，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．電析された MOF 薄膜は，浴中の Co^{2+}濃度に比例するようなコバルトの導入が見られ(Fig. 1)，一部の Zn^{2+}が Co^{2+}によって置換された Zn-Co-TPA MOF 薄膜が得られた．一方，10 mM 以上では TPA を添加しない条件と同様に，電解電流値の増加に伴い金属コバルトの析出が確認された．

電析された MOF 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．Zn-Co-TPA MOF をアニールした薄膜では，リートベルト解析から，Zn^{2+}より格子定数が小さい Co^{2+}に置換されたことに起因する格子定数の減少が確認された．アニール後薄膜の吸収スペクトルは，コバルトを添加しない薄膜では，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．

MOF を前駆体として薄膜を得る戦略によって，化学的性質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の成膜に成功した[2].

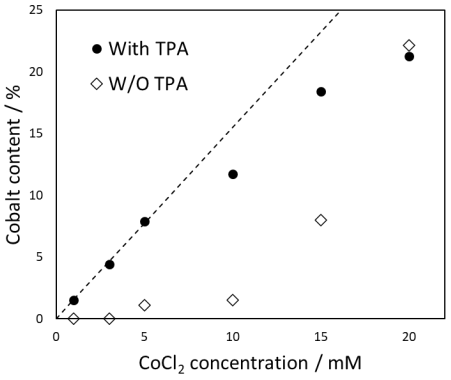


Fig. 1 Cobalt content (in atomic %) in the products from EDS plotted against $CoCl_2$ concentration in the bath without (open square) and with (filled circle) TPA.

(1) T. Nakamura, S. Ueda, K. Uda, Y. Tsuda, Y. Hirai, H. Sun and T. Yoshida, *ECS Trans.*, **88**(1), 343 (2018).
(2) T. Nakamura, H. kudo, Y. Tsuda, Y. Matsushima and T. Yoshida, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **10**, 057002 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S 1．分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション12（特別講演2/一般講演12）

座長:北村 房男(東京工業大学)

2021年9月9日(木) 10:45 ～ 12:15 A会場(S1) (E215)

主催：分子機能電極研究会Zoomはこちら

[2A08] 電気化学反応と UV照射によるラジカル反応を応用した新規マイクロプラスチック分解法の開発

○目細 太一[1]、高辻 義行[2]、坂元 博昭[1]、春山 哲也[2]、髙村 映一郎[1]、末 信一朗[1] （1. 福井大学、2. 九州工業大学）

10:45 ～ 11:00

[2A09] 硫酸電解用塗布型ダイヤモンド電極の開発

○近藤 剛史[1]、木元 佳樹[1]、岡田 祐二[2]、東條 敏史[1]、湯浅 真[1] （1. 東京理科大学、2. 旭化成株式会社）

11:00 ～ 11:15

[2A10] 電解水処理への実用化を目指した塗布型ダイヤモンド電極の作製及びその評価

○中嶋 遥[1]、近藤 剛史[1]、金田 英一[2]、東條 敏史[1]、湯浅 真[1] （1. 東京理科大学、2. 株式会社エーワンテクニカ）

11:15 ～ 11:30

[2A11] 気相と水相の相界面反応による元素循環

○春山 哲也[1] （1. 九州工業大学）

11:30 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

2A08

電気化学反応と UV 照射を組み合わせることで発生するラジカル反応を応用した新規マイクロプラスチック分解法の開発

○目細太一[1]，日浦知耶[2]，高辻義行[2]，坂元博昭[1]，春山哲也[2]，髙村映一郎[1]，末信一朗[1]
（福井大[1]，九工大[2]）

Development of novel microplastics degradation method that used the radical reaction generated by electrochemical reaction and UV irradiation assist

Taichi Meboso[1], Tomoya Hiura[2], Yoshiyuki Takatsuji[2], Hiroaki Sakamoto[1], Tetsuya Haruyama[2], Eiichiro Takamura[1], and Shin-ichiro Suye[1] (Fukui Univ.[1], Kyutech[2])

1．目的

マイクロプラスチック（MPs）問題は世界的に懸念されている環境問題であり、海洋における MPs 分解技術は強く社会的に求められている。しかし、MPs の分解技術およびその分解メカニズムについて統合的な理解は進んでいない。本研究では電気化学反応と UV 照射を組み合わせることによって発生するヒドロキシラジカル（･OH）を用いた MPs 分解法を企図した（Fig.1）。また、モデル MPs としてエレクトロスピニング法によって調製されたポリアミド 6（PA6）ファイバーを用いた。エレクトロスピニング法により調製された繊維は、ナノからマイクロサイズの均一な高分子素材を作製することが可能であることから、MPs 分解研究のモデル高分子として最適であると考えられる。本研究は電気化学反応による H_2O_2 生成および UV 照射による･OH を用いた新たな MPs 分解法の開発とその評価系確立を目的とする。

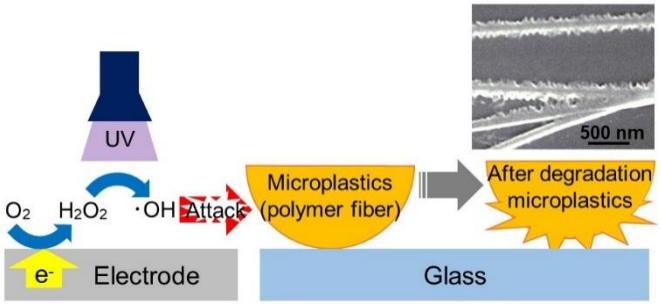


Fig. 1 Schematic illustration of polymer fibers degradation by UV irradiates assisted electrochemical reaction.

2．実験

- エレクトロスピニング法による PA6 ファイバーの紡糸
  本研究では MPs のモデルサンプルとしてエレクトロスピニング法で紡糸した PA6 ファイバー（35%PA6 溶液、ギ酸溶媒、印加電圧 25 kV、流速 1.0 ml、ニードル 27 G、コレクター回転速度 1000 rpm）を用いた。スライドガラス上にエレクトロスピニング法を用いて PA6 ファイバーを紡糸した。
- 電気化学反応と UV 照射を併用して発生させた･OH を用いた PA6 ファイバーの分解
  白金電極を作用極および対極、銀/塩化銀電極を参照電極とした三電極系にて電気化学反応を行った。電解液中へ PA6 ファイバーを紡糸したスライドガラスを浸漬させた。電気化学反応を行っている間、UV 照射（波長 254 nm、照射強度 610 μW/cm^2、光源とサンプル間の距離 30 mm）も同時に行うことで、･OH を生成させた。電気化学反応および UV 照射後、ESR による･OH 生成の定量、SEM による形態観察、ATR-FT-IR による化学構造の変化を行った。

3．結果および考察

電気化学反応および UV 照射後の PA6 ファイバーを FT-IR を用いて分析し、得られた吸収スペクトルを Fig.2 に示す。図中の x 軸に垂直なマーカーは PA に特徴的な吸収スペクトル（1635 cm^{-1}：アミドⅠ、1540 cm^{-1}：アミドⅡ、1275 cm^{-1}：アミドⅢ、686 cm^{-1}：アミドⅤ）である。これら全てのピークが、電気化学反応および UV 照射処理により減少した。これは PA6 のアミド結合部分において、加水分解反応が起っていることが示唆される。以上の結果から、電気化学反応と UV 照射による本分解システム系において PA6 ファイバーが分解されていることが示された。今後は本技術を汎用 5 大プラスチック、すなわち PP、PS、PVC、LDPE、HDPE のそれぞれへ適用することで MPs 分解技術を確立させていく。

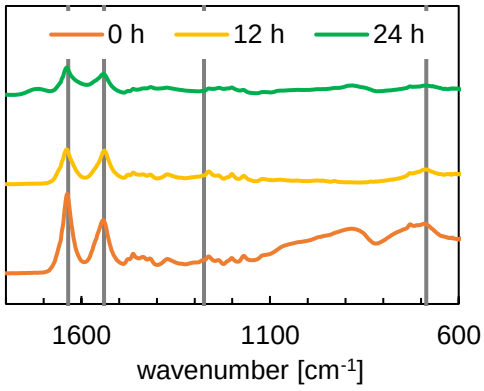


Fig. 2 FT-IR spectra of PA6 which non treated (0 h) and after treated EC reaction and UV irradiation (12 h, 42 h).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2A09

硫酸電解用塗布型ダイヤモンド電極の開発

○近藤剛史[1]，木元佳樹[1]，岡田祐二[2]，東條敏史[1]，湯浅　真[1]（東理大[1]，旭化成[2]）

Painted Diamond Electrode for Electrolysis of Sulfuric Acid
Takeshi Kondo,[1] Yoshiki Kimoto,[1] Yuji Okada,[2] Toshifumi Tojo[1] and Makoto Yuasa[1]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] Asahi Kasei Corp.[2])

１．目的

硫酸を電気分解することにより得られる電解硫酸は，ペルオキソ二硫酸イオン（$S_2O_8^{2-}$）をはじめとする酸化性活性種を含むため強力な酸化力を有し，半導体製造の洗浄工程などに利用されている．導電性ホウ素ドープダイヤモンド（BDD）電極は，化学的に安定で，かつ水溶液中での電位窓が広いため，高効率で耐久性の高い硫酸電解用電極材料として有用である．しかしながら，通常，BDD 電極は，シリコンやニオブなど限られた種類の基板材料しか用いることができず，化学気相成長（CVD）法による製膜では大面積化が困難であり，スケールアップが容易ではない．そこで我々は，硫酸電解への応用を目的とした塗布型ダイヤモンド電極の開発を試みた．塗工による電極作製では，基板材料の選択肢が格段に増え，また大面積電極の作製も容易になると期待される．本研究では，チタン基板上に BDD パウダー（BDDP）/シリカ複合膜を形成させた塗布型ダイヤモンド電極を作製し，その硫酸電解特性を評価した．

２．実験

粒子径約 300 nm のダイヤモンド粉末を基材として，マイクロ波プラズマ CVD 法によりその表面に BDD 層を成長させることで BDDP を得た[1]．BDDP を含むオルトケイ酸テトラエチル（TEOS）/水/エタノール/硝酸溶液を調製し，24 時間攪拌することにより BDDP/シリカゾル液を得た．チタン基板上に BDDP/シリカゾル液をスピンコート法により展開し，120 °C で 1 時間焼成することにより BDDP/シリカ複合膜を得た．作製した BDDP/シリカ電極を陽極として 10 M 硫酸を 90 分間定電流電解し，電解後の電解液中の酸化性活性種濃度をヨウ素滴定により評価した．

３．結果および考察

BDDP:TEOS 重量比の異なる BDDP/シリカゾル液を用いて BDDP/シリカ複合膜の作製を試みたところ，BDDP:TEOS=4:6 で作製した BDDP/シリカ電極が最も良好な電気化学特性を示すことがわかった．すなわち，1 M 硫酸中で 3 V 以上の広い電位窓を示し，0.3 mA（電極面積 0.5 cm^2）での定電流電解に対して安定で，電極の劣化は見られなかった．次に，二室セルの陽極室に 10 M 硫酸，陰極室に 1 M 硫酸を入れた電解セルを用い，BDDP/シリカ電極を陽極として硫酸の定電流電解を行った．電解電流値を 0.20, 0.25, 0.30 mA としたときの電解時の電位はそれぞれ，+2.1, +2.4, +2.7 V vs. Ag/AgCl 付近で安定であり，BDDP/シリカ電極が濃硫酸中での高電位での電解に対し十分な耐久性を有することがわかった（Fig. 1）．電解後の電解液中に含まれる酸化性活性種濃度をヨウ素滴定により求めたところ，定電流値の増加に従い，酸化性活性種濃度が増加した（Fig. 2）．このことから，BDDP/シリカ電極を用いて電解硫酸を製造できることが示唆された．酸化性活性種生成のファラデー効率を計算したところ，0.3 mA での電解時では 79%であり，BDD 薄膜電極を用いて同程度の電位での定電流電解（10 mA）を行った場合のファラデー効率 51%よりも大きい結果となった．したがって，BDDP/シリカ電極は，高効率な硫酸電解用電極として利用可能であると期待される．

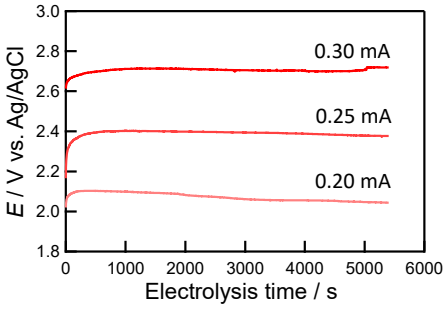


Fig. 1. Anode potential during constant current electrolysis of 10 M sulfuric acid at BDDP/silica electrode.

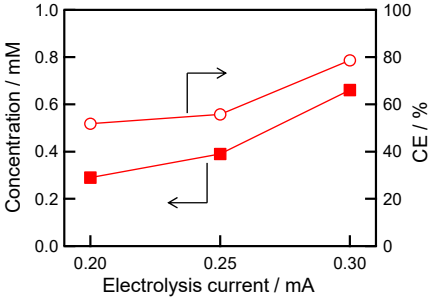


Fig. 2. Concentration of active oxidizing species produced and current efficiency (CE) as a function of constant current for the electrolysis of 10 M sulfuric acid at BDDP/silica electrode.

(1) T. Kondo, *Chem. Lett.* **50**, 733 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2A10

電解水処理への実用化を目指した塗布型ダイヤモンド電極の作製及びその評価

○中嶋遥[1]，近藤剛史[1]，金田英一[2]，東條敏史[1]，湯浅真[1]（東理大[1]，エーワンテクニカ[2]）

Fabrication of Painted Diamond Electrode and Its Properties for Electrolytic Water Treatment
Haruka Nakajima,[1] Takeshi Kondo,[1] Eiichi Kaneda,[2] Toshifumi Tojo,[1] Makoto Yuasa[1] (Tokyo Univ. of Sci.,[1] A1 Technica Co., Ltd.[2])

1．目的

電解水処理は廃水を処理するための効率的な方法の 1 つである。この方法では廃水中の有機汚染物質を電気化学的酸化により、最終的に CO_2 まで分解することが可能である。ボロンドープダイヤモンド(BDD)電極は、その優れた物理的及び化学的安定性また OH ラジカルの高効率な生成能力から、水処理用の電極材料として期待が持たれている。しかし、従来の BDD 薄膜電極では大面積化が高コストであり、実用化が困難という課題がある。そこで本研究では、BDD の粉末(BDDP)を用いた BDDP ペーストをチタン基板にコーティングした塗布型電極の作製を検討した。電解水処理への実用化に向け、電極の容易な大面積化を目指すことを目的とした。

2．実験

BDDP はマイクロ波プラズマ CVD 法によりダイヤモンド粉末(3-6 μm)表面に BDD 層を成膜することで作製した。作製した BDDP を無機バインダーと混合して BDDP ペーストを調製し、スプレー法によりチタン基板に塗工した。150℃で 1 時間焼成したのち、塗布型電極を得た(Fig. 1)。作製した塗布型電極について、サイクリックボルタンメトリー(CV)及びモデル汚染物質としてメチレンブルー(MB)溶液(pH＝2, H_2SO_4)を用いた定電流電解実験により性能評価を行った。

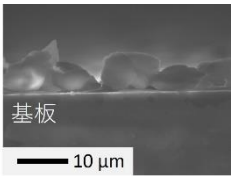


Fig. 1 塗布型電極断面図(SEM)

3．結果および考察

塗布型電極は BDDP ペースト塗工の噴霧圧力及び回数を制御することで膜厚を様々に調整し、作製した。0.1 M Na_2SO_4 中での CV 測定において広い電位窓(約 3 V)が確認できたことから、塗布型電極は従来の BDD 電極と同様の電気化学特性を持つことが示唆された。そこで MB 溶液中(40 μM)で定電流電解実験(0.02 mA/cm^2)を行った。その結果、サンプル A において最も速く MB 溶液の電解が進行した(Fig. 2)。これは BDDP がバインダーから露出していること、そして膜厚が大きく影響していると考えられる。しかし、BDD 薄膜電極と比べて電解時の電流値が大きく減少したため、BDDP ペーストの配合比率の検討を行った。BDDP/バインダーの配合比率を増やしながら 3 種類の BDDP ペーストを調製し、塗工した(B,C,D)。定電流下(0.2 mA/cm^2)で電解実験を行った結果、すべてのサンプルで MB 濃度が減少した。そして、サンプル B において電解中の電位が+ 3.0 V vs. Ag/AgCl で一定となり、高電位を印加した際も安定して電解が可能であると考えられる(Fig. 3)。よって、BDDP の配合比が多くても電極の耐久性が損なわれることが示唆された。また化学プローブ法を用いて、電解により生成する OH ラジカルの定量を行った。その結果、塗布型電極による電解で BDD 薄膜電極の 1/2 程度の OH ラジカルの生成を確認した。よって、BDD 電極と同様に OH ラジカルを介した酸化が起きていることが示唆された。以上より、BDD 電極の特徴を保持したままスプレー塗工法を用いて塗布型電極の作製に成功した。電極の容易なスケールアップが可能であり、電解水処理への実用化に期待が持てる。

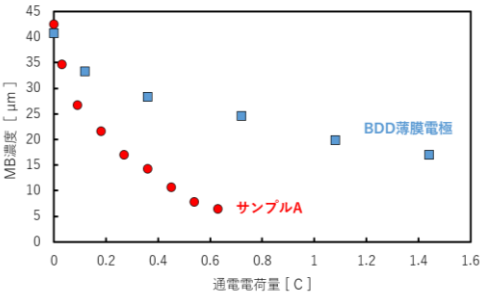


Fig. 2 通電電荷量に対する MB 濃度

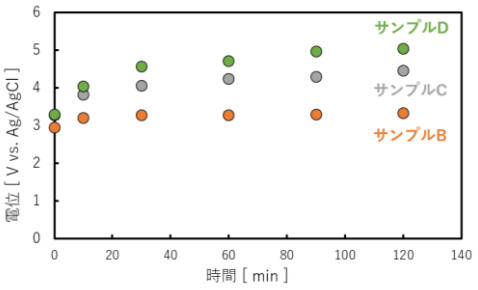


Fig. 3 定電流下での電解中の電位変化

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2A11

気相と水相の相界面反応による元素循環

春山 哲也（九州工業大学）

Elemental circulation chemistry of air and water through the plasma/liquid (P/L) interfacial reaction

Tetsuya Haruyama (Kyushu Institute of Technology)

１．はじめに

地球が他の惑星と大きく異なるのは、窒素と酸素そして水（つまり水素）の存在であると言い得る。地球・金星・火星を比較してみるとよくわかる。地球には、他の惑星には無いか非常に稀である窒素が約 78%、酸素が約 21%もあり、加えて大量の水（水素）がある（もちろん炭素もある）。これらが生命の源を成すことは間違いない。その地球だから得られる酸素・窒素・水素・炭素などの各元素を資源として活用し、活用後には各元素に戻る（各元素に戻す）ことを少ないエネルギーで実現するのが元素循環の化学である。元素循環化学は環境負荷低減・地球温暖化ガス排出削減・新エネルギーなど様々な価値を人類と地球へ提供し得る。本講演では、相界面反応による酸素・窒素・水素の元素循環を行おうとする研究の進展を概説し、加えて、その成果の中から、既に実用化（市販製品化）に成功している事例も紹介する。

２．相界面反応

相界面反応は、著者らが見出した無触媒・常温・常圧で進行する気体還元反応である。活性化（解離・励起）した気体相と水相の界面（相界面）で進行する反応であり、窒素と水の相界面反応ではアンモニア（NH_3）などを合成することができ[1]、酸素と水の相界面反応ではヒドロキシラジカル（･OH）と一重項酸素（$^1O_2$）を生成することが出来る[2]。

- ✧ **相界面反応による大気と水からアンモニアを合成**：放電により活性化（解離と励起がある）した窒素気相と水相の界面で、活性化窒素が、水分子から水素原子を引き抜き NH_3 が生成される。生成した NH_3 はそのまま水相に溶存蓄積させることが出来る。水素を製造する必要が無く、原料は水と大気のみなので、需要地でのオンディマンド生産に適する。我々が見出した新しい反応であることから、反応機構の解明研究を先行して行い、反応スキームを明らかにしてきている［3-7]。現在は、反応機構研究と並行し、反応収率の増大へ向けた研究を進展させている。
- ✧ **酸素と水の相界面反応による活性酸素種の生成・曝露プロセス装置 Radical Vapor Reactor の実用化（製品化）**：酸素を放電により活性化し、その気体相と水蒸気相とが相界面を成す場を活性酸素種の生成・曝露場とする装置であり、対象物に高濃度の活性酸素を連続暴露することが出来る[2]。その活性酸素の連続生成・曝露を行う装置 Radical Vapor Reactor (RVR)の実用化（装置の市販化）に成功している。その市販型 RVR 装置では ㎜ オーダーの活性酸素種連続曝露が可能であり、活性酸素曝露を実現した世界初のプロセス装置である。ヒドロキシラジカルと一重項酸素は非常に強い酸化力を持ち、直ちに酸素と水に戻るので、廃棄物が生じないという元素の循環性を持っている。残留しないという安全性の高さと、廃棄物が無いことによるコストの低さというアドバンテージは、これからの産業が求める特質である。この活性酸素プロセスは、炭素材料の改質[8]、有機物の分解[9, 10]、医療機器などの難殺菌細菌の短時間殺菌[9, 11]などの方途が既に示されており、それ以外にも医療・電池材料・化学プロセスなど様々な分野の研究・開発・製造における活用が拡がってきている。

３．まとめ

相界面反応は、水分子の水素による気体の還元反応を無触媒で行い得る方法である。電気化学における電極反応は、典型的な heterogeneous 反応であるが、相界面反応も、気体活性化を行う放電場と反応場が異なり、その２つの異相の界面で反応が進行する heterogeneous 反応である。それぞれの相の律速があって、その両相の至適化をできる界面が得られたときに、反応全体が最大の効率を得るというというところに学術的な興味深さがある。同時に、この相界面反応は、元素循環化学を、産業プロセスに於いて実用化するためのキー技術になり得ることから、既に製品化した反応系だけでなく、他の生成物反応系の知財化も既に行っていることは勿論[12]、次代の産業プロセスを企図した研究開発を加速していく。

1. Tetsuya Haruyama, Takamitsu Namise, Naoya Shimoshimizu, Shintaro Uemura, Yoshiyuki Takatsuji, Mutsuki Hino, Ryota Yamasaki, Toshiaki Kamachi, Masahiro Kohno., Non-catalyzed One-step Synthesis of Ammonia from Atmospheric Air and Water., *Green Chemistry*, **18**, 4536-4541 (2016)
2. K. Matsuo, Y. Takatsuji, M. Kohno, T. Kamachi, H. Nakata, and T. Haruyama, Dispersed-phase interfaces between mist water particles and oxygen plasma efficiently produce singlet oxygen ($^1O_2$) and hydroxyl radical (·OH), *Electrochemistry*, **83**(9), 721-724 (2015)
3. Tatsuya Sakakura, Shintaro Uemura, Mutsuki Hino, Shotaro Kiyomatsu, Yoshiyuki Takatsuji, Ryota Yamasaki, Masayuki Morimoto, and Tetsuya Haruyama, Excitation of H_2O at the plasma/water interface by UV irradiation for the elevation of ammonia production. *Green Chemistry*, **20**, 627–633 (2018) (Front cover) (Editor's choice 2018) (Hot Article 2018)
4. Tatsuya Sakakura, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, and Tetsuya Haruyama, Contribution of discharge excited atomic N, N_2^*, and N_2^+ to a plasma/liquid interfacial reaction as suggested by quantitative analysis. *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019)
5. 酒倉辰弥、高辻義行、春山哲也、水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成、化学工業、**70**(11)、805-809 (2019)
6. Tatsuya Sakakura, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, and Tetsuya Haruyama, Nitrogen Fixation through the Plasma/Liquid Interfacial Reaction with Controlled Conditions of Each Phase as the Reaction Locus. *Electrochemistry*, **88**(3), 190–194 (2020)
7. Tatsuya Sakakura, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji, and Tetsuya Haruyama, Nitrogen Fixation in Plasma/Liquid Interfacial Reaction and its Switching between Reduction and Oxidation. *The Journal Physical Chemistry C*, **124** (17), 9401-9408 (2020) (Front cover)
8. Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Shoko Ishikawa, Takuya Fujinami and Tetsuya Haruyama, Sustainable process for functional group introduction onto HOPG by exposing ·OH and $^1O_2$ using a radical vapor reactor (RVR) without any chemical reagent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **522**, 328-334 (2017)
9. 高辻義行、山﨑亮太、春山哲也、活性酸素種の高濃度生成・曝露を実現した新規反応プロセスとそのプロセス装置、ケミカルエンジニアリング、**62**(7), 467-471 (2017)
10. Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, Tetsuya Haruyama, Green Surface Cleaning in a Radical Vapor Reactor to Remove Organic Fouling on a Substrate. ***Electrochemistry***, **86**(6), 355-362 (2018)
11. A. Kawano, R. Yamasaki, T. Sakakura, Y. Takatsuji, T. Haruyama, Y. Yoshioka, W. Ariyoshi, Reactive Oxygen Species Penetrate Persister Cell Membranes of *E. coli* for Effective Cell Killing. *Frontiers Cellular and Infection Microbiology*, **10**, (2020), doi.org/10.3389/fcimb.2020.00496
12. 相界面反応を用いた反応生成物製造方法及び相界面反応装置ならびに二次反応生成物製造方法、発明者：春山哲也（国際出願：PCT-JP2015-003207）日本特許成立（令和２年２月 14 日：登録番号 6661534）ほか出願各国特許成立（登録）済

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション1（一般講演1）

座長:早瀬 修二(電気通信大学)

2021年9月8日(水) 09:00 〜 10:00 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[1B01] 界面構造制御による高耐久ペロブスカイト太陽電池の開発

○古郷 敦史[1]、村上 拓郎[1] （1. 産業技術総合研究所）

09:00 〜 09:15

[1B02] 金属酸化物ナノ粒子を用いた複合電極の作製と色素増感太陽電池への応用

○昆野 昭則[1]、辻 友也[1]、齊藤 瑠輝[1] （1. 静岡大学）

09:15 〜 09:30

[1B03] MoO_2含有化合物ナノ材料を用いた可視光によるプラズモン誘起電荷分離

○イ スンヒョク[1]、西 弘泰[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

09:30 〜 09:45

[1B04] **Quantum Chemistry Molecular Modeling for Highly effective Molecular-Structured N3/KI_3-sensitized TiO_2 Solar Cells**

○柳田 祥三[1]、柳澤 将[2] （1. 大阪大学、2. 琉球大学）

09:45 〜 10:00

©公益社団法人 電気化学会

1B01

界面構造制御による高耐久ペロブスカイト太陽電池の開発 ～無機カチオン処理による高性能化～

○古郷敦史，村上拓郎（産総研）

Interface Engineering of Perovskite Solar Cells for Stability Improvement

Atsushi Kogo and Takurou N. Murakami (AIST)

１．目的

有機・無機ハイブリッドペロブスカイト結晶は、溶液塗布によって簡単に製膜でき、太陽電池の光吸収層に用いると 25%を超える高いエネルギー変換効率を示すことから、近年急速に注目を集めている。その一方で、耐久性の低さが、実用化に向けた大きな課題となっている。ペロブスカイト結晶に含まれる有機イオン $CH_3NH_3^+$ (MA^+)、$CH_3(NH_2)_2^+$ (FA^+)が脱離・分解しやすいことが劣化の原因の一つと考えられている。本研究では、製膜したペロブスカイト結晶に Cs^+を添加することで、結晶の結合を強化し、耐久性を改善した[1]。

２．実験

FTO 基板表面に TiO_2 緻密層をスプレー熱分解法により製膜した後、TiO_2 ペーストをスピンコート、焼成することで TiO_2 電子収集層を製膜した。$Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ ペロブスカイト膜を文献[2]に従って製膜し、CsI を溶解したメタノールをスピンコートし、100 度でアニーリングした(CsI 処理)。正孔輸送層として spiro-OMeTAD をスピンコートし、金を蒸着して太陽電池を作製した。

３．結果および考察

CsI 処理を行ったペロブスカイト太陽電池は、行わなかったペロブスカイト太陽電池より高いエネルギー変換効率を示した(図 1)。CsI 処理によって、開放電圧および曲線因子が改善され、また暗電流の挙動からペロブスカイト結晶層の導電性が向上していることが示唆されたこれは CsI 処理によりペロブスカイト結晶のトラップが減少したためと考えられる。

耐久性を評価するため、ペロブスカイト結晶を窒素雰囲気下で 180 度に加熱し、吸収スペクトルの変化を測定した。CsI 処理を行ったペロブスカイト結晶、行わなかったペロブスカイト結晶ともに MA^+および FA^+ イオンの分解によって 500–800 nm 波長域の吸収が低下したが、CsI 処理したペロブスカイトが処理しなかったペロブスカイトより、吸収の低下速度が 3 割程度小さく、分解速度が遅くなることがわかった(図 2)。処理によって導入された Cs^+イオンがハロゲン化物イオンと強く結合し、HI の生成を抑制したため、MA^+および FA^+イオンの分解が遅くなったためと考えられる。

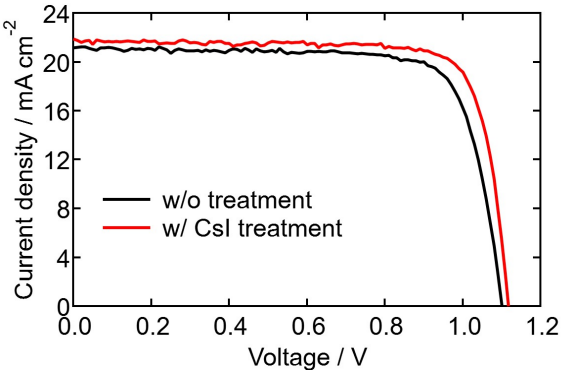


図 1 CsI 処理を行ったペロブスカイト太陽電池と行わなかった太陽電池の光電流密度-電圧曲線。

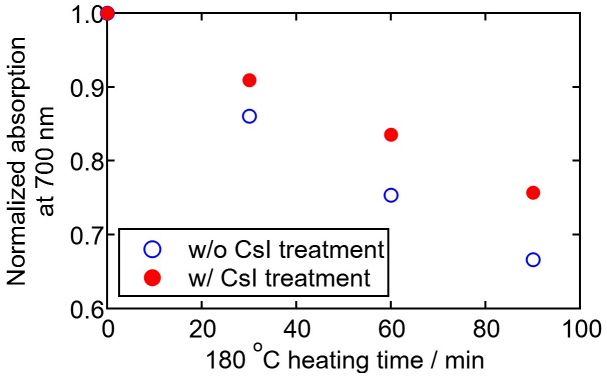


図 2 窒素雰囲気下、180 度で加熱下ペロブスカイト結晶の吸光度の変化。

参考文献
[1] A. Kogo and M. Chikamatsu, *Nanoscale*, 2020, 12, 21605.
[2] M. Saliba et al., *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1989.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B02

金属酸化物ナノ粒子を用いた複合電極の作製と色素増感太陽電池への応用

○昆野昭則，辻友也，齊藤瑠輝（静岡大）

Fabrication of Metal Oxide Nanoparticle Composite Electrode and Its Application to Dye-sensitized Solar Cell

Akinori Konno, Yuya Tsuji, and Ryuki Saito (Shizuoka Univ.)

１．目的

色素増感太陽電池(DSSC)は従来のシリコン型太陽電池のように高温・真空プロセスを必要とせず，材料が安価で作製が容易であることから次世代太陽電池として注目を集めている．一方，光生成電子とレドックス電解質中の酸化性イオン等との電荷再結合によって引き起こされる変換効率の低下はDSSC にとって大きな問題であり，これを軽減する研究が多くなされてきている．本研究では電荷再結合を抑制する為に，フォトアノードへのコアシェル構造をはじめとする種々の金属酸化物ナノ粒子の複合化について検討した．コアシェル構造においては，半導体/電解液界面にエネルギー障壁が形成されるため，電荷再結合が抑制できるとの報告もある．また，導電性の向上が期待できる複合電極として，グラフェンと酸化チタンを組み合わせたナノ多孔質電極についても検討した．

２．実験

コア部となる酸化チタンには市販の P25 ナノ粒子を用いた．シェル部の酸化亜鉛前駆体として，250 ml の脱イオン水に酢酸亜鉛二水和物($Zn(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Zn(OAc)_2$)を加え溶液を作製した．前駆体溶液に 0.5 g の P25 粒子を加え，シュウ酸溶液を滴下しながら 14 時間攪拌したのち 2 時間熟成させた．得られた沈殿物を濾取したのち，脱イオン水で洗浄しホットプレート上にて 80℃で 2 時間乾燥させた．最後に電気炉にて 500℃で 2 時間焼成し TiO_2/ZnO ナノ粒子を作製した．0.1 g の複合化ナノ粒子に 0.2 ml の蒸留水，0.02 ml のアセチルアセトン，0.02 µl のトリトン-X を加えてペーストを作製し，FTO ガラス電極上にスキージで製膜した．450 ℃で 30 min 焜焼し，1.25 mM の D149 色素溶液に一晩浸漬した．白金対極を取り付け，間隙に電解液(テトラ-n-プロピルアンモニウムヨージド 0.5 M，ヨウ素 0.05 M のアセトニトリル:エチレンカーボネート=1:4 (v/v) 溶液)を注入して DSSC を組み立てた．電池の作用面積は 0.25 cm^2，疑似太陽光(AM-1.5，100 mW/cm^2)の照射下で J-V 特性を測定した．

３．結果および考察

ZnO 前駆体の濃度を変えて異なる TiO_2-ZnO 複合粒子を作製した。この電極を使用した DSSC の変換効率は ZnO 前駆体濃度 0.004 M と低濃度の場合に大幅に低下し、そこから 0.1 M にかけて少しずつ向上した。低濃度の ZnO 前駆体添加によって効率が低下した原因は、粒子同士の凝集にあると考えられ、電子顕微鏡観察からも粒子が大きな塊を形成している様子が観察されたため、ZnO 前駆体の添加によってナノ粒子間の凝集が促進されたと考えられる。次に、還元型酸化グラフェン(rGO)との複合化を図り、DSSC のフォトアノードに添加する実験を行った。ZnO ナノ粒子に対する rGO の添加割合を変化させて作製した DSSC の J-V カーブ測定結果を Fig. 1 に示す。rGO 0.1 wt% のセル性能は 1.53 %であったが、0.2 wt% および 0.3 wt% のセルでは変換効率がそれぞれ 1.74 wt%、1.72 wt% と増加した。Voc 値、FF 値には大きな向上は見られず、Jsc 値の向上が起因している。rGO のもつ導電性ゆえにフォトアノード内での電子輸送が促進されているのではないかと思われる。rGO の添加量を 0.4 wt% 以上に増加させていくと短絡電流が低下していく原因としては、rGO の増加にともない、rGO の表面が露出しやすくなり、その部分が電荷再結合を引き起こしやすくなっているためだと考えられる。

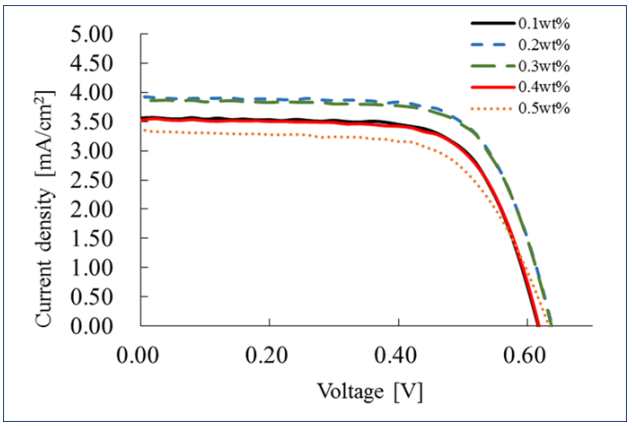


Fig. 1. I-V curves of DSSCs made with ZnO-rGO composite photoanode.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B03

MoO_2 含有化合物ナノ材料を用いた可視光によるプラズモン誘起電荷分離

○イ スンヒョク[1]、西 弘泰[1]、立間 徹[1]（1. 東京大学）

Plasmon-induced charge separation based on a nanocomposite containing MoO_2 under visible light irradiation

Seung Hyuk Lee (PD, sh0530@iis.u-tokyo.ac.jp),[1] Hiroyasu Nishia[1], and Tetsu Tatsuma[1] (The Univ. of Tokyo[1])

１．目的

プラズモン誘導電荷分離(PICS)[1]は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示すプラズモンナノ材料によって吸収された光エネルギーによってプラズモンナノ材料と半導体の界面で電荷分離を起こす現象であり、様々な応用が可能である[2]。PICS はこれまで、主に貴金属ナノ材料を用いて研究されてきた。しかし化合物ナノ材料の方がより安価で、高い制御性[3]を持つことが期待される。最近、化合物のナノ材料の PICS が近赤外線領域で使われ始めた[4,5]が、可視光領域では報告されていなかった。本研究では、約 550 nm でプラズモン共鳴を示す MoO_2 含有化合物ナノ材料を調製し、TiO_2 と組み合わせて、550-600 nm で光電流ピークを示す全固体光電変換素子を開発した[6]。

２．実験

MoO_2 含有化合物ナノ材料は 10、20、40 nm の厚さで蒸着した MoO_3 層を 350、450、500、550、600 °C で 5 分間真空(~6.7 x 10^{-2} Pa)アニールして作製した。製作した MoO_2 ナノ材料の LSPR 特性は近赤外可視分光光度計によって測定し、酸化還元状態は XPS 分析により調べた。固体素子は市販の ITO 電極をスプレーパイロリシス法により TiO_2 で被覆し、さらに上記の MoO_2 含有薄膜、Ag 蒸着膜で被覆して作製した。得られた素子の光電流応答を可視光照射(430-790 nm)下で測定した。

３．結果および考察

真空アニールにより MoO_3 膜を還元すると、550 nm 付近の MoO_2 に由来する吸収、750 nm と 900 nm 付近の MoO_{3-x} に由来する吸収が観測された(Fig. 1a)。MoO_2 の含有率は還元温度、時間、MoO_3 の厚さに依存し、550 °C、5 分、10 nm で最も高くなった。XPS 分析でも、上記の条件で Mo^{4+} の割合が高くなることが確認された。

膜厚 10 nm と 40 nm の MoO_3 を 550 °C、5 分還元した MoO_2 含有化合物ナノ材料層を固体セル(ITO|TiO_2|MoO_2-MoO_{3-x}|Ag、Fig. 1b)に適用し、それらの光電流応答を可視光照射（430-790 nm）下で測定した。固体セルは可視光領域で光電流ピークを示した。外部量子効率(IPCE)作用スペクトルは光の入射角度にほとんど依存しなかったので、TiO_2 と MoO_2 の界面で PICS が起来たと考えられる。また、TiO_2 と接する部分での MoO_2 組成の違いに由来すると思われる 3 つのタイプの外部量子効率スペクトルが観察された。

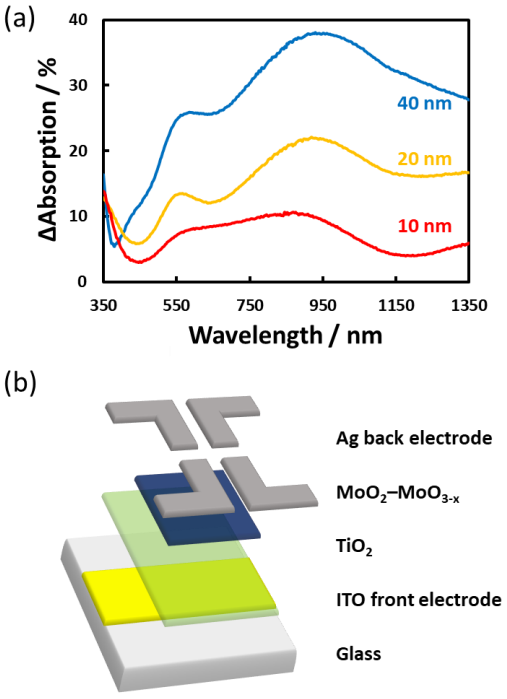


Fig. 1. (a) Difference absorption spectra before and after annealing of 10–40 nm thick MoO_3 at 550 °C for 5 min. (b) Illustration of the solid-state cell with the MoO_2–MoO_{3-x} nanomaterial.

(1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7632 (2005).
(2) T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, *Chem. Sci.*, **8**, 3325 (2017).
(3) A. Agrawal, S. H. Cho, O. Zandi, S. Ghosh, R. W. Johns, and D. J. Milliron, *Chem. Rev.*, **118**, 3121 (2018).
(4) S. H. Lee, H. Nishi, and T. Tatsuma, *Nanoscale*, **10**, 2841 (2018).
(5) Z. Lian, M. Sakamoto, H. Matsunaga, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, M. Haruta, H. Kurata, W. Ota, T. Sato, and T. Teranishi, *Nat. Commun.*, **9**, 2314 (2018).
(6) S. H. Lee, H. Nishi, and T. Tatsuma, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 6395 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B0

高効率の N3/KI_3^-増感 TiO_2 太陽電池の量子化学分子モデリング

○柳田祥三[1]，柳澤将[2]（阪大名誉[1]，琉球大学[2]）

Quantum Chemistry Molecular Modeling for Highly effective Molecular-Structured N3/KI_3-sensitized TiO_2 Solar Cells

Shozo Yanagida[1]; Susumu Yanagisawa[2] (Osaka Univ.[1]; Univ. of Ryukyu[2])

１．目的

Anode/anataseTiO₂/N3 色素/[KI・I₂・acetonitrile(AN)]/cathode 構造を持つ色素増感太陽電池(DSSC)は光電変換効率式（右式）で示される。DSSC の優れた変換効率の一つの要因は ff の値として 0.65~0.77 が得られることにある。その事実を理論検証するために、演者らは[KI・I₂・AN]で構成される電解質の優れた低 series resistance にあると予見、密度汎関数理論に基づく分子モデリング(DFT/MM)による検証を行った。

$$\eta = J \times V \times \mathrm{ff} / \mathrm{E}$$

J_{sc} : the short circuit photocurrent
V_{oc} : the open circuit voltage
ff: fill factor
E:100 mW/cm²

２．実験

DFT/MM は計算ソフト *Spartan*（B3LYP, 6-31G*）を用い、様々な I_2 と KI との会合構造を求め、その生成熱を比較した(Fig. 1)。AN 溶媒和 KI_3 2 量体分子 [$(KI_3)_2$AN]に関しては、2 分子の KI_3 と AN を分子力場モデリング(MMFF)で構造を最適化した構造に対して平衡立体構造(EQG)を求め、その DFT/MM による表面電子エネルギー構造解析で電解質の半導体性を解析・検証する(Fig. 2)。

３．結果および考察

KI と I_2 の会合で最も反応熱の大きな会合が、KI_3 であることを、I_2 分子に対して KI 分子を vdW 距離（3.0Å）に近接させて求められる平衡立体構造(EQG)の生成熱(ΔE=-18.1 kcal/mol)から結論した(Fig. 1(d))。

[$(KI_3)_2$AN]の EQG 構造(Fig. 2)に関しては。その生成が非常に発熱的（ΔE=−64.1kcal/mol）あることから極めて安定な会合体であると判断した。その表面電子密度分布(density)は、KI_3 と AN が電子(density)で結ばれた分子構造体であること。しかも、分子構造[$(KI_3)_2$AN]は半導体的電気伝導する。LUMO 群である。LUMO と LUMO+1 のエネルギー差は 0.17 eV は、電子は LUMO 軌道間を熱的に拡散できることを検証。その Electrostatic potential map は、[$(KI_3)_2$AN]がさらに vdW 力によって density で結ばれて分子会合することを予見。[$(KI_3)_2$AN]の vdW 会合体で構成される電解質は、半導体的電導性を示す結果、変換効率式における形状因子(fill factor)が優れることになる。その結果、DSSC の電流電圧(IV)カーブを素晴らしいものにする。

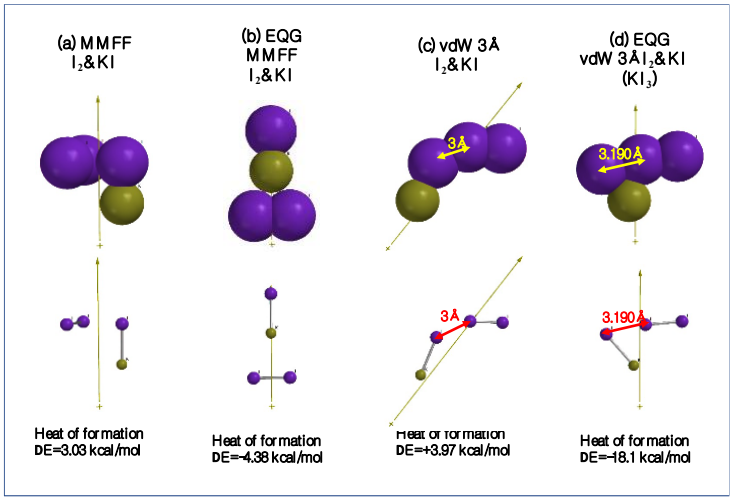


Fig. 1. DFT/MM of vdW aggregates of I_2 and KI

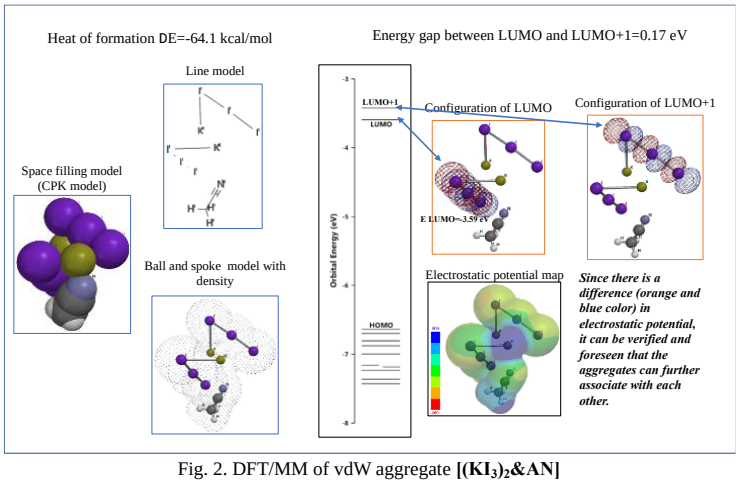


Fig. 2. DFT/MM of vdW aggregate **[$(KI_3)_2$&AN]**

(1) S. Yanagisawa, S. Yanagida, *Energies 2020, 13, 3027; doi:10.3390/en13113027*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション2（特別講演1）

座長:村越 敬(北海道大学)

2021年9月8日(水) 10:00 〜 10:30 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[1B05] A Photoelectrochemical Insight into the Halide Migration in Mixed Halide Perovskites

○パラシャント カマト[1] （1. University of Notre Dame）

10:00 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1B05

A Photoelectrochemical Insight into the Halide Migration in Mixed Halide Perovskites

Jeffrey T. DuBose, Preethi S. Mathew, Junsang Cho and **Prashant V. Kamat***
Notre Dame Radiation Laboratory and Department of Chemistry and Biochemistry,
University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 46556, United States

Both electronic and ionic conductivity play an important role in determining the overall photovoltaic performance of perovskite solar cells. Both intrinsic (e.g. point and extended defects) and extrinsic (e.g. light, thermal, electrical, and chemical gradients) factors dictate the overall migration of ions in perovskite films. The mobility of iodide in mixed halide perovskite (MHP) films can be visualized through phase segregation followed by the expulsion of iodine under long term irradiation. The photoinduced iodide expulsion can be readily seen upon irradiating perovskite films in contact with a solvent (such as DCM or toluene). Application of an external electrochemical bias can provide a means to tune the semiconductor's Fermi level and thus modulate the migration of halide ions. We have now succeeded in modulating the photoinduced iodine expulsion process in MHPs through externally applied electrochemical bias in a photoelectrochemical cell. At anodic potentials, electron extraction at TiO_2/MHP interfaces becomes more efficient, leading to hole build-up within MHP films. This improved charge separation, in turn, favors iodine migration as evident from the increased apparent rate constant of iodine expulsion ($k_{expulsion}$ = 0.0030 s^{-1}). Conversely, at cathodic bias (-0.3 V *vs.* Ag/AgCl potential) electron-hole recombination is facilitated within MHP films, slowing down iodine expulsion by an order of magnitude ($k_{expulsion}$ = 0.00018 s^{-1}). The time scale with which various processes contributing to halide migration vary. Where as the funneling of charge carriers to the I-rich region has been confirmed spectroscopically to occur in the time frame of 10-100 ps, the halide segregation occurs over a period of several seconds-minutes. The ultimate expulsion of iodine occurs on a much longer time scale (in minutes –hours). Such slower expulsion of iodine has also been observed in dry films. The tuning of the E_{Fermi} level through external bias modulates electron extraction at the TiO_2/MHP interface and indirectly controls the build-up of holes, which ultimately induces iodine migration/expulsion. The macroscopic tracking of iodine migration under applied bias sheds new insights into degradation pathways.

Additional Readings

(1) Scheidt, R. A.; Samu, G. F.; Janáky, C.; Kamat, P. V. Modulation of Charge Recombination in $CsPbBr_3$ Perovskite Films with Electrochemical Bias, *Journal of the American Chemical Society* **2018,** *140*, 86-89.
(2) Kamat, P. V.; Kuno, M. Halide Ion Migration in Perovskite Nanocrystals and Nanostructures, *Accounts of Chemical Research* **2021,** *54*, 520-531.
(3) DuBose, J. T.; Kamat, P. V. TiO_2-Assisted Halide Ion Segregation in Mixed Halide Perovskite Films, *Journal of the American Chemical Society* **2020,** *142*, 5362-5370.
(4) Cho, J.; DuBose, J. T.; Mathew, P. S.; Kamat, P. V. Electrochemically induced iodine migration in mixed halide perovskites: suppression through chloride insertion, *Chemical Communications* **2021,** *57*, 235-238.
(5) DuBose, J. T.; Mathew, P. S.; Cho, J.; Kuno, M.; Kamat, P. V. Modulation of Photoinduced Iodine Expulsion in Mixed Halide Perovskites with Electrochemical Bias, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021,** *12*, 2615-2621.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション3（一般講演2）

座長:上松 太郎(大阪大学)

2021年9月8日(水) 10:45 ～ 11:30 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[1B06] Incorporation of p-type interlayer self-assembled monolayer in high efficiency flexible tin-lead perovskite solar

○Sahamir Shahrir Razey[1]、Kamarudin Muhammad Akmal[1]、Zhang Yaohong[1]、Shen Qing[1]、Hayase Shuzi[1]（1. 電気通信大学）

10:45 ～ 11:00

[1B07] Suppressing hysteresis effect in lead-free tin halide perovskite solar cells through incorporation of large A-site cation

○Kamarudin Muhammad Akmal[1]、シャリル ラジー サハミル[1]、テレサ リポイェ[2]、西村 滉平[1]、飯久保 智[3]、吉野 賢二[4]、峯元 高志[5]、沈 青[1]、フアン ビスカート[6]、早瀬 修二[1]（1. 電気通信大学、2. フアン・カルロス王大学、3. 九州大学、4. 宮崎大学、5. 立命館大学、6. ジャウメ1世大学）

11:00 ～ 11:15

[1B08] Tin-lead perovskite solar cells with efficiency more than 23%

○Kapil Gaurav[1,2]、Bessho Takeru[2]、Shen Qing[1]、Segawa Hiroshi[2]、Hayase Shuzi[1]（1. 電気通信大学、2. 東京大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1B06

Incorporation of p-type interlayer self-assembled monolayer in high efficiency flexible tin-lead perovskite solar

Shahrir R. Sahamir[a*], Muhammad A. Kamarudin[a], Yaohong Zhang[b], Qing Shen[b], Shuzi Hayase[a]

[a] Info-Powered Energy System Research Center (i-PERC), The University of Electro-Communications, 1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo 182-8585, Japan

[b] Faculty of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications, 1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo 182-8585, Japan

Corresponding Author Shahrir R. Sahamir shahrir@uec.ac.jp

In this research, an inverted type, tin-lead flexible perovskite solar cell (SnPb FPSC) was fabricated and the bi-layer structure of hole transport layers (HTLs) was employed into the device structure of SnPb. The incorporation of the self-assembled monolayer (SAM) MeO-2PACz on the PEDOT:PSS layer to form a bi-layer structure of HTLs will be discussed. It was observed that the incorporation of SAM into the devices have increased the stability and the quality of the formed SnPb perovskite thin films. As a result, SnPb FPSC with the highest efficiency of 16.07 %, current density of 30.10 mA/cm2, open circuit voltage of 0.73 V and fill factor of 0.73 was achieved. Larger grain sizes were revealed in the FE-SEM images and corresponding well with the crystallite sizes estimated from Scherrer's Equation. The enhancement in this device was found due to the formation of high quality and improved carriers extraction via SAM-PEDOT:PSS bi-layer which was observed from the femto-transient absorption and time-resolved photoluminescence experiments. Thus, the strategies adopted in this study is beneficial for low temperature and solution processible low band gap SnPb FPSCs.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B07

Suppressing hysteresis effect in lead-free tin halide perovskite solar cells through incorporation of large A-site cation

Univ. of Electro-Communications[1], Rey Juan Carlos Univ.[2], Kyushu Inst. of Tech.[3], Miyazaki Univ.[4], Ritsumeikan Univ.[5], Jaume I Univ.[6]
Muhammad Akmal Kamarudin[1], Shahrir Razey Sahamir[1], Teresa S. Ripolles[2], Kohei Nishimura[1], Satoshi Iikubo[3], Kenji Yoshino[4], Takashi Minemoto[5], Shen Qing[1], Juan Bisquert[6], Shuzi Hayase[1]
E-mail: akmal-kamarudin@uec.ac.jp

Tin halide perovskites are the fore-front contender for lead-free perovskite solar cells. Currently the highest efficiency now reaching 13 % which is the highest among other types of lead-free perovskites. There are several issues with tin halide perovskites that need to be address before they can really compete with lead-based perovskite solar cells. Among the issues are oxidation of easy oxidation of Sn^{2+} into Sn^{4+} in air, fast crystallization leading to uneven surface and pinholes formation, large energy mismatch between commonly used charge transport layers, and current-voltage hysteresis issue due to unbalanced charge carrier transport and ion migration. In this experiment, we incorporated Cs^{+} which is a large A-site cation to reduce the hysteresis effect. Although this has been explored previously even in tin halide perovskite solar cells, we showed that Cs incorporation alone will not improve the performance, however when used simultaneously with surface passivation and using [6,6]-Phenyl-C61 butyric acid butyl ester (PCBM) as the electron transport layer, we managed to improve the performance to more than 13 %. In terms of current-voltage hysteresis, upon Cs incorporation, forward and reverse current-voltage scan showed smaller discrepancy. To understand this phenomenon, we used impedance spectroscopy analysis to evaluate the charge transport mechanism. We attribute this suppressed hysteresis effect due to balanced charge carrier transport in the device. This observation has been supported by Transient Absorption spectroscopy measurement. This work will hopefully provide a reference for other researchers to further expand the field of tin perovskite research.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Tin-lead perovskite solar cells with efficiency more than 23%

The University of Electro-Communications[1], The University of Tokyo[2],
◦Gaurav Kapil[1,2], Takeru Bessho[2], Qing Shen[1], Hiroshi Segawa[2], Shuzi Hayase[1]

Abstract

Tin-lead (Sn-Pb) perovskite solar cells (PSCs) are now getting great attention due to the rapid increase in photoconversion efficiency (PCE) more than 20%, which brings them near to their Pb counterparts [1]. They possess the bandgap of 1.2-1.3 eV, which is according to Shockley-Queisser (SQ) limit can give higher PCE than Pb-PSCs where bandgap lies in between 1.45-1.55 eV. Also, according to SQ limit the Voc of 0.9-1 eV is possible for the solar absorbing materials with a bandgap of 1.2-1.3 eV [2]. In our previous work, we have reported a PCE of 20.4% using $Cs_{0.025}FA_{0.475}MA_{0.5}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ (1.27 eV) perovskite as the absorber layer in PSCs with a Voc of 0.81 V [3]. To further increase the Voc near to SQ limit, in this work we focused on decreasing the bulk and interfacial losses by synergistic effect of addition of big organic cations within the bulk and surface of the perovskite absorber that led to further decrease in lattice strain and reduction of urbach energy, resulting into increase in Voc. We used Lewis base surface passivation that solved the two major problems of Sn-Pb perovskite, first is the reduction in formation of amount of Sn^{4+} and second is neutralization of positive surface of perovskite due to I anion vacancy. Finally, we incorporated a novel hole transport layer that led to decrease in Voc loss, a highest Voc of 0.89V and PCE of more than 23%, which is highest so far for Sn-Pb mixed PSCs.

References

1. K. Xiao and H. Tan et al., *Nature Energy*, 2020, 5, 870-880.
2. W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 1961, 32, 510.
3. G. Kapil and S. Hayase et al., *Adv. Energy Mater.*, 2021, 10.1002/aenm.202101069.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション4（一般講演3）

座長:大谷 文章(北海道大学)

2021年9月8日(水) 11:30 ～ 12:15 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[1B09] High Efficiency Lead-free Wide Bandgap Perovskite Solar Cells via Guanidinium Bromide Incorporation

○チン モンモン[1]、かピル ガウラ[1]、早 修二[1]、沈 青[1] （1. 電気通信大学）

11:30 ～ 11:45

[1B10] Brを用いたスズ-ペロブスカイト太陽電池の変換効率改善

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

11:45 ～ 12:00

[1B11] 金属酸化物から酸化状態色素への電子移動速度と色素増感太陽電池の性能に対する Ru錯体色素の吸着基の影響

○吉村 久遠[1]、舩木 敬[2]、森 正悟[1] （1. 信州大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

12:00 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

High Efficiency Lead-free Wide Bandgap Perovskite Solar Cells via Guanidinium Bromide Incorporation

*Mengmeng Chen, Gaurav Kapil, Muhammad Akmal Kamarudin, Ajay K. Baranwal, Qing Shen, Shuzi Hayase
Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communication, 1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo,182-8585, Japan
*chenmengmeng1017@gmail.com
Keywords: Wide-bandgap, lead free, energy band alignment, A site engineering, crystal growth

Despite lead halide perovskite(top)/silicon(bottom) tandem solar cell achieving >29% efficiency, the toxicity of lead limits the adoption of perovskites in electronic devices. To solve this problem, tin perovskite has been suggested as an alternative candidate to be used as the top cell. However, most of the reports on tin perovskite solar cells are based on narrow bandgap materials (band gap: 1.20-1.40 eV), which are not suitable to be used as tandem top cell. In addition, the efficiency of previously reported wide-bandgap lead-free perovskites is not satisfactory showing less than 2.00 %. This study explores the fabrication of wide-bandgap (1.61 eV) ASnI2Br perovskite solar cells through optimization of formamidinium and guanidinium content to improve efficiency from 1.68% to 7.00% [1-2]. Substituting the A site with larger cation resulting in larger crystal size which translated into higher device stability. Better energy level alignment within the device significantly enhanced the charge injection and extraction which translates into higher open-circuit voltage. This work provides proof that tin-halide perovskite solar cells have the potential in the fabrication of lead-free all-perovskite tandem solar cells.

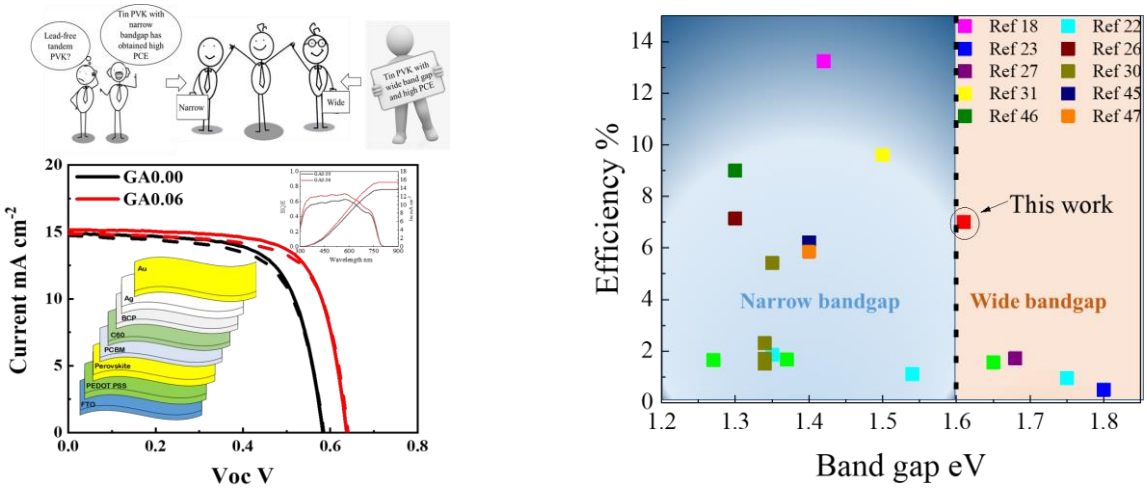


Figure 1: J-V curves of the optimized PSCs and Comparison of tin perovskite solar cells efficiencies as a function of their bandgaps.

References:
1) S. Shao, J. Liu, G. Portale, H. Fang, G. R. Blake, G. H. Brink, L. J. A. Koster, M. A. Loi, Adv. Energy Mater. 8, 1702019 (2018).
2) T. Nakamura, S. Yakumaru, M. A. Truong, K. Kim, J. Liu, S. Hu, K. Otsuka, R. Hashimoto, R. Murdey, T. Sasamori, H. D. Kim, H. Ohkita, T. Handa, Y. Kanemotsu, A. Wakamiya, Nat. Commun. 11, 3008 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B10

Br を用いたスズ-ペロブスカイト太陽電池の変換効率改善

○西村　滉平[1]，Muhammad Akmal Kamarudin[1]，沈　青[1]，飯久保　智[2]，峯元　高志[3]，
吉野　賢二[4]，早瀬　修二[1]（電通大[1]，九州大[2]，立命館大[3]，宮崎大[4]）

Improvement of conversion efficiency for tin perovskite solar cells using bromide substitution
Kohei Nisihimura,[1] Muhammad Akmal Kamarudin,[1] Qing Shen,[1] Satoshi Iikubo,[2] Takashi Minemoto,[3] Kenji Yoshino,[4] and Shuzi hayase[1] (Univ. Electoro-Commun.,[1] Kyushu Univ.,[2] Ristumeikan Univ.,[3] Miyazaki Univ.[4])

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手法によって素子作製が可能であるにかかわらず、シリコン系太陽電池に劣らない 25.5%という高い変換効率を有しており、次世代の太陽電池として期待されている[1]。しかし、高効率なペロブスカイト太陽電池には鉛が使用されており、人体や環境への懸念、EU の RoHS 指令による制限などの課題があることも事実である。そのため、ペロブスカイトの鉛フリー化に関する研究も盛んに行われており、中でも鉛代替材料としてスズを用いたペロブスカイト太陽電池が注目されている。2021 年現在、スズ-ペロブスカイト太陽電池の最高変換効率は 13.4%と近年急速に変換効率が改善されている[2]。我々も 2020 年にスズ-ペロブスカイトの A サイトにエチルアンモニウムを置換することによって 13.24%を達成した[3]。しかし、Voc loss は鉛-ペロブスカイト 0.35V に対しスズ-ペロブスカイト 0.6V と大きく、開放電圧の改善が更なる変換効率向上につながると考えられる。そこで、本研究では$(FAEA)EDASnI_3$ を有するペロブスカイト結晶構造の X サイトに Bromide を一部置換することにより、変換効率の改善を試みた。

２．実験

GeI_2 (5mol%) doped $(FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)_3$ (x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13)ペロブスカイト溶液は 1.2M の GeI_2 (5mol%) doped $(FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}SnI_3$ 溶液と 1.2M の GeI_2 (5mol%) doped $(FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}SnBr_3$ 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 GeI_2 (5mol%) doped $(FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)_3$ (x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13)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 を真空蒸着にて堆積させ作製した。

３．結果および考察

Figure 1.に Br を一部置換したときの IV 測定結果を示す(Br0.07, Jsc: 21.57 mA/cm2, Voc: 0.80 V, FF: 0.79, PCE: 13.52%)。Br 無しと比較すると、FF は 0.77 から 0.79 へ向上し、Voc は 0.76V から 0.80V まで向上した。その結果、13.52%の変換効率を得ることが出来た。Br を置換することにより、エネルギーバンドギャップは 1.43eV から 1.49eV へ拡大したことや均一な膜質形成が Voc と FF を向上させた可能性があると考える。

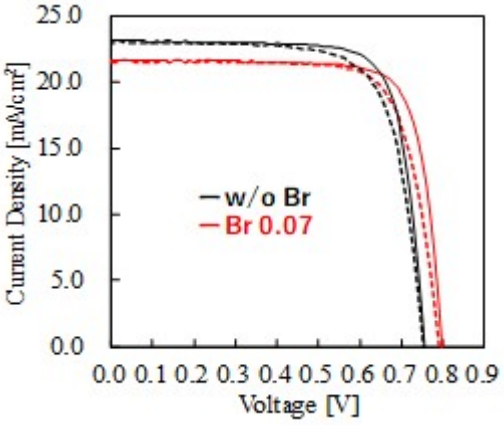


Figure 1. IV 測定結果

(1) NREL, Efficiency chart. (2021).
(2) C. Wang *et al. Matter* 4, 2, 709-721 (2021)
(3) K. Nishimura *et al. Nano Energy* 74, 104858 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B11

金属酸化物から酸化状態色素への電子移動速度と色素増感太陽電池の性能に対する Ru 錯体色素の吸着基の影響

○吉村久遠[1]，舩木敬[2]，森正悟[1]（信州大[1]，産総研[2]）

Effect of anchor moiety of ruthenium complex dye on electron transfer kinetics from metal oxide to oxidized dye and the efficiency of dye sensitized solar cells

Kuon yoshimura,[1] Takashi Funaki,[2] and Shogo Mori[1] (Shinshu Univ.,[1] AIST.[2])

１．目的

色素増感太陽電池（DSSC）において、金属酸化物への色素の吸着には、共役系のカルボン酸などの吸着基が用いられる。これは一般に色素の LUMO と金属酸化物の伝導帯との重なりが大きいことで注入効率が向上するためである。一方で、非共役系の吸着基を用いた場合でも、注入速度は励起寿命より十分に速く、効率的な電子注入が起こること、さらに注入された電子から酸化状態色素への電子移動（再結合）が高速で起こり、電流密度が低下することが報告されている。[1]．また開放電圧と吸着基の構造の関係も報告によって異なる。[2,3]．酸化物半導体の観点から見ると、SnO_2 は TiO_2 に比べ伝導帯準位が低いことから金属酸化物の状態密度と色素の LUMO との重なりが大きくなり、色素の吸着基の構造によらず効率的な電子注入を期待できる。また、ZnO は TiO_2 と同等の伝導帯準位を有するが、誘電率や移動度などが大きく異なる。本研究では、3 種類の金属酸化物において、吸着基に共役および非共役カルボン酸を有する Ru 錯体色素をそれぞれ用いて、再結合速度と DSSC の性能を調査した。

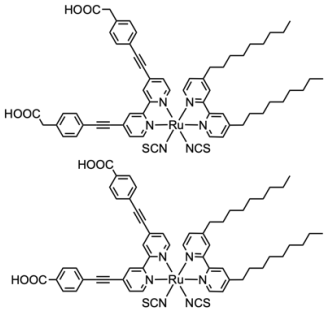


Fig.1 Ru 錯体色素の分子構造. (上)非共役カルボン酸. (下)共役カルボン酸

２．実験

FTO(フッ素ドープ酸化スズ)ガラス上にスキージ法を用いて金属酸化物（TiO_2,SnO_2,ZnO）のスラリーを塗布し焼成した。作製した金属酸化物膜を 0.3mM の色素溶液（t-BuOH と acetonitrile の混合溶媒）に浸漬することで色素を担持させた。DSSC の対極には FTO ガラス上に Pt を蒸着させたものを使用し、対極との間に電解液を封入した。、再結合速度の評価には、レドックス対を含まない不活性電解液($LiClO_4$ 0.5 M in acetonitrile)を用い、性能の評価には I^-/I_3^-を含む活性電解液(LiI 0.1 M, DMPImI 0.6 M, I_2 0.05 M, tBP 0.5 M in acetonitrile)を用いた。再結合速度の評価には過渡吸収測定法を用いた。パルスレーザー(532nm)を用いて酸化状態色素を生成した。酸化状態色素の過渡吸収は、プローブ光（785nm）の透過光強度変化をフォトディテクターにより検出し、オシロスコープで測定した。

３．結果および考察

TiO_2 と SnO_2 を用いた場合には、非共役系の色素は共役系の色素に比べて、電流値が低かった。ZnO を用いた場合にはいずれも電流値は低いが、色素間では非共役の方が大きかった。TiO_2 における酸化状態色素の過渡吸収を Fig. 2 に示す。TiO_2 は期待されるように非共役系の色素は共役系の色素に比べて再結合速度が遅くなった。しかし SnO_2 と ZnO において、吸着基の共役の有無によらず再結合速度はほぼ同じだった。この結果は、これらの酸化物の誘電率が低いため、注入した電子と酸化状態色素の相互作用が強いことが原因のひとつと考えられる。開放電圧においては、全ての金属酸化物において非共役系の色素を用いた場合が高かった。この原因として電解液中の Li^+と色素の相互作用について検討した。これについても報告する予定である。

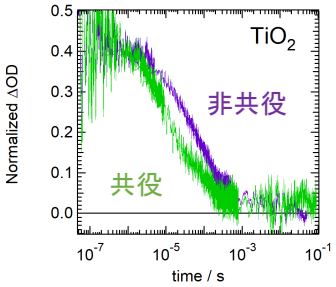


Fig. 2 TiO_2 における酸化状態色素の過渡吸収測定結果（共役カルボン酸：緑, 非共役カルボン酸：紫）

(1) Zhang, X. H. *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **117**, 2028 (2013).
(2) Wan, Z., Jia, C., Wang, Y. & Yao, X. , *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 25227(2017).
(3) Haid, S. *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1295 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション5（特別講演2）

座長:鳥本 司(名古屋大学)

2021年9月8日(水) 13:30 〜 14:00 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[1B12] 人工光合成を目指した光触媒開発

○工藤 昭彦[1]（1. 東京理科大学）

13:30 〜　14:00

©公益社団法人 電気化学会

1B12

人工光合成を目指した光触媒開発

○工藤昭彦[1]（東京理大[1]）

Development of photocatalysts aiming at Artificial Photosynthesis

Akihiko Kudo[1] (Tokyo Univ. Science)

１．光触媒を用いた水分解（人工光合成）の意義

資源・エネルギー・環境問題，および水素社会の構築の観点から，クリーンエネルギーおよび化学工業における基幹原料である水素をいかに作りだすかが大きな課題となっている．もっとも理想的な水素製造法は，再生可能エネルギー（自然エネルギー）を利用して水から水素を作ることである．この反応は，太陽エネルギーを化学エネルギーに変換・蓄積するアップヒル反応であることから，人工光合成と呼ばれている．人工光合成技術を実用化するためには，高い太陽エネルギー変換効率に加えて，低コストで大面積化が容易な技術開発が不可欠となる．低コスト化が期待できる技術として，簡便な粉末光触媒材料を用いた水分解による水素製造が注目されている．また，CCU の観点から，光触媒を用いた二酸化炭素の還元も興味深い反応である．これらの人工光合成の実現は，化学の力でクリーンなエネルギー社会や物質循環システムを構築することにつながる．本講演では，演者らの成果を中心に人工光合成反応である水分解および水を電子源とした二酸化炭素還元に活性な粉末光触媒開発について解説する．

2. 水分解光触媒系および光電極系

$NaTaO_3$:La(QY=50%),[1] $AgTaO_3$(40%),[2] Ga_2O_3:Zn(70%),[3] $SrTiO_3$:Al(>90%) [4]などのワイドバンドギャップ金属酸化物光触媒は，高い量子収率を示す．特に，$SrTiO_3$:Al の 100%近い量子収率は驚異的である．このように，粉末光触媒でも高い量子収率が得られることは実証されている．可視光照射下で水の完全分解反応に活性な単一粒子型光触媒として，金属オキシナイトライド [5]やオキシサルファイド [6]と呼ばれる化合物群，$IrO_2/SrTiO_3$:Rh,Sb [7]が開発されている．この単一粒子型光触媒に対して，水素および酸素生成光触媒を組み合わせた Z スキーム型光触媒がある [8-10]. Z スキーム型光触媒を固定化した高効率な光触媒シートも開発されている [11]．一方で，光触媒として開発された材料を用いた光電極の研究が進められている．水素生成反応が起こる光カソードとしては，$SrTiO_3$:Rh [12]や種々のカルコゲナイド化合物が用いられている．水の酸化反応が起こる光アノードとしては，$BiVO_4$ が精力的に研究されている [13-15].

3. 水を電子源に用いた二酸化炭素還元光触媒

人工光合成の観点から，光触媒的二酸化炭素還元には水を電子源（水素源）を使うことが重要である [16]. $NaTaO_3$: Ba 光触媒や $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 光触媒は，Ag 助触媒を担持することにより，水と二酸化炭素から水素と一酸化炭素を生成する反応に高い活性を示す [17,18]．一方，RGO/$BiVO_4$ コンポジットを用いることにより，水を電子源として二酸化炭素を還元できる可視光応答光触媒系を構築することができる [10]．このように，光触媒の粉を使って，可視光照射下で二酸化炭素と水のみを原料にして反応が進行することは特筆すべきである．

1) H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125,* 3082.
2) K. Watanabe, A. Iwase, and A. Kudo, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 2330.
3) Y. Sakata, Y. Matsuda, T. Nakagawa, R. Yasunaga, H. Imamura, K. Teramura, *ChemSusChem*, **2011**, *4*, 181.
4) T. Takata, K. Domen, *et al.*, *Nature*, **2020**, *581*, 411.
5) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature*, **2006**, *440*, 295.
6) Q. Wang, K. Domen, *et al., Nat. Mater.*, **2019**, *18*, 827.
7) R. Asai, H. Nemoto, Q. Jia, K. Saito, A. Iwase, A. Kudo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2543.
8) Y. Sasaki, H. Kato, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 5441.
9) K. Iwashina, A. Iwase, Y. Hau Ng, R. Amal, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 604.
10) A. Iwase, S. Yoshino, T. Takayama, Y. H. Ng, R. Amal, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.,* **2016**, *138*, 10260.
11) Q. Wang, K. Domen, *et al., Nature Mater.*, **2016**, *15*, 611.
12) K. Iwashina, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc*., **2011**, *133*, 13272.
13) A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999,** *121,* 11459.
14) T.W. Kim, K.S. Choi, *Science*, **2014**, *343*, 990.
15) S. Ho-Kimura, W. Soontornchaiyaku,Y. Yamaguchi, A. Kudo, *Catalysts*, **2021**, *11*, 136.
16) A. Kudo, Springer Handbook of Inorganic Photochemistry – Section I, Chapter 3, *Springer* (2021).
17) K. Iizuka, T. Wato, Y. Miseki, K. Saito, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.,* **2011***, 133*, 20863.
18) H. Nakanishi, K. Iizuka, T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 112.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション6（一般講演4）

座長:柳田 真利(国立研究開発法人物質･材料研究機構)

2021年9月8日(水) 14:00 〜 15:00 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[1B13] 鉄-コバルト含有複合酸化物超薄膜の合成と酸素発生電極触媒への応用

〇辻 悦司[1]、足立 廉[1]、岡田 拓之[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学）

14:00 〜　14:15

[1B14] 増感型熱利用発電におけるイオン拡散長と発電温度の相関

木幡 春輝[1]、小日向 貢[2]、池田 拓未[1]、関谷 颯人[1]、Biao Mei[3]、Ye Wang[3]、水越 和志[3]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、〇松下 祥子[1] （1. 東京工業大学、2. トーニック、3. 三櫻工業）

14:15 〜　14:30

[1B15] 増感型熱利用電池の性能向上に向けた塩化物系支持電解質の評価

〇宋 皓同[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、松下 祥子[1] （1. 東京工業大学）

14:30 〜　14:45

[1B16] 増感型熱利用発電における活性化エネルギー測定法の検討

〇池田 拓未[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、松下 祥子[1] （1. 東京工業大学）

14:45 〜　15:00

©公益社団法人 電気化学会

1B13

鉄-コバルト含有複合酸化物超薄膜の合成と酸素発生電極触媒への応用

○辻 悦司，足立 廉，岡田 拓之，菅沼 学史，片田 直伸（鳥取大）

Synthesis and Electrocatalytic Activity for Oxygen Evolution Reaction of Ultrathin Fe-Co Oxide Films

Etsushi Tsuji, Ren Adachi, Hiroyuki Okada, Satoshi Suganuma, and Naonobu Katada (Tottori Univ.)

１．目的

水電解による水素生成では対反応である酸素発生反応 (OER) の過電圧が大きく，高活性 OER 触媒の開発が求められている．我々が見出した高活性 OER 触媒であるブラウンミラーライト(BM)型 CFCO[1] について，最近，逆ミセル (RM) 内で前駆体を合成し TiO_2 に担持して焼成すると 5 nm 程度の BM 型 CFCO 超微粒子になることを見出した[2]．一方，担体なしでは CFCO の粒子径は 30 nm 程度であり，BM 型 CFCO のナノスケールの構造に担体の性質が影響していると推察される．本研究では，さまざまな酸化物担体上に BM 型 CFCO を合成し，担体が与える BM 型 CFCO の形態および OER 活性への影響を調査した．

２．実験

Ca : Fe : Co = 2 : 1 : 1 (モル比) を含む硝酸塩水溶液，hexaethylglycol nonylphenyl ether (NP-6)，シクロヘキサンを 10°C の水浴中で撹拌し RM 溶液を調製した．10% TMAH 水溶液，NP-6，シクロヘキサンを含む RM 溶液も調製し，これらを 10°C の水浴中で混合・撹拌後，超音波分散を行った．そこへ酸化物担体 (Al_2O_3, PbO_2, ZnO，TiO_2，SnO_2)/シクロヘキサン溶液とエタノールを加え，室温で撹拌後遠心分離，乾燥，600°C で焼成した (CFCO-A，P，Z，T，S)．また CFCO-P については遠心分離の代わりにろ過により余剰の前駆体を除いた試料 (CFCO-P_f) も合成した．構造解析は高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM)，制限視野電子回折を用いた．担体と前駆体のζ電位はエタノール中での電気泳動光散乱法 (ELS) により測定した．OER 活性は，三電極式セルを用いた電気化学測定により評価した．GC 電極に合成した触媒 (2.0 mg cm^{-2}，導電性助剤なし) を塗布したものを作用極，Pt を対極，Hg/HgO/4 mol dm^{-3} KOH を参照電極，電解液に 4 mol dm^{-3} KOH aq.を用いた．

３．結果および考察

HRTEM より CFCO-T，S では担体上に 5~10 nm の BM 型 CFCO 超微粒子が凝集していた (Fig. 1a)．一方，CFCO-A，P，Z では担体全体に BM 型 CFCO の格子縞が観察された (Fig. 1b)．HRTEM により薄膜構造は観察されなかったため，極めて薄い数原子層程度の CFCO 超薄膜が担体を覆うように形成していると推察される．ELS より TiO_2，SnO_2，前駆体のζ電位は-19.4 ~ -2.58 mV，Al_2O_3，PbO_2，ZnO は 29.8 ~ 31.3 mV であった．以上より，Al_2O_3，PbO_2，ZnO では前駆体との間に働く静電相互作用が強く，担体表面に前駆体が密に担持され結晶化し超薄膜が形成したと考えられる．Fig. 1c に各試料の電気化学測定結果を示す．遠心分離により単離した試料では，CFCO 超微粒子 (CFCO-T，S) に比べて CFCO 超薄膜 (CFCO-P，Z) の方が OER に対する過電圧が小さく電流が大きい傾向が見られた．また余剰の CFCO 前駆体を除去した CFCO-P_f では，CFCO-P と比べ電流密度が大幅に向上した．これは，1. 超薄膜が超微粒子よりも CFCO/水界面が多く反応サイトが多い，2. 余分な前駆体を除去することで膜厚がさらに薄くなり電気伝導性が向上した，ためだと推測される．

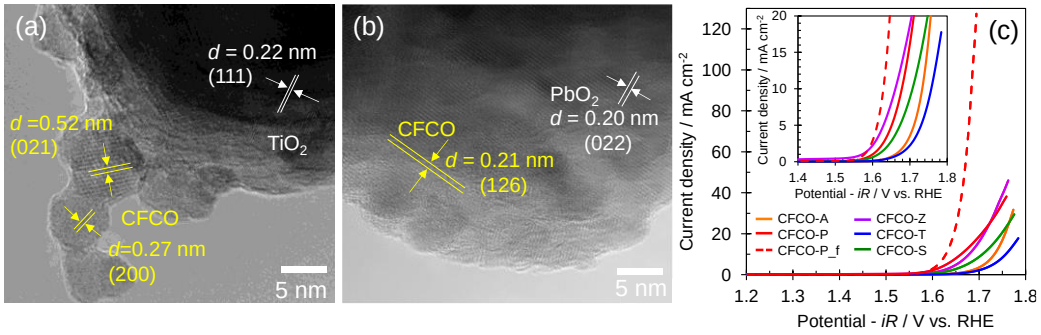


Fig. 1 HRTEM images of (a) CFCO-T and (b) CFCO-P, and (c) *j-U* curves of CFCO-A, P, P_f, Z, T and S.

(1) E. Tsuji et al., *ChemSusChem*, **10**, 2864 (2017).　(2) E. Tsuji et al., *Part.Part. Syst. Charact.*, **37**, 2000053 (2020).

謝辞：本研究の一部は，A-STEP トライアウト (JPMJTM20FS)，北海道大学触媒科学研究所共同利用・共同研究 (20B1036) および (公財) 高橋産業経済研究財団の助成を受けて行った．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B14

増感型熱利用発電におけるイオン拡散長と発電温度の相関

木幡 春輝[1]、小日向 貢[2]、池田 拓未[1]、関谷 颯人[1]、Biao Mei[3]、Ye Wang[3]、水越 和志[3]、磯部 敏宏[1]、
中島 章[1]、○松下 祥子[1]（1. 東京工業大学、2. トーニック、3. 三櫻工業）
Correlation between ion diffusion length and power generation temperature in sensitized thermal cells
Haruki Kohata,[1] Mitsugu Obinata,[2] Takumi Ikeda,[1] Hayato Sekiya,[1] Biao Mei,[3] Ye Wang,[3] Kazushi Mizukoshi,[3]
Toshihiro Isobe,[1] Akira Nakajima,[1] and Sachiko Matsushita[1] (Tokyo Tech.,[1] Tohnic Co.,[2] Sanoh Co.[3])

1．目的

増感型熱利用発電 (Sensitized Thermal Cell, STC)は、半導体内の熱励起電荷により電解質イオンを酸化還元し発電する、新しい熱エネルギー変換技術である [1]．色素増感型太陽電池の色素を半導体に変化させた STC では、開放電圧は半導体電極のフェルミ準位からイオンの酸化還元準位までとなる [2]．熱源に埋めて使用することが可能であるが、設置温度で化学平衡に達すると発電は終了する．STC の興味深い点は、発電終了後にスイッチを切って熱源に放置すると、放電時とは異なる平衡状態に移行し、再度放電可能になることである [3]．今回我々は、この平衡状態の移行が電解質内のイオン移動にあることに着目し、作用極と対極の電極間距離と発電温度の関係について検討した [4]．

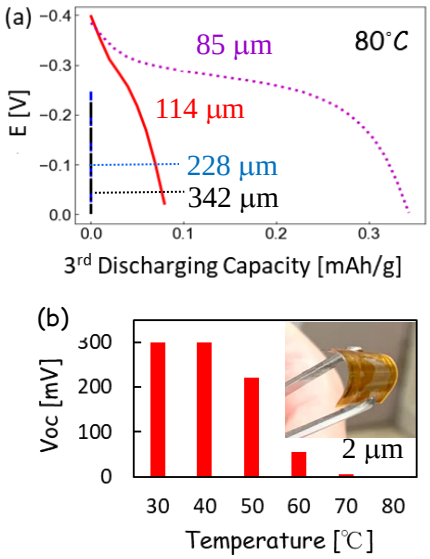


Fig. 1. (a) Relationship between discharge time and distance between electrodes in the third 200 nA discharge. (b) Ambient temperature and open-circuit voltage at comb electrodes (electrode distance: 2 μm).[4]

2．実験

電極間距離を制御するにあたり、作用極と対極を電解質を挟み向かい合わせに貼り合わせたシート型セルと作用極と対極を 2 μm ずつ隣り合わせに配列した櫛型電極を準備した．[4] シート型セルにおいては、フッ酸処理を施した n-Si/Cr/Ge 基板(トーニック社)を作用極に、FTO 基板を対極に使用した。電解質としてはポリエチレングリコール 600 (PEG600) に CuCl, $CuCl_2$, LiCl を所定量混入した高分子電解質を使用し、電極間を 85 から 342 μm まで 4 種類かえてセル化した [2-4]. すべてのセルにおいて電極/電解質面積は同じになるように調整した．櫛型電極では石英基板もしくはカプトンテープに Ge 電極および Pt 電極を蒸着したものを使用し、同電解質を電極上に滴下しカバーガラスで覆いセル化した。作製したセルに対し、電気化学測定システム (VSP-300、Bio Logic)により測定を行った．

3．結果および考察

すべてのシート型セルで初回放電は確認されたが、繰り返し放電において電極間により差が見られた. 80℃ 200 nA 放電において、電極間距離が大きいセルでは 3 回目放電がほぼ確認できないのに対し(Fig. 1a)、電極間距離が小さく最も電解質量が少ない 85 μm セルは最も長時間放電した．一方、電極間距離 2 μm の櫛型電極は 80℃では発電が確認できないのに対し、室温では発電が確認された(Fig. 1b)．当日は本現象に関しイオン拡散長にフォーカスをあてて議論する．

謝辞 JST 共創の場(JPMJPF2004)、科研費・基盤 B (21H02041)、三櫻工業（株）、トーニック(株)、東工大 OFC

(1) S. Matsushita, A. Tsuruoka, E. Kobayashi, T. Isobe, A. Nakajima, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 649–656.
(2) S. Matsushita, S. Sugawara, T. Ikeda, T. Araki, H. Sekiya, H. Kohata, T. Isobe, A. Nakajima, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 1013-1016.
(3) S. Matsushita, T. Araki, B. Mei, S. Sugawara, Y. Inagawa, J. Nishiyama, T. Isobe, A. Nakajima, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 18249-18256.
(4) H. Kohata, M. Obinata, T. Ikeda, H. Sekiya, B. Mei, Y. Wang, K. Mizukoshi, T. Isobe, A. Nakajima, S. Matsushita, *Research Square* **2021**, 384614, 10.21203/rs.3.rs-384614/v7.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B15

増感型熱利用電池の性能向上に向けた塩化物支持電解質の評価

○宋 皓同，磯部 敏宏，中島 章，松下 祥子（東工大）

Evaluation of chloride-based supporting electrolytes for improving performance of sensitized thermal cell

Tokyo Tech[1]，○Haotong Song, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Sachko Matsushita

1．目的

脱炭素社会を目指す昨今では、SDG s の一項目である再生エネルギーの普及は早急の課題となっている。我々は再生エネルギー源として、日本に豊富に存在する熱エネルギーに着目し、増感型熱利用発電[1,2]を提唱している。この技術では半導体が熱エネルギーを吸収して生成する熱励起電荷によって発電するため、汎用性の高い熱利用が期待できる。本系は色素増感型太陽電池の発電メカニズムから知見を得たものであり、 光エネルギーを吸収する色素から熱エネルギーを吸収する半導体に置き換えたものである。有機ペロブスカイト構造では光と熱の両方で発電が確認され、エネルギーの置き換えが可能であることを示した[3]。また、 設定温度で平衡状態に達すると発電は終了し、スイッチを切ることで別の平衡状態へ移行し、再度発電するという、「熱で回復する」挙動も示された[2]。本研究では、Ge 半導体＋銅イオン電解液系増感型熱利用電池 (STC) に着目し、支持電解質としてそれぞれ LiCl、NaCl、KCl を加えた 3 種の性能を評価し、支持電解質が電池の性能に与える影響を調査した。

2．実験

Ar 雰囲気のグローブボックス内で電解質として CuCl、$CuCl_2$(Cu^{1+}、Cu^{2+}各 0.25mmol/g)、溶媒としてポリエチ レングリコール 600(PEG)、そして支持電解質として LiCl、NaCl、KCl（0.50 mmol/g）をそれぞれ加えて 10 分間攪拌し、3 種類の電解液を用意した。作用極として、電子輸送層である n-Si に Ge を蒸着した n-Si/Ge 基板を用い、対極として FTO 基板を用いた。直径 6 mm の孔が開いたスペーサーを FTO 基板に張り付け、その穴 に作製した電解液 1 µl を滴下し、Ge 基板を被覆することで STC を作製した。作製した STC に対して電気化学測定を行い、セルの性能及び電解質内の挙動を調査した。

3. 結果および考察

Fig 1 に 3 種の電解液をそれぞれ用いたセルの開放電圧と短絡電流を示す。スキャン速度は 10mV/s である。いずれの曲 線でも負の開放電圧と正の短絡電流が観測された。これにより、すべての STC は発電していることが確認された。また、CV 曲線の形状から電解質内の化学反応はイオン拡散律速であることが分かった。当日は、各セルのより詳細な発電性能や、電解質内の挙動について述べる予定である。

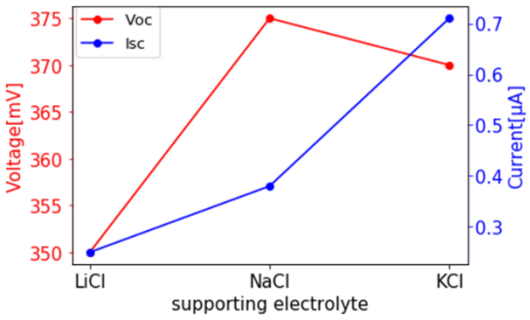


Fig 1. Open circuit voltage and short circuit current of STCs with each supporting electrolyte

4．謝辞

本研究を支援してくださる JST 共創の場(JPMJPF2004)、科研費・基盤 B (21H02041)、三櫻工業株 式会社、トーニック株式会社、東工大 OFC 部門に感謝いたします。

(1) S. Matsushita, *et al*, Mater. Horiz., 2017, 4, 649–656.
(2) S. Matsushita, *et al*, J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 18249-18256.
(3) Sachiko Matsushita, *et al*, ACS Applied Energy Materials, 2019, 2, 13-18.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B16

増感型熱利用発電における活性化エネルギー測定法の検討

○池田拓未，磯部 敏宏、中島 章、松下 祥子 (東京工業大学)

Examination of activation energy measurement method in sensitized thermal cell
Takumi Ikeda, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, and Sachiko Matsushita (Tokyo Tech.)

1．背景・目的

我々は熱エネルギーを電気エネルギーに変換する増感型熱利用電池(STC)の研究を行っている。STC は色素増感型太陽電池の色素の光励起電荷を半導体内の熱励起電荷に置き換えたもので、熱励起電荷により電解質イオンを酸化還元し発電する [1]。酸化還元反応が設定温度で平衡状態に達すると発電が終了するが、スイッチを切り、熱源で放置することで発電時と異なる平衡状態に移り、発電性能が回復する [2,3]。

これまで、β-$FeSi_2$, 有機ペロブスカイト，Ag_2S, $CuFeS_2$, Ge を用いた STC[2-4] の発電が確認されてきた。しかしながら、STC における物理化学的な議論は不十分である。今回は、STC の効率の定義を左右する活性化エネルギーに着目し、Ge 系 STC に対して測定、検討を行ったので報告する。

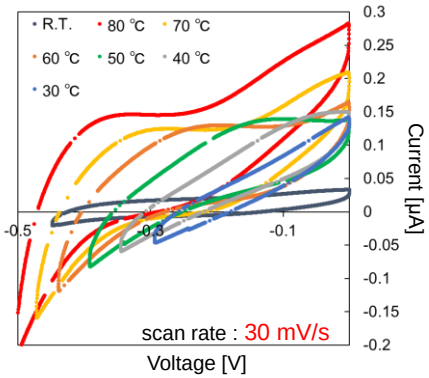


Fig. 1 Temperature dependence of CV.

2．実験

Ge 系 STC の作製は、n-Si/Cr/Ge 基板(以降 Ge 基板、トーニック社製)、ポリエチレングリコール 600 (PEG600)を用い、既報 [2-4] に倣った。作製したセルに対し、電気化学測定システム (VSP-300、Bio Logic)を用いてサイクリックボルタンメトリー (CV)の測定を行い、その温度依存性を求めた。作用極は FTO 基板、対極は Ge 基板とし、scan rate は 10、30、50 mV/s とした。また、測定温度は室温での測定後、80℃に加熱し、その後 10℃ずつ降温し、各温度において 1 時間以上保持して測定を行った。

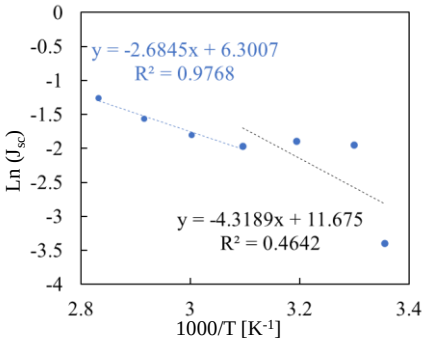


Fig. 2 Arrhenius plot of short-circuit current values from 80 ºC to room temperature.

3．結果および考察

CV 測定（scan rate 30 mV/s）の温度依存性の結果を Fig. 1、短絡電流値から作成したアレニウスプロットを Fig. 2 に示す。CV 曲線の温度依存性の傾向は既報 [2] と一致しており、80℃から 50℃の曲線と 40℃から室温の曲線で形状に違いが見られた。この形状の違いは短絡電流値にも反映され、アレニウスプロットにおいても傾きが異なった。これらの変化は高分子電解質のイオン移動度に起因する律速段階の違いが表れていると考えられる。発表では、これらアレニウスプロットの scan rate 依存も含めて考察する。

(1) S. Matsushita, A. Tsuruoka, E. Kobayashi, *et al.*, *Mater. Horiz.* **4**, 649 (2017).
(2) S. Matsushita, T. Araki, S. Sugawara, *et al.*, *J. Mater. Chem. A.* **7**, 18249 (2019).
(3) H. Kohata, M. Obinata, T. Ikeda, *et al.*, 10 May 2021, PREPRINT (Version 7) available at Research Square [https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-384614/v7]
(4) T. Ikeda, H. Sekiya, H. Kohata, *et al.*, *J. Electroanal. Chem. A.* **895**, 115413 (2021).

謝辞
JST 共創の場(JPMJPF2004)、科研費・基盤 B (21H02041)、三櫻工業株式会社、トーニック株式会社、東工大 OFC

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション7（一般講演5）

座長:昆野 昭則(静岡大学)

2021年9月8日(水) 15:15 ～ 16:15 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[1B17] アンチモンで表面修飾した金ナノ粒子担持酸化スズ可視光光触媒による純水からの過酸化水素合成

○寺西 美和子[1]、納谷 真一[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）

15:15 ～ 15:30

[1B18] 銅ナノ粒子を用いたプラズモン誘起電荷分離（ PICS）に基づく光エネルギー変換システムの開発

○中野 友里花[1]、村山 太郎[1]、山鳥 勇人[1]、高橋 幸奈[2] （1. 九州大学大学院工学府応用化学専攻、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）

15:30 ～ 15:45

[1B19] 新型プラズモン誘起電荷分離(PICS)を利用した全固体光電変換セルに用いる p型半導体の検討

○山鳥 勇人[2]、村山 太郎[2]、中野 友里花[2]、高橋 幸奈[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、2. 九州大学工学府応用化学専攻）

15:45 ～ 16:00

[1B20] プラズモン誘起電荷分離とガルバニ置換による複合ナノ構造体の作製

○Kim Kangseok[1]、西 弘泰[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1B17

Sb(III)イオンで表面修飾した金ナノ粒子担持酸化スズ可視光光触媒による純水からの過酸化水素合成

○寺西美和子，納谷真一，多田弘明（近畿大）

Antimony-Surface Modified Gold Nanoparticle-Loaded Tin Oxide as a Visible Light Photocatalyst for Hydrogen Peroxide Formation from Pure Water

Miwako Teranishi, Shin-ichi Naya, and Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

１．目的

過酸化水素(H_2O_2)は，酸化剤として使用した際の副生成物が水のみであるため，環境調和型酸化剤として今後益々その需要が高まるものと考えられる．現在，H_2O_2 の大半は，環境負荷の大きいアントラキノン法を用いて工業的に製造されている．このため，太陽光の半分を占める可視光で駆動する光触媒を用いた純水からの H_2O_2 合成が，新たな人工光合成系として注目を集めている [1]．光触媒による H_2O_2 合成研究の契機となった金ナノ粒子担持酸化チタン(Au/TiO_2)は，TiO_2 が紫外光にしか応答しないこと，また，生成した H_2O_2 が TiO_2 表面に強く吸着するため，同時に分解が進行し，犠牲剤無しでは低濃度にとどまるという欠点がある [2]．最近我々は，酸化スズ（SnO_2）は，H_2O_2 の吸着量が非常に少ないこと，さらに，3 価のアンチモン（Sb(III)）イオンで表面修飾することにより，可視領域に吸収が発現することを見出した．本研究では，金ナノ粒子担持酸化スズ（Au/SnO_2）の Sb(III)イオンによる表面修飾を行い，可視光照射による純水からの過酸化水素合成を検討した．

２．実験

市販の SnO_2 微粒子（富士フィルム和光製，粒径 = 22-43 nm）に析出沈殿法により金ナノ粒子を担持した．塩化金酸 4.86 mM の水溶液を，NaOH で pH 6 に中和し，SnO_2 を分散後，80℃で 1 時間加熱攪拌した．洗浄・乾燥後，500℃で 4 時間焼成することで Au/SnO_2 を得た．$SbCl_3$ のメタノール溶液中に Au/SnO_2 を分散させ，暗所で吸着させることで Au/SnO_2-Sb(III)を作製した．合成した Au/SnO_2-Sb(III)を純水に分散し，LED を用いて可視光(λ = 420 nm)を照射し，生成した過酸化水素濃度を定量した．また，同じ SnO_2 微粒子を用いて，ペーストを作製し，FTO（Aldrich 製，TEC7）にコート後，焼成することで，mp-SnO_2/FTO を作製した．これに，微粒子系と同様に $SbCl_3$ を吸着させた(mp-SnO_2-Sb(III)/FTO)．mp-SnO_2-Sb(III)/FTO を用いて 3 電極系光化学電極セルを作製し，暗所静止電位での可視光照射下（波長= 420 nm）における電流を測定した．

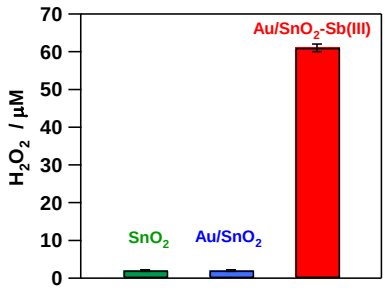


Fig. 1. Photocatalytic activity of SnO_2, Au/SnO_2, and Au/SnO_2-Sb(III) for H_2O_2 from pure water under visible-light (λ =420 nm) irradiation at 25°C.

３．結果および考察

拡散反射法で測定した紫外可視吸収スペクトルにおいて，SnO_2 は，330 nm 以下の領域にバンド間遷移による吸収が見られるのみであるが，Sb(III)イオンによる表面修飾を行った SnO_2-Sb(III)では，500 nm 以下の領域に新たな吸収が発現した．Au/SnO_2 の TEM 観察では，10 nm 程度の Au ナノ粒子が担持されていることがわかった．Sb(III)イオンによる表面修飾を行っても，SnO_2 表面に新たな担持物は観測できなかった．各種触媒を，空気飽和の純水に分散し，LED を用いて可視光(λ = 420 nm)を照射した．**Fig. 1** は，光照射 1 時間での H_2O_2 生成濃度を示す．SnO_2 および Au/SnO_2 では，ほとんど H_2O_2 は生成しない．これに対し，Au/SnO_2-Sb(III)では 1 時間で約 60 μM の H_2O_2 が生成している．この活性は，Sb(III)表面修飾量に対して火山型の依存性を示した．mp-SnO_2-Sb(III)/FTO を用いた 3 電極系光化学電極セルでは，可視光照射に伴って，安定した酸化電流が見られるとともに，そのアクションスペクトルは，Sb(III)表面修飾により生じた可視領域の吸収と良い一致を示した．以上の結果から，Sb(III)イオンで Au/SnO_2 を表面修飾することで，可視光による水の酸化活性が発現し，溶存酸素の 2 電子還元により H_2O_2 が生成していることが明らかである．

(1) H. Tada, *Nanoscale Adv.* **1**, 4238 (2019).
(2) M. Teranishi, S. Naya, H. Tada, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7850 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B18

銅ナノ粒子を用いたプラズモン誘起電荷分離（PICS）に基づく光エネルギー変換システムの開発

○中野友里花[1]，村山太郎[1]，山鳥勇人[1]，村山太郎[1]，高橋幸奈[1,2]
（九大[1]，JST さきがけ[2]）

Development of photoenergy conversion system
based on plasmon-induced charge separation (PICS) using copper nanoparticles

Yurika Nakano,[1] Taro Murayama,[1] Yuto Yamadori,[1] and Yukina Takahashi[1,2] (Kyushu Univ.,[1] JST-PRESTO[2])

1．目的

金属ナノ粒子内の自由電子の集団振動と光の電場振動が共鳴すると局在表面プラズモン共鳴（LSPR）という現象が発生し、粒子近傍には入射光電場よりも強く局在化した電場が発生する。この LSPR を用いた光電変換システムの中にプラズモン誘起電荷分離（PICS）という現象がある。PICS とは、金属ナノ粒子と半導体の界面で電荷分離が発生する現象であり、光触媒、センサー、光電変換素子等に応用されている[1]。PICS に用いられる金属としては、安定性やバンド間遷移などの観点から Au や Ag が多く研究されてきたが、Cu の利用はあまり報告がない。その理由として、Cu は安定性が低く、酸素共存下で容易に酸化してしまうため、使用環境に大きな制限があることがあげられる。一方で Cu は他金属よりも低コストであり、Au と類似の LSPR 特性を示す。そこで本研究では、Cu により PICS を発生させ、低コストで汎用性のある光エネルギー変換システムの開発を目指す。

2．実験

パターン ITO 基板上にディップコート法により Al_2O_3 ナノマスク[2]を作製し、ナノマスク孔内に銅ナノ粒子（CuNP）を電解析出法により析出させた。その上からスプレーパイロリシス法により p 型半導体である NiO を製膜し、500 ℃で 2 時間焼成を行なった。最後に対極の Au をスパッタリング法により被覆させ、全固体 ITO/Al_2O_3 ナノマスク/CuNP/NiO/Au 型セルを作製した。NiO 由来の光吸収を抑制するために 400 nm 以下の波長をカットし、作製したセルに擬似太陽光（100 mW/cm^2）を照射して光電気化学測定を行った。

3．結果および考察

SEM 観察の結果から、Al_2O_3 ナノマスク孔内に粒径約 53 nm の CuNP が担持されていることを確認した。また NiO 成膜後の CuNP の消失差スペクトルから、NiO 焼成後も CuNP の LSPR 吸収が保持されていることを確認した。金属ナノ粒子は耐熱性が低いため、スプレーパイロリシス法による加熱時や NiO 焼成時に熱変形してしまい LSPR 特性を失ってしまう。そこでこれまでに、AuNP および AgNP において Al_2O_3 ナノマスクを用いることで耐熱性が向上することが報告されている[2]。今回の結果より CuNP においても同様の手法で耐熱性を向上できていると考えられる。作製したセルの光電気化学測定では、比較として CuNP を担持させていないセル（ITO/Al_2O_3 ナノマスク/NiO/Au）の測定も行なった。その結果、どちらのセルにおいてもアノード光電流が流れた。また、光電圧測定では、CuNP 有りのセルの方が約 30 μV 大きな光電圧値を示した（図 1）。この増加分は p 型 PICS 由来であると考えられ、CuNP と NiO を用いた全固体セルにおいて p 型 PICS の観測に成功した。しかし、得られた値はいずれも AgNP を用いた同様のセル[3]と比較するとはるかに小さかった。XPS 測定の結果、CuNP の表面が酸化されて CuO, Cu_2O が形成しており、中心に Cu^0 をもつコアシェル構造であることが示唆された。このことから、CuNP の酸化被膜により抵抗が増加したことで電荷分離効率が減少していると推察された。この結果を踏まえて、CuNP と p 型半導体の接触性を向上した系を設計し、CuNP を用いて AgNP 系に匹敵する PICS 効率を達成することに成功したため、当日は、光電気化学測定の詳細な結果について報告する。

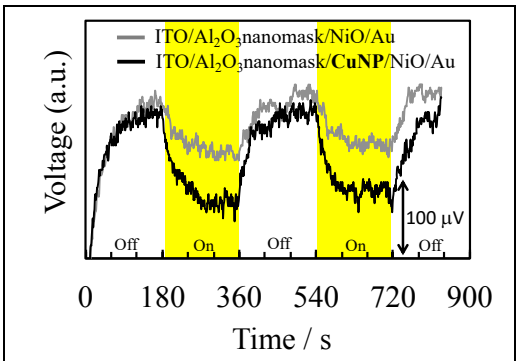


図 1. 光電圧測定

(1) Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7632 (2015).
(2) Y. Takahashi, T. Tatsuma, *Nanoscale*, **2**, 1494 (2010).
(3) Y. Takahashi, T. Murayama, Y. Yamadori, S. Shingo, S. Yamada, in preparation.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B19

新型プラズモン誘起電荷分離(PICS)を利用した全固体光電変換セルに用いる p 型半導体の検討

○山鳥勇人[1]，村山太郎[1]，中野友里花[1]，高橋幸奈[1,2]（九大[1]，JST さきがけ[2]）

Investigation of p-type semiconductors for all-solid-state photoelectric conversion cells based on new type of plasmon-induced charge separation

Yuto Yamadori,[1] Taro Murayama,[1] Yurika Nakano,[1] and Yukina Takahashi[2] (Kyushu Univ.,[1] JST-PRESTO[2])

1．目的

金属ナノ粒子に特定の波長の光を照射すると、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が起こる。さらに、LSPR に起因する現象として、金属ナノ粒子と半導体の界面でのプラズモン誘起電荷分離(PICS)がある。この現象を用いた光電変換や光触媒への応用が期待される。従来系では半導体に n 型半導体を用いていたが、光電変換効率が低く、さらに金属ナノ粒子がイオン化し、溶出してしまうという問題点があった。これらの欠点を克服できる可能性のある、金属ナノ粒子/ p 型半導体からなる新型 PICS に着目し、全固体光電変換セルの開発を行っている。これまでに我々の研究グループでは、NiO と AgNP を組み合わせた全固体セルを構築し、同様の系と比較して過去最高の光電変換効率を達成した[1)]。しかしながら、n 型 PICS の同様の系と比較すると効率は低い[2)]。そこで本研究では、p 型半導体の種類や成膜法などの検討を行い、新型 PICS の高効率化を目指した。

2．実験

半導体の成膜方法(スプレーパイロリシス法、スパッタリング法)の比較検討を行った。まず、ITO 基板にディップコート法で Al_2O_3 ナノマスクを作製し、電解析出法により銀ナノ粒子(AgNP)を担持した。350℃のホットプレート上で AgNP 上にスプレーパイロリシス法により NiO を成膜し、500℃で 2 h 焼成を行った。最後に、対極として Au を成膜し、全固体セル(ITO/ Al_2O_3 ナノマスク/AgNP/NiO(スプレーパイロリシス法)/Au)を作製した。また、AgNP の上にスパッタリング法により NiO を成膜し、500℃で 2 h 焼成することにより同様の全固体セル(ITO/ Al_2O_3 ナノマスク/AgNP/NiO(スパッタリング法)/Au)を作製した。AgNP の焼成後における消失差スペクトルをそれぞれの手法で作製した基板で測定し、比較を行った。また、400 nm 以下の波長をカットした疑似太陽光(100 mW・cm^{-2})を照射し、作製した全固体セルの光電流測定を行った。

3．結果および考察

NiO 成膜後の AgNP の消失差スペクトルを図 1 に示す。スプレーパイロリシス法の場合、成膜時に大気雰囲気下のホットプレート上で加熱したことによる、AgNP の酸化および熱融合が示唆された。一方でスパッタリング法の場合、500℃での焼成後も AgNP の LSPR に由来する消失差ピークが明瞭であった。これは、真空中で NiO を成膜し、その後に焼成を行ったことで、AgNP の熱融合が抑制されたためであると考えられる。これらのことから、スパッタリング法を用いて NiO の成膜を行うことにより、高温下での AgNP の保持が示唆された。また、全固体セルの光電流測定を行ったところ、スパッタリング法を用いたほうが、スプレーパイロリシス法を用いた場合よりも大きな光電流が観察された。

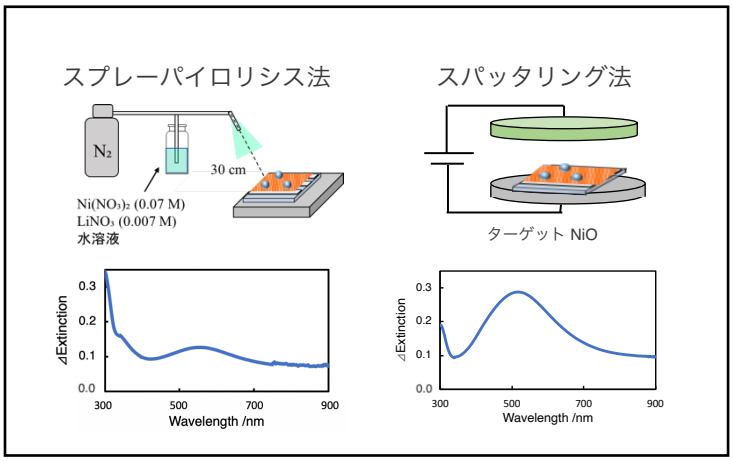


図 1. NiO 成膜、500℃2 h 焼成後の AgNP の消失差スペクトル

(1) 村山太郎、九州大学工学府物質創造工学専攻修士論文(2020).; 2019 年 電気化学会第 86 回大会.
(2) Y. Takahashi and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.,* **2011,** *99*, 182110

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B20

プラズモン誘起電荷分離とガルバニ置換による複合ナノ構造体の作製

○キム カンソク，西 弘泰，立間 徹（東大生研）

Fabrication of Nanocomposite Structures via Plasmon-Induced Charge Separation and Galvanic Replacement Reactions

Kangseok Kim, Hiroyasu Nishi, and Tetsu Tatsuma (Institute of Industrial Science, The Univ. of Tokyo)

１．目的

局在表面プラズモン共鳴によって可視光を吸収する Au ナノ粒子と、TiO_2 などの半導体との界面で起こるプラズモン誘起電荷分離（PICS）[1] では、ナノ粒子の共鳴サイトで生じた熱正孔により、酸化反応が部位選択的に起こる場合がある [2]。例えば、TiO_2 上に担持した Au ナノキューブ（AuNC）は、NC の上面付近および NC と TiO_2 との界面付近で電子が振動する distal モード、proximal モードを示すが、それぞれを励起して Pb^{2+} を酸化すると、対応する共鳴サイトに PbO_2 が部位選択的に析出する [2]。これは、光を用いているにも関わらず、数十 nm という光の回折限界よりも小さな領域でナノ粒子を加工できることを意味する。しかし、反応種によっては場所選択的に反応せず、ナノ粒子表面全体で酸化析出する場合もある [3]。そのため、現状では局所的に酸化析出させられる物質は PbO_2 にほぼ限られている。本研究では、AuNC 上に部位選択的に導入した PbO_2 をガルバニ置換反応によって異なる物質に変換し、様々な物質からなる複合ナノ構造を作製する手法を開発した。

２．実験

TiO_2 電極上に平均サイズ 80 nm の AuNC を担持し、$Pb(NO_3)_2$ 水溶液中で電極の表面側から単色光（560 nm）を照射して distal モードを励起し、AuNC の上面付近に PbO_2 を部位選択的に析出させた [2]。その後、電極を $Mn(CH_3COO)_2$ を含む水溶液に浸漬し、PbO_2 と Mn^{2+} 間でガルバニ置換をした。作製した電極の短絡光電流作用スペクトルは、電子ドナーとしてエタノールを含む KNO_3 水溶液中で測定した。

３．結果および考察

PICS によって AuNC の上面付近に PbO_2 を析出させた後に、Mn^{2+} 存在下でガルバニ置換を行ったときの Extinction（=吸収+散乱）スペクトルおよび走査型電子顕微鏡（SEM）像の変化を図 1a に示す。なお、TiO_2 電極のスペクトルは差し引いている。550 nm と 620 nm 付近に distal モードおよび proximal モードに帰属されるピークがそれぞれ観測され、屈折率の高い PbO_2（n = 2.36）[4] の析出によって長波長側にシフトし、Mn^{2+} との反応で再び短波長側にシフトした。SEM 像から、AuNC の上面付近に PbO_2 とは異なる形態の物質が観察され、X 線光電子分光（XPS）測定によって大部分が MnO_2 で置換されていることが示された。MnO_2 の屈折率（n = 1.85）[5] は PbO_2 よりも低いため、ピーク波長が短波長シフトしたと考えられる。

MnO_2 を導入した電極の PICS に基づく光電流応答の内部量子収率（IQE）は、未修飾時の電極と比べて高くなることがわかった（図 1b）。これは、AuNC 上に導入された MnO_2 が酸化反応の助触媒として機能し、PICS 過程全体が効率的に駆動されたためだと考えられる。上記のガルバニ置換を介した手法は、Pb^{2+}/PbO_2 系よりも酸化還元電位が負側にあるその他の酸化析出反応にも適用でき、様々な物質から成る複合ナノ構造の作製に応用できると考えられる。

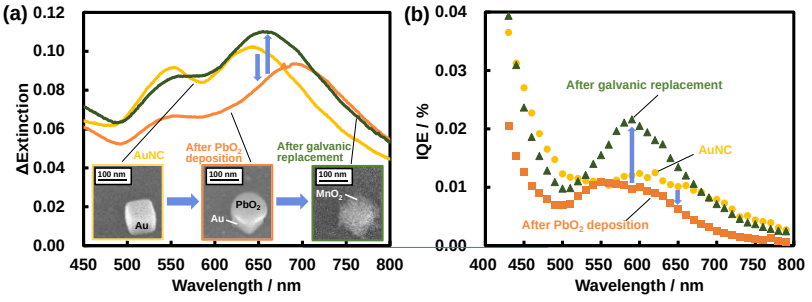


Fig. 1. (a) Extinction and (b) IQE spectra of the fabricated electrodes. Corresponding tilted SEM images of the electrode surface are also shown.

(1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(2) H. Nishi, M. Sakamoto, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **54**, 11741 (2018).
(3) R. Ogata, H. Nishi, T. Ishida, and T. Tatsuma, *Nanoscale* **13**, 681 (2021).
(4) A. Czapla, J. Szczybowski, and M. Jachimowski, *Thin Solid Films* **102**, 123 (1983).
(5) S. Pishdadian and A. M. S. Ghaleno, *Acta Phys. Pol. A* **123**, 741 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション8（一般講演6）

座長:杉浦 隆(岐阜大学)

2021年9月8日(水) 16:15 ～ 17:15 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[1B21] プラズモン誘起脱合金化によるナノポーラス構造の作製と光学特性制御

○東條 太朗[1]、西 弘泰[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

16:15 ～ 16:30

[1B22] 励起分子の量子相間創出に向けた2次元格子プラズモン強結合特性の電気化学制御

○林 峻大[1]、及川 隼平、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北大院総化、2. 北大院理）

16:30 ～ 16:45

[1B23] 電気化学発光を用いるエマルションの分散状態の in situ 測定

鈴木 真由子[1]、植田 巧[1]、廣瀬 健人[1]、吉田 裕美[1]、○前田 耕治[1] （1. 京都工芸繊維大学）

16:45 ～ 17:00

[1B24] 多元量子ドットの高精度分離を目指したプラズモン TLCの特性向上

○前田 結衣[1]、山口 奈緒子[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、坪井 泰之[2]、石原 一[3]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. 大阪市立大学、3. 大阪大学）

17:00 ～ 17:15

©公益社団法人 電気化学会

1B21

プラズモン誘起脱合金化によるナノポーラス構造の作製と光学特性の制御

○東條 太朗、西 弘泰、立間 徹（東大生研）

Preparation of Nanoporous Structures with Controlled Optical Properties via Plasmon-Induced Dealloying

Taro Tojo, Hiroyasu Nishi, and Tetsu Tatsuma (Institute of Industrial Science, The Univ. of Tokyo)

１．目的

TiO_2 などの半導体と接触した金属ナノ構造に局在表面プラズモン共鳴（LSPR）波長の光を照射すると、プラズモン誘起電荷分離（PICS）[1]に基づき、ナノ構造上の局在電場の強い部分で酸化反応を駆動できる[2]。一方、Au-Ag 合金ナノ粒子を用いた PICS では、より卑な Ag 成分の溶出（脱合金化）に伴う自己組織化に基づき、ナノポーラス粒子を作製できる[3]。このプラズモン誘起脱合金化では、光の照射条件を変えて局在電場の位置を制御することで、様々なポーラス構造が作製できると考えられる。当研究室では、プラズモン誘起脱合金化に基づいて Au-Ag 合金薄膜を脱合金化し、光学的に異方的な三次元バルクナノポーラス構造を作製することを目指している。バルクナノポーラス構造は、従来の基板上にナノ粒子を二次元的に配列させた系とは異なり、無駄な空間が少なく、多くの透過光に構造の影響を与えられると考えられる。本研究では円偏光（CPL）を使うことで、バルクナノポーラス構造に円偏光二色性を付与することを試みた。

２．実験

酸化インジウム-スズ（ITO）電極上に TiO_2 を製膜し、その上に厚さ約 10 nm の Au 薄膜、約 60 nm の Au-Ag 合金薄膜（モル比 26:74）を順にスパッタリングで製膜した。薄膜を O_2 プラズマ処理した後、0.1 M HNO_3 に 1 時間浸漬した。その後、0.1 M HNO_3 中で合金薄膜側から左または右円偏光（L-CPL、R-CPL、480-700 nm）を 24 時間照射し、PICS により Ag 成分を溶出させた。

３．結果および考察

L-CPL 照射によってプラズモン誘起脱合金化を行った後の電極の吸収スペクトルおよび電極表面の走査型電子顕微鏡（SEM）像を図 1a に示す。730 nm 付近のブロードなピークは、ナノポーラス構造の LSPR に帰属される[4]。SEM 像とエネルギー分散型 X 線分光に基づく元素分析結果から、Ag 成分が溶出し、主に Au から構成される約 10 nm 程度のナノポーラス構造が形成されていることがわかった。また、CD スペクトルを測定したところ、負の CD が確認された(図 1b)。一方、R-CPL を照射して同様の実験を行うと CD の正負が反転した。CPL を照射する前には CD は見られなかったことから、円偏光の方向に対応したキラルな局在電場がナノポーラス構造中に生じ、そこで優先的に脱合金化が起こったために、光学的な異方性が導入されたと考えられる。これまで、CPL によるキラルプラズモニックナノ粒子は作製してきたが[5]、キラルナノポアの作製はこれが初めてだと考えられる。

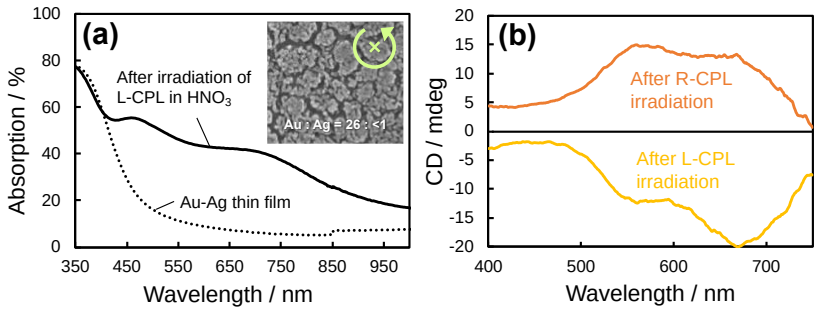


Fig. 1 (a) Absorption spectral changes and SEM image and (b) CD spectra of a Au-Ag alloy film after plasmon-induced dealloying under CPL.

(1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(2) T. Tatsuma and H. Nishi, *Nanoscale Horiz.* **5**, 597 (2020).
(3) H. Nishi and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **121**, 2473 (2017).
(4) A. N. Koya, X. Zhu, N. Ohannesian, A. A. Yanik, A. Alabastri, R. P. Zaccaria, R. Krahne, W.-C. Shih, and D. Garoli, *ACS Nano* **15**, 6038 (2021).
(5) K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **18**, 3209 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B22

励起分子の量子相関創出に向けた 2 次元格子プラズモン強結合特性の電気化学制御

○林 峻大[1]，及川隼平，南本大穂[2]，村越 敬（北大院総化[1]，北大院理[2]）

Electrochemical Control of Strong Coupling System between 2-dimensional Lattice Plasmons and Molecular Excitons for Establishment of Quantum Correlation between Excited Molecules

Takahiro Hayashi[1], Shunpei Oikawa, Hiro Minamimoto[2] and Kei Murakoshi[2]
(Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ., [1] Fac. of Sci., Hokkaido Univ.[2])

１．目的

大きさ数十 nm の金属ナノ粒子は，可視光照射により自由電子の集団振動であるプラズモン応答を示す．この際，ナノ粒子近傍に存在する分子とプラズモン双方の励起エネルギーが近接し，両者間でコヒーレントな光エネルギー移動が繰り返される強結合状態下では，励起子ポラリトンと称される物質と光の混成量子状態が形成する．近年，強結合状態ではエネルギー準位のシフトや強結合に関与する分子間に量子的な相関が生じ，分子の化学反応性や励起エネルギー移動過程を変調する事が報告され，高い注目を集めている[1]．

一方，金属ナノ粒子を数百 nm 間隔で周期的に配置した Lattice 構造体は，通常の局在表面プラズモンモードが構造体面内に発生した回折光と干渉し，格子プラズモンと呼ばれる新たなモードを形成する[2,3]．格子プラズモンは，格子間隔や照射光角度に依存して回折光のエネルギーが変化することで特有のエネルギー分散特性を示し，そのエネルギーを容易に制御することが可能である．本研究では，Au Lattice 構造体と有機色素分子からなる強結合系を構築し，角度分解消光計測により系のエネルギー状態を明確化した．加えて強結合系のエネルギー状態の電気化学的制御手法を確立し，強結合形成に基づく電子移動過程の変調の可能性を探索した．

２．実験

電子線リソグラフィー法により導電性ガラス上にエネルギー1.6~2.0 eV に消光極大を示す格子間隔が異なる種々の Au Lattice 構造体(格子間隔 200~600 nm)を作製した．構造体作製後，200 ℃にて 30 分間アニール処理を行うことで，金ナノ粒子の結晶性を向上させたのち，基板表面に膜厚数百 nm 前後の Nafion 薄膜を製膜した．エネルギー1.82 eV 付近に吸収極大を示す有機色素分子(S0366)溶液中に上述の基板を浸漬させることで，Nafion 膜中に色素分子を含侵させた．色素担持前後の Au Lattice 構造体を作用極，対極を白金，参照極を銀/塩化銀電極とする三極式電気化学セルを構築し，色素分子の酸化還元状態を電気化学的に制御した際のエネルギー状態を角度分解消光計測により評価した．

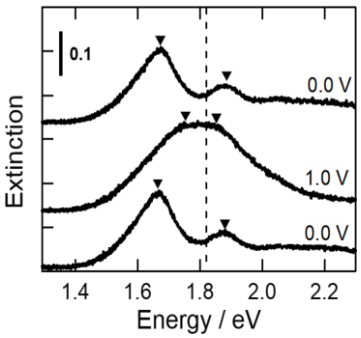


Fig. 1 Extinction spectra of dye supported Au Lattice structure under electrochemical potential control. Vertical broken line represents the absorption peak position of dye molecules. The potential sweep direction is from bottom to top.

３．結果および考察

各格子間隔の Au Lattice 構造体に光を垂直照射したところ，格子間隔の増大に伴い格子プラズモンピークが低エネルギー側にシフトし，回折光のライトラインに漸近する挙動が観測された．これらの構造体上に S0366 色素を吸着させた際には，色素の吸収極大を中心に分裂したピークの反交叉挙動が観測され，強結合状態の形成が確認された．次いで格子プラズモンのエネルギーが色素の吸収極大と一致する格子間隔 400 nm の構造体による強結合形成基板の電位を 0 V から 1 V へと正電位側に掃引し，再度 0 V へ掃引した結果，ピーク分裂幅の可逆的な変化が観測され，強結合系のエネルギー準位を電気化学的に制御する事に成功した(Fig. 1)．色素の酸化還元電位が 0.55 から 0.60 V 付近に存在することを踏まえると，本挙動は色素の酸化還元反応による強結合に関与する分子数の変化によるものと考えられる．一方，上述の強結合系に様々な角度で TE 偏光を照射したところ，ピークの角度分散が観測された．このことから同一格子間隔の構造体中においても，異なるエネルギーおよび波数を持つ様々なモードと色素との強結合状態が存在することが示唆され，本系におけるエネルギー状態の詳細と量子相関創出に向けた可能性が提案された．

(1) H. Minamimoto *et al., J. Raman Spec.*, **2020**, 52, 431-438.
(2) T. Hayashi *et al., J. Phys. Chem. C.*, **2018**, 122, 25, 14162-14167.
(3) S. Oikawa *et al., J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12, 2516−2522.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B23

電気化学発光を用いるエマルションの分散状態の in situ 測定

鈴木真由子，植田巧，廣瀬健人，吉田裕美，○前田耕治（京工繊大）

In Situ Observation of the Dispersed State of O/W Emulsions Based on Electrochemiluminescence

Mayuko Suzuki, Takumi Ueda, Takehito Hirose, Yumi Yoshida, and Kohji Maeda (Kyoto Inst. Tech.)

１．目的　エマルションの安定性の評価に汎用される動的光散乱法（DLS）は，溶液中の粒子径分布を測定することができるが，精度を上げるために積算が必要であり，その分時間分解能が低くなる．本研究では，エマルション溶液のある瞬間の状態を観察しうる in situ 測定法として，化学発光（CL）の 1 つである電気化学発光（ECL）の利用を試みた．ECL は，反応試薬の混合の代わりに，電極への電位印加により発光が生じるため，実験系の構築が容易である，また，発光場所・発光時間の制御が可能であるなどの利点を有する．CL 試薬として用いたルシゲニン（Luc^{2+}）は適度な疎水性をもつ 2 価のカチオンであり，水相（W）|有機相（O）分配をともなって特異的な発光反応を示す [1]．W 中の Luc^{2+} は OH^- に続いて H_2O_2 のような還元剤と反応し，無電荷の疎水性中間体を生成する．この中間体は容易に O へ分配し分解反応によって励起状態の N-methylacridone（MA*）と基底状態の MA を生成する．この励起状態の MA* が基底状態に戻るときに O 中から波長 420 nm を極大とする発光を示す．また，同時に界面付近で MA* から W 中の未反応の Luc^{2+} へのエネルギー移動が生じ，励起状態の Luc* を生成する．Luc* が基底状態に戻るときに波長 500 nm を極大とする発光を生じる．このようなバルク発光と界面発光という 2 つの発光場を利用することで，エマルションの構造に関する情報を得ることが期待できる．

２．実験　O/W エマルションは，種々の組成比で界面活性剤 Tween 80，1-butanol，水を試験管に入れ，試験管ミキサーで撹拌し調製した．ルシゲニンおよび NaCl のそれぞれの最終濃度を 2×10^{-3} mol dm^{-3}，0.1 mol dm^{-3} とした．調製したエマルション溶液には O_2 を十分に通気した．作用電極（WE）として酸化インジウムスズ（ITO）被覆ガラス電極を用いた．参照電極として Ag/AgCl 電極を，対極として Pt 網を用いた．ITO 被覆ガラスを内径 16 mm の円筒形ガラス管の一端を封じるように接着させた．測定用の光ファイバーはガラスセル底部に接して設置した．ECL 測定では，発光スペクトルを光ファイバー，ポリクロメータ，CCD カメラで測定し，サンプリング間隔 0.5 s で PC で記録した．DLS（光子相関法）測定では，エマルションを調製したあと直ちに装置に設置し，50 回の積算測定（2 分間）を 5 回繰り返した．

３．結果および考察　Luc^{2+} のカチオンラジカルへの還元電位を 1 秒間印加したあと，酸素の $O_2^{\cdot-}$ への還元電位を印加する 2 段階の電位ステップで ECL を測定した．一定の W:O 比の下，Tween 80 濃度によりエマルションの分散度を変えると，Fig.1 のように，Tween 80 5.9wt% の溶液では時間経過とともに 420 nm の強度が下がるのに対して，Tween 80 17.6wt%，21.5wt% の溶液では時間経過とともに 500 nm の強度が下がった．DLS 測定の 2 分から 4 分の変化を参照すると，Tween 80 5.9wt%では 10,000 nm 以上の粒径の油滴が減る傾向にある一方，17.6wt%，21.5wt% では，10,000 nm 以下の油滴が減りそれ以上の径の油滴が増えていった．即ち，疎水性中間体の油滴への分配により生じる 420 nm の発光は比較的大きな油滴の割合に依存し，界面でのエネルギー移動に由来する 500 nm の発光は界面積を増大させるような小さい油滴の割合に依存する関係が予想される．420 nm と 500 nm のそれぞれの発光強度を合計が 100%となるように相対化すると，100-10,000 nm の占有率と 420 nm の相対発光強度の関係および 10,000-100,000 nm の占有率と 500 nm の相対発光強度の関係に近似的な直線関係が得られた．この結果は，ECL スペクトルの各波長の相対強度を用いて，100-10,000 nm と 10,000-100,000 nm の占有率が予測できること，さらに DLS より高い時間分解能での分散度の評価が可能であることを示唆する．

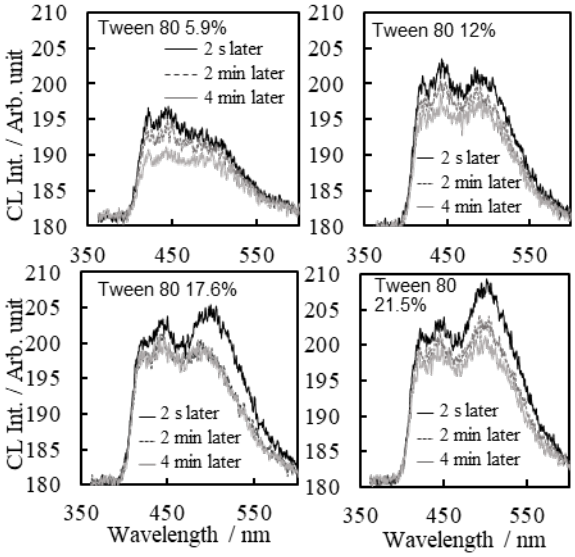


Fig. 1 Time-courses of ECL spectra with various Tween 80 concentrations at W:O = 11:9

(1) K. Maeda, H. Tachibana, M. Morita, C. Yoshimura, J. Ikejiri, Y. Yoshida, *Anal. Sci.,* **25**, 195 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B24

多元量子ドットの高精度分離を目指したプラズモン TLC の特性向上

○前田結衣[1]，山口奈緒子[1]，秋吉一孝[1]，亀山達矢[1]，坪井泰之[2]，石原一[3]，鳥本司[1]
（名古屋大[1]，大阪市立大[2]，大阪大[3]）

Improvement of Plasmonic TLC Performance for Precise Separation of Multinary Quantum Dots
Yui Maeda,[1] Naoko Yamaguchi,[1] Kazutaka Akiyoshi,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Yasuyuki Tsuboi,[2] 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量子ドットは、サイズと組成に応じてバンドギャップが変化し、吸収や発光波長などの物理化学特性の制御が可能である。私たちは、これまでに ZnS-$AgInS_2$ (ZAIS)固溶体からなる低毒性量子ドットを合成し、その光化学特性が粒子組成によって変調できることを報告した[1-3]。液相合成で得た量子ドットは比較的幅広い粒径分布をもつことから、光機能を高精度に制御するためには単分散化する必要がある。そこで私たちは、プラズモン光トラッピング[4]と薄層クロマトグラフィー(TLC)を組み合わせ、ZAIS 量子ドットの光照射によるサイズ分離法を開発した（プラズモン TLC）[5]。本研究では、TLC プレートに固定するプラズモン構造体として Au ナノ粒子担持 TiO_2 ナノ粒子を用い、ZAIS 量子ドットの光捕捉とサイズ分離の高効率化を試みた。

２．実験

クエン酸法で合成した球状 Au ナノ粒子（粒径 ：12 nm）分散液、あるいはこの Au 粒子と TiO_2 粒子（p-25）を体積比 1：1.25 で混合した分散液を、逆相シリカゲル TLC プレートの一部分に幅が約 7 mm の帯となるように塗布し、これらナノ粒子を担持した（各々、Au-TLC、Au/TiO_2-TLC）。Au ナノ粒子の担持位置は、量子ドットの展開後に R_f 値が 0.20～0.375 となる位置とし、Au ナノ粒子担持密度は、ともに 8.7×10^{11} 粒子 cm^{-2} とした。また、平均粒径が 20 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 610 nm 単色光照射下で、ZAIS 量子ドットを Au-TLC および Au/TiO_2-TLC プレートで展開した。

３．結果および考察

Au-TLC および Au/TiO_2-TLC プレートの拡散反射スペクトルは、500～1000 nm 付近に Au ナノ粒子由来のブロードな LSPR ピークを示した。これらに粒径 20 nm の ZAIS 量子ドットをスポットし、クロロホルム溶液で展開した。いずれのプレートを用いても光照射を行わない場合では、量子ドットは Au 粒子担持領域に光捕捉されず、R_f = 0.8 の位置まで移動した。一方、610 nm 単色光照射を行いながら展開すると、量子ドットの R_f 値は光強度に依存して変化した(Fig.1)。Au-TLC を用いた場合には、0.48 W/cm^2 以上の光照射で、ZAIS 量子ドットが Au 粒子担持位置に捕捉された。これに対して、Au/TiO_2-TLC を用いると、量子ドットが光捕捉される照射光強度の閾値が大きく低下して 0.30 W/cm^2 となった。詳細なメカニズムは未だ不明であるが、LSPR 励起によって Au から TiO_2 への光電子移動[6]が起こり、生じた長寿命な光電荷キャリアと量子ドットとの間に静電的引力が働くことで、Au/TiO_2-TLC での量子ドットの光捕捉効率が向上したと考えられる。

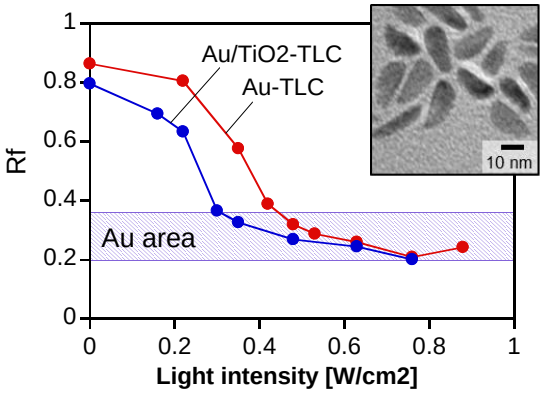


Fig. 1 Relationship between the R_f values of ZAIS QDs on Au-TLC and Au/TiO_2-TLC plates and the light intensity of 610 nm-light irradiation. (inset) A TEM image of ZAIS QDs.

(1) T. Kameyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 24740. (2) T. Torimoto, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 27151. (3) T. Kameyama, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 42844. (4) Y. Tsuboi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 2957. (5) 山口奈緒子 他，電気化学会第 87 回大会，講演番号 3L13, 2020.3.17-19. (6) T. Tatsuma, *et al.*, *Chem. Sci.*, **2017,** 8, 3325.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション9（一般講演7）

座長:立間 徹(東京大学)

2021年9月9日(木) 08:30 ～ 09:30 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[2B01] 光電気化学的ＨＯ合成を指向したCuＶＯカソードの開発

〇吉岡 万里[1]、横野 照尚[1] （1. 九州工業大学）

08:30 ～　08:45

[2B02] 電極による可視光照射下での光電気化学的過酸化水素生成

〇松田 龍弥[1]、横野 照尚[1] （1. 九州工業大学大学院）

08:45 ～　09:00

[2B03] **光触媒への応用に向けたLa-Ti複合酸化物の固体窒素源を用いた窒化反応制御**

〇江崎 友紀[1]、萬関 一広[1]、杉浦 隆[1] （1. 岐阜大学）

09:00 ～　09:15

[2B04] **CuSCN薄膜電析における表面形態、結晶配向および光電子特性制御とデバイス応用**

〇宇田 恭太[1]、津田 勇希[1]、中村 天彰[1]、Sun Lina[2]、硯里 善幸[2]、吉田 司[1] （1. 山形大学、2. 山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンター）

09:15 ～　09:30

©公益社団法人 電気化学会

2B01

光電気化学的 H_2O_2 合成を指向した $Cu_5V_2O_{10}$ 光カソードの開発

○吉岡万里[1]，横野　照尚[1]，（九州工業大学大学院[1]）

Development of $Cu_5V_2O_{10}$ optical cathode for photoelectrochemical H_2O_2 synthesis

Mari Yoshioka,[1] Teruhisa Ouno ,[1] (Kyushu Institute of Technology.[1])

１．目的

過酸化水素(H_2O_2)は、次世代燃料電池の燃料や水素(H_2)に変わるエネルギーキャリアとしての利用が期待されている。H_2O_2はアントラキノン法での製造が一般的だが、多段階反応であるためコストがかかることや、有害な物質を使用すること等のデメリットがある。これらの問題を解決する H_2O_2の合成方法として半導体光電極を用いた光電気化学的製法が注目されている。この合成方法は太陽エネルギーを使用することで酸素(O_2)の光電気化学的還元により、クリーンな H_2O_2合成を行うことができる。光アノードを用いた H_2O_2合成の反応系では水(H_2O)の酸化反応による H_2O_2の合成が報告されているが、再酸化されて酸素に変換される問題がある。一方、光カソードでの O_2の二電子還元反応による H_2O_2合成の報告はほとんどない。そのため、可視光を吸収して H_2O と O_2から H_2O_2を生成することが可能で、安価かつ無害な材料を使用した新規光カソードの開発が求められている。

本研究では、O_2の還元反応による H_2O_2合成を目的として、p 型金属酸化物光カソードである $Cu_5V_2O_{10}$(CVO)光カソードの作製をスプレー法およびスピンコート法によって試みた。

２．実験

Cu 源の硝酸銅三水和物と V 源のバナジルアセチルアセトナートを混合し前駆体溶液を作成した。FTO 基板に前駆体溶液を噴霧し、大気雰囲気下で電気炉を用いて加熱を行い電極を作成するスプレー法と FTO 基板に前駆体溶液を滴下し、加熱を行い電極を作成するスピンコート法で電極作成を行った。

光電気化学測定には 3 極式の H 型セルを使用した。作用極に CVO 光カソード、参照電極に Ag / AgCl 電極、対極に Pt 電極、電解溶液に 0.1 M Na_2SO_4、光源として Xe ランプ(100 m Wcm^{-2} , $420 < \lambda < 800$ nm)を用いた。測定 30 分前から作用極側に Ar または O_2バブリングを行った。H_2O_2の定量には 4-アミノアンチピリン比色法を用いた。

３．結果および考察

種々の作製条件の検討により、光電流値及びファラデー効率の大きさを比較し作製条件の最適化を行った。その結果、スピンコート法、焼成温度 550 ℃, 焼成時間 30 分, コート数 12 回 を最適条件とした。いずれの作製方法で作製した電極も膜厚が薄く FTO 基板のピーク強度が大きかったため、作製した CVO 電極のピークの強度が微弱で重なりもあり、X 線回折法による帰属が行えなかった。しかし、ラマンスペクトルと XPS 測定より $Cu_5V_2O_{10}$が生成していることが明らかになった。Fig.1 に、スピンコート法の最適条件で作製した電極の Tauc プロットと Mott-Schottky プロットから得られたバンド図を示す。これより、CVO 光カソードへの光照射によって生じる励起電子により H_2と H_2O_2の生成が可能であることが示唆された。続いて、CVO 電極の Ar 及び O_2雰囲気下での電流電位曲線を Fig.2 に示した。O_2雰囲気下では Ar 雰囲気下に比べ光電流値が大きく、O_2の還元反応が進行していると考えられた。定電位測定(+ 0.7 VRHE)後に H_2O_2生成が確認され、ファラデー効率は 78.2 %となった。これらの結果より、CVO 光カソードで O_2の選択的２電子還元による H_2O_2生成が進行し、競争反応である水の還元による水素発生はほとんど進行しないことが明らかになった。$Cu_5V_2O_{10}$光カソードのさらなる性能向上を目指した電荷分離効率を上げるための Au や n 型層の表面修飾については発表にて議論する。

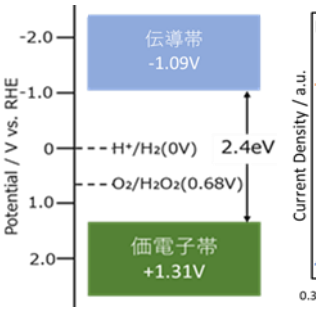


Fig.1 Band diagram of $Cu_5V_2O_{10}$ Film constructed from Mott-Schottky measurements.

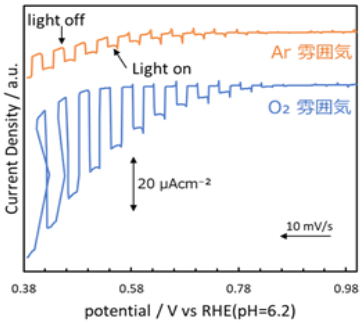


Fig.2 Current-potential curve for CVO film under chopped visible-light.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B02

電極による可視光照射下での光電気化学的過酸化水素生成

○松田龍弥[1]，横野照尚[1]（九州工業大学大学院[1]）

Photoelectrochemical hydrogen peroxide production under visible light irradiation by electrode

Tatsuya Matsuda,[1] and Teruhisa Ohno[1] (Kyushu Institute of Technology[1])

1．目的

過酸化水素は，選択的有機変換，環境浄化，漂白，洗浄剤，H_2O_2燃料電池のエネルギー源として，汎用性の高いクリーンな酸化還元剤として大きな注目を集めている。しかし、現在の工業的製法であるアントラキノン法は多段合成工程が必要であること、有害な有機溶剤や加圧H_2ガスを大量に必要とするなど、多くの問題を抱えている。そこで近年では、クリーンな反応系かつ一段階で反応が進行する半導体光電極を用いた光電気化学的生成法(PEC)が注目されている。

p型半導体であるCu_3VS_4(CVS)光電極は酸素還元での過酸化水素生成が報告されているが、電極自体の劣化による性能低下の問題が提起されている。そこで本研究では、n型半導体はSb-Single-Atom Photocatalyst(Sb-SAPC)を用いpn接合によるCVS電極の安定化、過酸化水素生成能力の向上を目的とした。また、Sbのシアノ錯体[$Sb(CN)_{6-x}$]を電解質溶液に溶解させ、pn接合で作製した電極との比較を行った。

2．実験

CVS/Sb-SAPC電極はスピンコート法により作製した。スピンコートは溶媒をメタノールとしたSb-SAPC分散液を使用した。また、分散液にはバインダーとして1wt%Nafionを加えた。スピンコートの条件は、1000rpmとし、スピンコート後、自然乾燥させた。

光電気化学特性は、H型電解セルを用いた三極式で評価した。作用極に作製したCVS/Sb-SAPC光電極、参照極にAg/AgCl、対極に白金コイルを用い、作用極セルと対極セルはナフィオン膜で仕切った。電解液には0.1 M Na_2SO_4水溶液(pH 6.2)を用いて、測定前に30分間ArガスまたはO_2ガスをバブリングした。光源にはXeランプを用い、L42カットフィルターと熱線吸収フィルターにより照射波長を420 $<\lambda<$ 800 nm、光強度を100 mW / cm^2に調整した。Sbシアノ錯体を用いた電気化学測定は、電解質溶液としてSbシアノ錯体を0.25 mM溶解させた0.1M Na_2SO_4を用いた。H_2O_2は4-アミノアンチピリン比色法により分析した。

3．結果および考察

CVS/Sb-SAPC電極とCVS(bare)でSbのシアノ錯体を溶解させた電解質溶液を用いた状態での各電位における光電流の比較を行った。Fig.1の結果からSbのシアノ錯体を含んだものは光電流値があまり変化せず、CVS/Sb-SAPC電極は、光電流値の低下が確認できた。光電流低下の要因として、Sb-SAPCをバインダーで固定化したため、バインダーの影響で酸素分子の電極表面への衝突確率の低下が起こったと考えられる。

1時間定電位測定でのクーロン量と過酸化水素のファラデー効率の結果をFig.2に示す。CVS/Sb-SAPC電極が安定したファラデー効率を示すことが確認できた。これはCVS(bare)表面にSb-SAPCを修飾することで、電荷分離効率の向上によるCVSの自己還元の抑制又はNafionの電極保護による過酸化水素由来の電極劣化を抑制したものと考えられる。また、Sbのシアノ錯体を用いたものが最大の効率を示した。Sbのシアノ錯体を用いた測定の場合、シアノ基で安定化されたSbイオンが酸素と励起電子の補足を行い、CVS電極表面の電子を効率的に集積し、Sb上での酸素還元にて過酸化水素が生成されると考えられる。効率低下の要因としては、上記で述べた過酸化水素由来の電極劣化であると考えられる。

本研究の詳細は発表にて議論する。

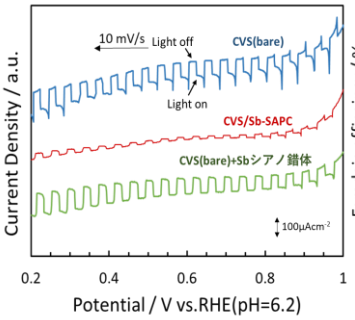


Fig1. Current potential curves under each condition

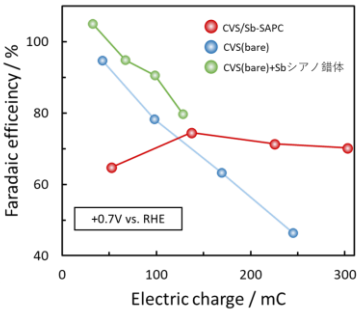


Fig2. Variation of Faraday efficiency with Coulomb volume

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B03

光触媒への応用に向けた La-Ti 複合酸化物の固体窒素源を用いた窒化反応制御

○江崎友紀[1]，萬関一広[1]，杉浦隆[1]（岐阜大学[1]）

Controlled nitridation of La-Ti oxides using a solid-nitrogen source for photocatalyst applications

Tomonori Esaki,[1] Kazuhiro Manseki,[1] and Takashi Sugiura[1] (Gifu Univ.[1])

１．目的

水分解に適したバンド位置とバンドギャップを持つ光触媒として $LaTiO_2N$ が知られている。前駆体となる La-Ti 複合酸化物に窒素を導入することで合成される $LaTiO_2N$ は、約 2.1 eV のバンドギャップを持ち、可視光に応答する半導体材料である。本研究では、固体窒素源 Li_3N を用いた La-Ti 複合酸化物の窒化による $LaTiO_2N$ 微粒子の合成を試みた。特に N/Ti 比を変化させることで、アモルファスの前駆体から結晶性 $LaTiO_2N$ の合成に成功した。また前駆体の合成には、Ti にサレンを配位した構造を持つチタン - サレン錯体を用いることで、複合酸化物の組成均一性の向上を図った。合成した $LaTiO_2N$ 微粒子を用いてペースト電極を作製し、光電気化学的評価を行った。

２．実験

チタン - サレン錯体と $La(NO_3)_3・6H_2O$ をメノウ乳鉢で混合し、これを空気下 700℃で 2 時間熱処理することにより、La-Ti 複合酸化物前駆体を合成した。この前駆体と固体窒素源 Li_3N を窒素雰囲気下にてメノウ乳鉢で混合した。この時、窒素とチタンの比 N/Ti = 2,3,4 でそれぞれ行った。試料をカーボンるつぼに移し、電気炉に入れ、試料乾燥のために真空中 200℃、30 分保持した後、窒素雰囲気下において 400～600℃、30 分～3 時間合成を行った。放冷後、試料を 0.5 M 硝酸水溶液および蒸留水で洗浄し、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成し、光電気化学評価を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に、合成したアモルファス La-Ti 複合酸化物前駆体と、N/Ti = 3、反応温度 550℃、反応時間 2 時間の条件で合成した粉末の XRD パターンを示す。合成した粉末の回折ピークは $LaTiO_2N$ に一致し、アモルファスの前駆体から、結晶性 $LaTiO_2N$ が合成できることが確認された。また N/Ti 比や反応時間を変化させることで、粉末の結晶性や色の変化が見られた。Fig.2 に合成した $LaTiO_2N$ の SEM 像を示す。40～50 nm ほどの粒子がネッキングしている様子が確認された。X 線回折ピークから Scherrer 式を用いて算出した結晶子径は 40 nm であり、SEM 像で観測された粒径と一致していることが分かった。

また、$LaTiO_2N$ を用いて作成したペースト電極の光電気化学特性についても併せて報告する。

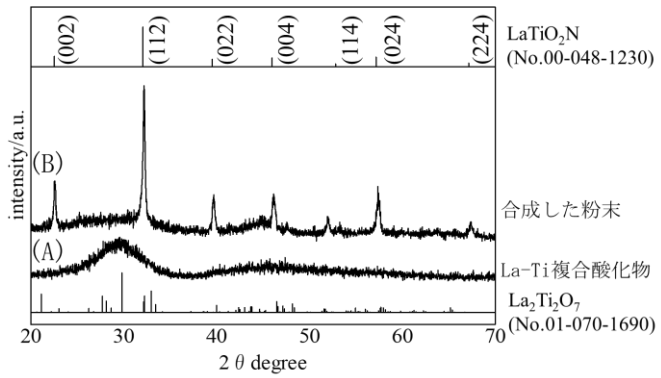


Fig.1 合成した La-Ti 複合酸化物 (A) および $LaTiO_2N$ (B)の XRD パターン N/Ti = 3、550℃、2 時間合成

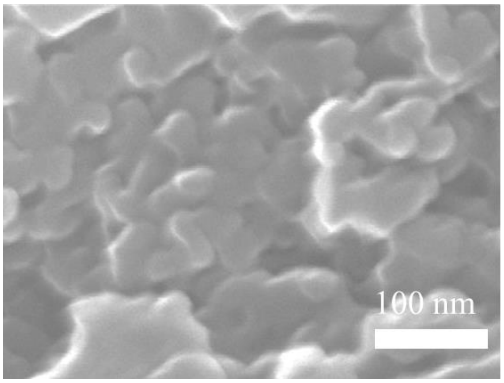


Fig.2 合成した $LaTiO_2N$ の SEM 像 N/Ti = 3、550℃、2 時間合成

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B04

CuSCN 薄膜電析における表面形態、結晶配向および光電子特性制御とデバイス応用

○宇田 恭太[1], 津田 勇気[1], 中村 天彰[1], Sun Lina[2], 硯里 善幸[2], 吉田 司[1]
(山形大学[1], 山形大学 有機エレクトロニクスイノベーションセンター[2])

1．目的

チオシアン酸銅 (I)（CuSCN）は、広いバンドギャップを示す p 型半導体として知られており、色素増感太陽電池やペロブスカイト太陽電池などの薄膜デバイスの正孔輸送材料としての高い性能を示している [1]。しかし、バンドギャップ、バンドポジション、光学的性質、キャリア密度、移動度などの固有の物理的特性についてはほとんど明らかではない。本研究では、CuSCN 電解析出時の浴組成を調整することによりその表面形態と結晶方位を変化させ、そのバンド構造および物理的特性の制御に加えダイオード特性について評価した。

2．実験

IT0 基板を用いて 2.5 mM $Cu(ClO_4)_2$, 2.5 mM LiSCN, 0.1 M $LiClO_4$ を含むメタノール溶液を原料とし Cu^{2+} と SCN^- イオン 1 : 1 錯体である $[Cu(SCN)]^+$ を 2.5 mM に固定後、$[Cu^{2+}]$: $[SCN^-]$ 比を種々の割合に変化させ、+0.2 V vs. Ag/AgCl のカソード電解により薄膜を得た。成膜後に Al を蒸着し、J-V カーブを測定した。

3．結果および考察

化学量論比（REF）、Cu rich および SCN rich な浴組成から電析された CuSCN 薄膜の形態を Fig. 1 (a-c)に示した 。REF サンプルは比較的大きくかさばる粒子でできた構造を持っているのに対し、Cu rich なサンプルでは密度が高く、小さな粒子でできている。 XRD パターンから、前者の結晶配向がほぼランダムであるのに対し、後者は基板に対して垂直であり β-CuSCN の c 軸に高配向することが分かった。一方、SCN rich な条件では、細長い粒子でできた構造を示し、基板に対し平行に強く配向している。

結晶構造から予想されるように、Cu rich な膜は非常に透過性が高いのに対し、他の 2 つは光散乱のため高いヘイズ率を示した。また、Tauc プロットより求めた、バンドギャップは浴組成を変化させても 3.58 から 3.64 eV と大きな変化は見られないのに対し、光電子収量分光法（PYS）によって測定した仕事関数（WF）は大きく異なった。閾値エネルギーは、Cu rich な薄膜から SCN rich な薄膜へ 5.31 から 5.67 eV vs. VAC と変化した。これは、Cu^{2+} イオンの存在が、CuSCN が p 型半導体性を示すオリジンと考えられ、SCN^- イオンが過剰の状態では Cu^{2+} 状態を安定化させ、アクセプターレベルの密度を増加させたと予想している。

さらに、ITO/CuSCN/Al 構造のダイオードを作製し、J-V カーブを測定したところ高い電流密度および整流性を得た(Fig. 2)。WF の変化が J-V カーブにも現れ、デバイスの駆動電圧のコントロールが可能である。電解析出法はその浴組成を変化させることで、結晶構造、光の指向性に加え、キャリア密度、駆動電圧などを容易に調整できる技術である。また、デバイスに要求される薄膜の作り分けが可能であることは、通常の塗布法では不可能な電解析出法の利点とも言える。これらは、トランジスタへの応用だけでなく、電解析出法を用いた無機/有機ハイブリッド EL への応用が期待される。

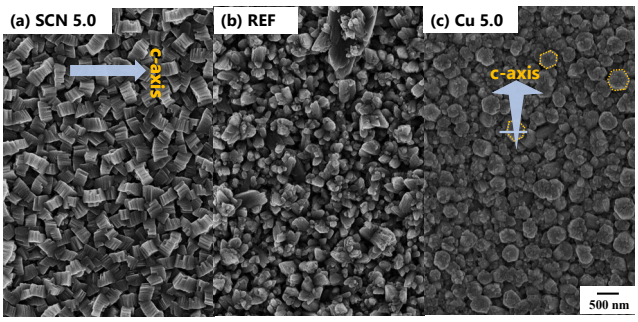


Fig.1 CuSCN の表面形態の変化
(a) REF（$[Cu^{2+}] = [SCN^-] = 2.5$ mM）、
(b) SCN rich（[SCN-] = 5 mM）(c) Cu rich $[Cu^{2+}] = 5$ mM

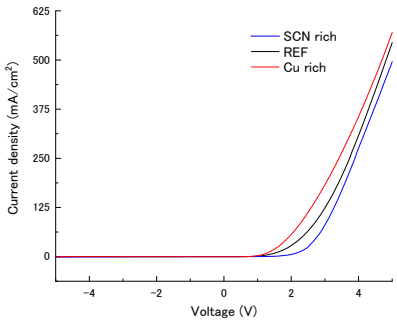


Fig.2 仕事関数の変化に伴うダイオード特性の変化

(1) Vinod E. Madhavan et al., *ACS Energy Lett.*, **1**, 1112 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション10（一般講演8）

座長:髙橋 幸奈(九州大学)

2021年9月9日(木) 09:30 ～ 10:30 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[2B05] 中性での酸素発生反応を安定的に促進するブラウンミラーライト型 Fe-Co系酸化物電極触媒

○岡田 拓之[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター）

09:30 ～ 09:45

[2B06] Eu置換ペロブスカイト型酸化物 $AZrO_3$（A = Ca, Sr, Ba）のフォトルミネッセンス特性

○矢羽田 友樹[1]、藤代 史[2]、山本 涼花[2]、大石 昌嗣[1] （1. 徳島大学、2. 高知大学）

09:45 ～ 10:00

[2B07] Ag-Au-S量子ドットの新規合成と近赤外発光特性の制御

○長谷川 万里子[1]、宮前 千恵[1]、亀山 達矢[1]、佐藤 弘規[2]、大嶋 優輔[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院工学研究科、2. 田中貴金属工業株式会社）

10:00 ～ 10:15

[2B08] AIGS@ZnGaSコア/シェル量子ドットの発光特性を利用する温度センサの開発

○都澤 諒[1]、亀山 達矢[1]、上松 太郎[2]、宮地 冬[1]、湯川 博[1]、桑畑 進[2]、馬場 嘉信[1]、鳥本 司[1] （1. 名大院工、2. 阪大院工）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2B05

中性での酸素発生反応を安定的に促進する ブラウンミラーライト型 Fe-Co 系酸化物電極触媒

○岡田拓之，辻悦司，菅沼学史，片田直伸（鳥取大）

Electrocatalytic Activity of Brownmillerite Fe-Co oxides for Oxygen Evolution Reaction in Neutral Aqueous Solution
Hiroyuki Okada, Etsushi Tsuji, Satoshi Suganuma, and Naonobu Katada (Tottori Univ.)

１．目的

水中での CO_2 の電気化学的還元反応（CO_2RR）は，対反応である酸素発生反応（OER）の過電圧が大きいため OER 触媒を必要とする．CO_2RR は塩基性水溶液中で炭酸塩が形成され，酸性では CO や HCOOH の選択率が低下するため，中性水溶液が最適である．ペロブスカイト（PV）型酸化物に代表される既存の OER 触媒の多くは塩基性では使用できるが，中性では速やかに失活することが知られている [1]．本研究では，PV の酸素欠陥構造に相当し，塩基性での OER に対し高活性なブラウンミラーライト（BM）型 $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$（$0 \leqq x \leqq 1.25$）[2] と，PV 型 Fe-Co 酸化物の中性での OER 活性と安定性を調査した．

２．実験

既報 [2] を参考にクエン酸ゲル化法，焼成温度 800 ºC で BM 型 $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$（以後 B-CFC-x, $0 \leqq x \leqq 1.25$）と PV 型 $SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$（P-SFC-1），$LaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$（P-LFC-1）を調製した．B-CFC-1.25 は 600 ºC でも焼成した（B-CFC-1.25-600）．得られた試料と導電性助剤として酸処理アセチレンカーボンブラック，中和済み 5 %ナフィオン分散液をエタノールに分散させ触媒インクを調製した．触媒インクを GC 電極もしくはカーボンペーパー電極に塗布した（触媒量 : 0.2 mg cm^{-2}）．これらを作用極，Pt 板を対極，0.6 M Na_2SO_4 aq と 0.4 M NaH_2PO_4 aq を混合し NaOH で pH が 7 になるように調整した溶液を電解液として用いた三電極式セルでのリニアスイープボルタンメトリーにより OER 活性を，4.7 mA cm^{-2} の定電流測定により安定性を評価した．

３．結果および考察

XRD より，PV および $0 \leqq x \leqq 1.25$ の BM は単相で得られた．Fig.1 に各試料のリニアスイープボルタモグラムを示す．Fe / Co 比が同じ P-SFC-1，P-LFC-1 と B-CFC-1 を比較すると，B-CFC-1 の過電圧が最も小さく電流密度が大きかった．これは BM 型酸化物が中性での OER に対し PV 型酸化物より活性であることを示唆している．また，Co 量を増やすほど活性は向上し，単相で得られた試料のうち最も Co 量の多い B-CFC-1.25 では，B-CFC-1 よりも過電圧が低下し，電流密度も増加した．

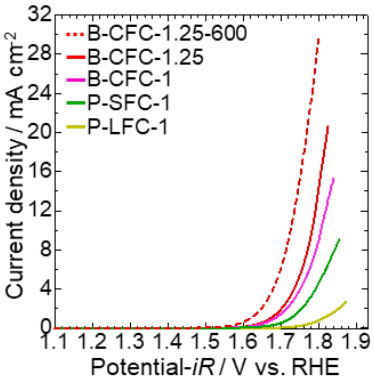


Fig.1 Linear sweep voltammogram of B-CFC-1, 1.25, P-SFC-1 and P-LFC-1.

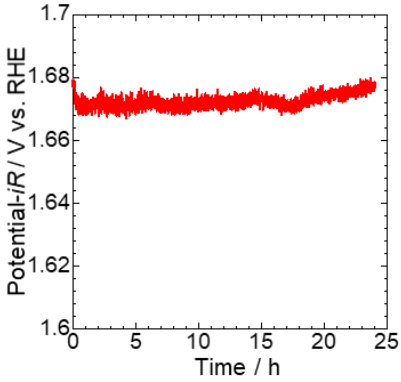


Fig.2 Chronopotentiogram of B-CFC-1.25-600 at 4.7 mA cm^{-2}.

B-CFC-1.25 は PV 型 Fe-Co 酸化物とは異なり，600 °C 焼成でも単相で得られた．この B-CFC-1.25-600（Fig. 1 破線）は 800 ºC 焼成試料である B-CFC-1.25 よりも低い過電圧を示し，電流密度が約 1.5 倍になった．これは低温での焼成により焼結が抑えられ粒子が小さく保たれたことにより，表面積が増大したためと推測される．Fig.2 に B-CFC-1.25-600 の時間-電圧曲線を示す．B-CFC-1.25-600 は 24 時間の反応において高い安定性を示した．

(1) B. Han et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 22576, (2015).　(2) E. Tsuji et al., *ChemSusChem*, **10**, 2864, (2017).

謝辞：本研究の一部は，A-STEP トライアウト（JPMJTM20FS），北海道大学触媒科学研究所共同利用・共同研究（20B1036）および（公財）高橋産業経済研究財団の助成を受けて行った．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B06

Eu 置換ペロブスカイト型酸化物 $AZrO_3$（A = Ca, Sr, Ba）のフォトルミネッセンス特性

○矢羽田友樹 [1]，藤代史 [2]，山元涼花 [2]，大石昌嗣 [1]
（徳島大 [1]，高知大 [2]）

Photoluminescence properties of Eu-substituted perovskite oxides, $AZrO_3$ (A = Ca, Sr, Ba).
Tomoki Yahata,[1] Fumito Fujishiro,[2] Suzuka Yamamoto,[2] and Masatsugu Oishi[1]
(Tokushima Univ.,[1] Kochi Univ.[2])

１．目的

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は陽イオンの 2 つの原子サイト A と B から構成される．構造内の A または B サイトは多種多様な元素の組み合わせが可能であるため，様々な機能を示す材料である．特に，Zr ベースのペロブスカイト型酸化物は耐熱性や化学的安定性に優れることから，耐環境性に優れる蛍光体の母体材料となる可能性を秘めている [1,2]．蛍光材料としての利用を考える際は母体となる結晶と発光中心となる遷移金属，あるいは 2 価や 3 価の希土類イオンについて考える必要がある．発光中心となる代表的なイオンにランタノイドイオンがある．ランタノイドイオンを含む酸化物は高輝度かつ線状の発光スペクトル，すなわち単色性の高い発光特性を有する．3 価のランタノイドイオンの発光に関わる電子遷移は$(4f)^n$ 不完全殻内の電子配置変化によって発生し，Eu^{3+}の場合，置換サイトの反転対称性の有無により異なる発光スペクトルを示す [3-4]．我々は，対称性の異なる 3 つのペロブスカイト型酸化物 $AZrO_3$（A＝Ca, Sr, Ba）の一部を Eu で置換し，発光と置換サイトの相関関係を調査することで新規蛍光体材料の開発が期待できると考えた．本研究では，異なる結晶学パラメータを持つサイトに Eu^{3+}を置換した材料を合成し，母体結晶の構造変化や Eu^{3+}の置換サイトの違いによるフォトルミネッセンス特性の違いについて考察したので報告する．

２．実験

Eu^{3+}を置換したペロブスカイト型酸化物 $AZrO_3$（A＝Ca, Sr, Ba）は液相法にて作製した．発光特性評価として PL 測定(F-7000，Hitachi)と量子効率測定(C13534-21，Hamamatsu)，構造解析のために XRD 測定(Multiflex，Miniflex，Rigaku)，放射光 X 線を用いた全散乱測定を SPring-8 BL04B2 と XAFS(X 線吸収微細構造)測定を SPring-8 BL01B2 にて行った．また，各試料のバンドギャップを求めるために拡散反射測定(V-670，JASCO)を行った．

３．結果および考察

図 1 に $SrZrO_3$ の Eu 置換試料である$(Sr_{0.99}Eu_{0.01})ZrO_3$ の PL 測定結果を示す．250～270 nm の励起光を照射したとき，595 nm に観測された磁気双極子遷移($^5D_0$-$^7F_1$)による発光強度が 615 nm に観測された電気双極子遷移($^5D_0$-$^7F_2$)による発光強度よりも相対的に強かった．一方で，290～350 nm の励起光を照射した場合，電気双極子遷移による発光が支配的であった．Eu^{3+}は置換サイトが反転対称性を有する場合，$^5D_0$ 準位から $^7F_2$ 準位への電気双極子遷移は禁制となる．一方で，磁気双極子遷移の遷移確率は Eu サイトの対称性に影響を受けない．つまり，電気双極子遷移と磁気双極子遷移による発光の相対強度の変化は，$SrZrO_3$ において一部の Eu が反転対称性のあるサイトに置換されていることを示している．よって，$SrZrO_3$ における Eu の反転対称性を有するサイトへの置換，すなわち Zr サイト（B サイト）に一部の Eu が置換されたことを示唆している．発表当日は $CaZrO_3$ と $BaZrO_3$ の Eu 置換試料における PL 測定結果や結晶構造解析結果も交えながら，$AZrO_3$（A＝Ca, Sr, Ba）の対称性の違いによるフォトルミネッセンス特性変化について議論する．

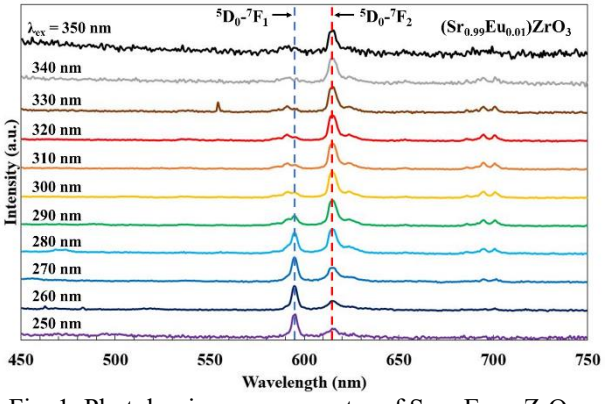


Fig. 1. Photoluminescence spectra of $Sr_{0.99}Eu_{0.01}ZrO_3$.

(1) R.A. Gouvêa, *et al.*, *J. Luminescence.* **180**, 73 (2016). (2) X. Liu, *et al.*, *Opt. Mater*. **30**, 626 (2007). (3) F. Fujishiro, *et al.*, *Mater. Lett*. **75**, 225 (2012). (4) F. Fujishiro, *et al.*, *Mater. Lett.* **65**, 1819 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B07

Ag-Au-S 量子ドットの新規合成と近赤外発光特性の制御

○長谷川 万里子[1]，宮前 千恵[1]，亀山 達矢[1]，佐藤 弘規[2]，大嶋 優輔[2]，鳥本 司[1]
（名古屋大学[1]，田中貴金属工業株式会社[2]）

Colloidal Synthesis of Ag-Au-S Quantum Dots and Their Near-IR Photoluminescence
Mariko Hasegawa,[1] Chie Miyamae,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Hiroki Sato,[2] Yusuke Ohshima,[2]and Tsukasa Torimoto[1]
(Nagoya Univ.,[1] TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.[2])

1．目的

近赤外光は高い生体透過性を持つことから、この領域にエネルギーギャップ（Eg）を持つ半導体量子ドット（QD）を用いる生体イメージングが活発に研究されている。これまでに高毒性重金属を含まない近赤外発光量子ドットとして、波長 1200 nm 付近で発光を示す Ag_2S 量子ドットが合成され、生体イメージングが可能であることが報告された(1)。一方、バルク Ag_2S では、Ag と同族元素である Au を添加すると Eg が変化する可能性があることが報告されている(2)。そこで本研究では、Ag_2S 量子ドットに Au をドープした三元 Ag-Au-S 量子ドットを作製し、その発光特性に及ぼす粒子組成の影響を詳細に検討した。

2．実験

酢酸銀、金レジネートを Ag : Au = x : (1-x)となるように量りとり、チオ尿素とともに 1-ドデカンチオール／オレイルアミン混合溶媒に分散させた。この前駆体溶液を、150 ℃で 10 分間加熱することで、様々な Ag/Au 比を持つ Ag-Au-S 量子ドットを得た。

3．結果および考察

前駆体仕込み比 x=0.60 で合成した QD の TEM 写真を Fig. 1a 挿入図に示す。数 nm 程度のサイズの球状粒子が生成した。x 値を変化させても平均粒子サイズは約 2~4 nm とほとんど変化せず、非常に小さな粒子が生成した。組成 x = 0.60~0.82 で作製した QD の XRD パターンは粒径が小さいため非常にブロードであったものの、正方晶 Ag_3AuS_2 と立方晶 $Ag_{1.43}Au_{0.66}S$ の混合物であることが確認できた。また、得られた QD の粒子組成を分析したところ、QD 中の Ag 含有率は仕込み組成よりもわずかに多くなったものの、x 値によって Ag 含有率を制御可能であることがわかった。

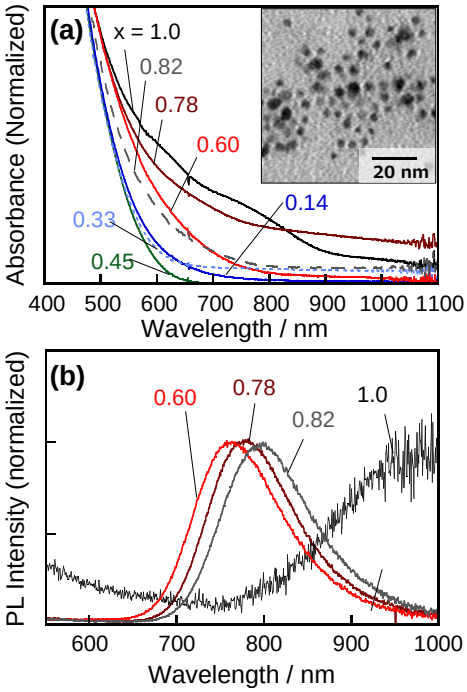


Fig. 1 Absorption (a) and PL spectra (b) of Ag-Au-S QDs with different x values. (inset) A TEM image of Ag-Au-S QDs prepared with x=0.60.

得られた QD の吸収および発光スペクトルを図 1 に示す。x=1.0 で合成した QD（すなわち Ag_2S）では吸収端波長が 1100 nm 以上に存在したが、x 値が増加して Ag 添加量が大きくなるにつれ吸収端波長は短波長シフトし、x=0.33 では約 650 nm に吸収端が見られた。このことは、Au ドープによって QD の Eg が増大することを示す。また、x＝0.14 以下では発光を確認できなかったものの、x=0.33 以上で作製した QD はいずれもブロードな発光ピークを示し、Eg の増大によって発光ピーク波長が約 1000 nm から 740 nm へと短波長シフトした。発光量子収率は x に対して火山型のプロットを示し、x=0.60 で作製した波長 760 nm に発光ピークを示す QD で最大値 11 %を示した。

以上のように、Ag_2S 量子ドットに Au をドープすることによって、近赤外領域で強く発光する Ag-Au-S 量子ドットが作製でき、その Eg と発光ピーク波長が粒子組成によって自在に制御できることを見いだした。得られた量子ドットは低毒性元素のみから構成され、生体イメージングに適した発光プローブが作製できると期待される。

参考文献 (1) Y. Zhang et al., *ACS Nano*, **2012**, 6, 5, 3695. (2) Y. L. Mikhilin, et al., *J. Alloy Compd.*, **2014**, 617, 314.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B08

AIGS@ZnGaS コア/シェル量子ドットの発光特性を利用する温度センサの開発

○都澤諒[1]，亀山達矢[1]，上松太郎[2]，宮地冬[1]，湯川博[1]，桑畑進[2]，馬場嘉信[1]，鳥本司[1]
（名大院工[1]，阪大院工[2]）

Temperature Sensing with Photoluminescent AIGS@ZnGaS Core/Shell Quantum Dots
Makoto Tozawa,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Taro Uematsu,[2] Kazu Miyaji,[1] Hiroshi Yukawa,[1] Susumu Kuwabata,[2] Yoshinobu Baba,[1] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

粒子サイズが 10 nm 以下の半導体ナノ粒子は量子ドット（QD）と呼ばれ、量子サイズ効果によって粒径に依存してエネルギーギャップが変化する。QD の応用分野の一つとして、バイオイメージングのための発光プローブがある。これは、既存の有機色素と比較して QD は高輝度で耐久性に優れることによる。しかし、CdSe や PbS などの二元量子ドットでは高毒性金属元素を含むために生体への適用が難しく、低毒性元素からなる高品質な QD の開発が急がれている。一方で私たちは、$AgInS_2$ と $AgGaS_2$ からなる低毒性固溶体半導体（$Ag(In,Ga)S_2$（AIGS））に着目し、その QD の液相化学合成に成功した[1]。この AIGS QD は、シャープなバンド端発光とブロードな欠陥発光の二つのピークを示し、Ga/In 比の制御によってそれらの発光ピーク波長の変調が可能である。そこで本研究では、AIGS QD のバイオイメージングへの応用を目指し、水に対して安定なシェルで被覆した AIGS@ZnGaS コア/シェル量子ドットを合成した。さらに粒子表面を親水性配位子で化学修飾して水溶性化し、発光ピークの温度依存性を利用する生体温度センサの開発を試みた。

２．実験

コアとして用いる AIGS QD は、Ag(OAc)、$Ga(acac)_3$、$In(acac)_3$、硫黄粉末をオレイルアミン（OLA）と 1-ドデカンチオールの混合溶媒中にて 300 ºC で加熱することで合成した。得られた AIGS QD をシェル前駆体（$Ga(acac)_3$、ステアリン酸亜鉛、およびチオ尿素）とともに OLA 中で 150～250ºC で加熱し、QD 表面を ZnGaS 固溶体シェルにより被覆した。このようにして得たコアシェル構造 AIGS@ZnGaS QD は OLA で修飾された疎水性表面を持つために水溶液中に分散しない。そこでこの QD 表面有機層を、3-メルカプトプロピオン酸（MPA）で置換して親水化した。

３．結果および考察

AIGS QD や、これを硫化ガリウムによって表面被覆した $AIGS@GaS_x$ QD では、MPA で表面修飾して親水化すると、発光強度が大きく低下してバンド端発光が消失し、発光強度の小さい欠陥発光ピークのみとなった。一方、AIGS@ZnGaS QD は、AIGS コアとは異なる発光スペクトルを水溶液中で示した（Fig. 1a）。MPA 配位子交換により親水化した後でも、AIGS@ZnGaS QD はバンド端発光とともにブロードな欠陥発光を示した。また、この QD の発光量子収率（PL QY）は、配位子交換前の値（36%、クロロホルム中）よりも減少したものの、水溶液中で 17%と比較的大きい値を示した。

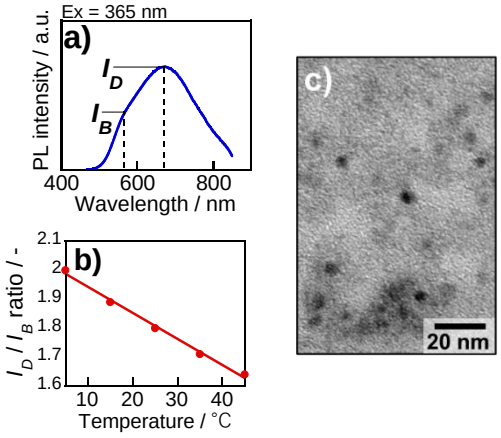


Fig. 1 (a) PL spectrum of AIGS@ZnGaS in water. (b) The I_D/I_B ratio in PL spectra as a function of on the temperature. (c) A TEM image of AIGS@ZnGaS.

AIGS@ZnGaS QD の発光スペクトルの温度変化を、水溶液中で 5～45℃の温度範囲で測定した。低温ほど、発光スペクトル強度は増大し、無輻射失活が抑制されることがわかった。また、発光スペクトル形状も温度によって変化した。Fig. 1b に、バンド端発光ピーク（波長 567nm）に対する欠陥発光ピーク（約 675nm）の発光強度比（I_D/I_B）の温度依存性を示す。温度上昇によって I_D/I_B 比が直線的に減少することがわかった。このことは、欠陥発光ピーク強度の温度依存性が、バンド端発光強度のそれよりもより大きいことを示している。そこで、AIGS@ZnGaS QD を細胞中に導入して発光スペクトルを測定し、種々の温度で I_D/I_B 比を計測したところ、細胞中の QD が環境温度に依存した I_D/I_B 比を示すことがわかった。これらのことより AIGS@ZnGaS QD が生体温度センサとして機能することが示唆される。

(1) T. Kameyama, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 42844−42855 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション11（特別講演3）

座長:横野 照尚(九州工業大学)

2021年9月9日(木) 10:45 〜 11:15 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[2B09] 人工光合成: 太陽光で二酸化炭素を変換する光エネルギー貯蔵技術

〇森川 健志[1]（1. (株)豊田中央研究所）

10:45 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

2B09

人工光合成：太陽光で二酸化炭素を変換する光エネルギー貯蔵技術

○森川健志（豊田中研）

Artificial photosynthesis: light energy storage technology by solar-driven carbon dioxide conversion

Takeshi Morikawa (Toyota Central R&D Labs., Inc.)

１．はじめに

人工光合成とは，太陽光エネルギーを用いて，水(H_2O)分子の酸化反応で電子を抽出して酸素(O_2)などを合成し，同時に水分子の電子による二酸化炭素（CO_2）の還元反応で有用な物質を合成する反応です．人工光合成では，太陽光エネルギーを物質中に化学エネルギーとして貯蔵します．この技術に期待するものには，CO_2 を活用する新たなエネルギーキャリアの創成と，それを基軸とする炭素循環社会への貢献が挙げられます．当社では，水素社会のその先には，この CO_2 の直接還元反応の技術も必要となるはずだとの思いから，いち早く人工光合成の研究に取り組んできました．

２．実験内容と結果

我々は，金属錯体触媒をカーボン系の担体と組み合わせると，水溶液中の K^+などの金属カチオンとの相乗効果により理論値に近い低電位で CO_2 を還元反応する事を明らかにし，これを活用した，“人工の葉(水草)”の様な一枚の板状素子を作製しました．pH=6.4 の CO_2 含有リン酸バッファ水溶液中で，植物を超える太陽光変換効率 4.6%での CO_2+H_2O⇒ギ酸合成反応を実証しました（Fig. 1）．[1]

また将来において炭素循環を担う技術には，系の低コスト化や，製造から廃棄までの CO_2 の Life Cycle Assessment (LCA)の視点が必要になるとの視点から，資源量が豊富な元素の活用の可能性も検討しています．Fe や Mn を主成分とする触媒電極と Si 太陽電池を直結した pH=6.9 の水溶液中における電解反応では，アルコールやポリマーを合成する原料である一酸化炭素(CO)と水素(H_2)の混合物(syngas)を，太陽光変換効率 4.1 %で合成しています (Fig. 2)．[2] さらなる効率向上が可能です。

また，以上の一液・一室の反応方式は低電位反応が可能である特長を活かし，電極配置を工夫する事で，1,000 cm^2 サイズの電極でも同等の高い太陽光変換効率を発現させる実証も行いました．[3]

謝辞：これらの研究の一部は、JST ACT-C ならびに環境省事業の支援を受けました。

(1) T. Arai et al., *Energy & Environmental Science*, **8**, 1998 (2015).
(2) T. Arai et al., *Chemical Communications*, **55**, 237 (2019).
(3) Kato et al., *Joule*, **5**, 1 (2021).

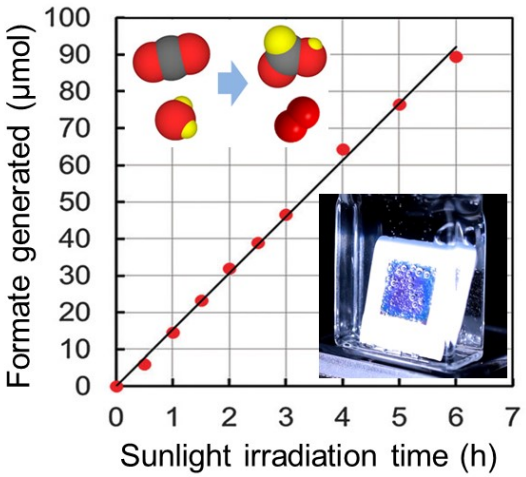


Fig. 1 Solar formate generation by a monolithic electrode device.

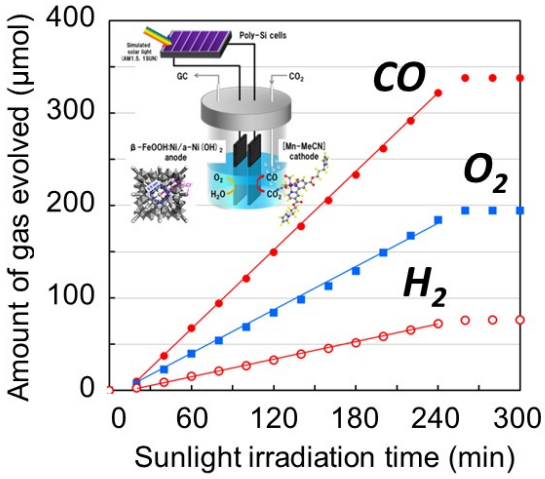


Fig. 2 Solar syngas generation using Fe- and Mn-based compound catalysts.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション12（一般講演9）

座長:辻 悦司(鳥取大学)

2021年9月9日(木) 11:15 ～ 12:00 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[2B10] マイクロメートル構造をもつ有機半導体表面 p-n接合体電極による光アノード電流の増強

○長井 圭治[1]、アーマド モハド　ファイルス[2]（1. 東京工業大学、2. マレーシア大学ペルリス）

11:15 ～　11:30

[2B11] ドープ金属酸化物型シングルサイト触媒電極による酸素2電子還元反応

○納谷 真一[1]、鈴木 遥也[1]、小林 久芳[2]、杉目 恒志[1]、多田 弘明[1]（1. 近畿大学、2. 京都工芸繊維大学）

11:30 ～　11:45

[2B12] 窒化タンタル透明光アノードを用いる水分解用タンデム型セルの開発

○東 智弘[1]、西山 洋[1]、佐々木 豊[1]、河瀬 侑大[1]、Pihosh Yuriy[1]、高鍋 和広[1]、堂免 一成[1,2]（1. 東京大学、2. 信州大学）

11:45 ～　12:00

©公益社団法人 電気化学会

2B10

マイクロメートル構造をもつ有機半導体表面 p-n 接合体電極による光アノード電流の増強

○長井圭治[1]，アーマド モハド ファイルス[2]（東工大[1]，マレーシア大学ペルリス[2]）

Enhancement of Photoanodic Current by Micrometer-sized step on the Surface of Organic Semiconductors

Keiji Nagai[1] and Mohd Fairus Ahmad[2] (Tokyo Tech.,[1] Malaysia Univ. Perlis [2])

1．目的

太陽光などの環境中の光を利用する光触媒の社会実装を考えた場合，可視光利用などの高効率化だけでなく，安定性や無害性などが重要になると考えられる．ペリレン／フタロシアニン系(Fig. 1)可視光応答光触媒は顔料として汎用な有機ナノ結晶を p-n 接合の形成によって電荷分離効率を高め，高い量子収率で光触媒化したものである[1,2]．p-n 接合とすることにより，速度論的に有利（高い量子収率）となる一方で，熱力学的利得が減少するというトレードオフがあり，この系でもバンドギャップ(1.7eV, PTCBI）に比べて得られる電位利得は 0.5V 強と 30%程度まで減ってしまう[3]。我々は p-n 接合の方向を通常の基板垂直方向ではなく，基板並行方向にとった場合に，境界付近に 0.1V 利得が高い領域があることを見出した[4]．本研究では，そのサイズの影響について検討したので報告する．

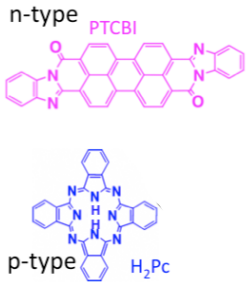


Fig.1 Molecular Structure of the Semiconductors

2．実験

ペリレンテトラカルボン酸ビスイミダゾール(PTCBI)は既報に従い合成した[5]. 無金属フタロシアニン(H_2Pc)は購入した．いずれも使用前に昇華精製した．これらを ITO 基板上に順番に蒸着して積層膜化した．面内の p-n 接合形成は二層目の蒸着時にマスクを通してパターニングした．これらの電極について光照射および暗時のサイクリックボルタンメトリーとケルビンフォースプローブ顕微鏡による観察を行った．

3．結果および考察

Fig. 2 は PTCBI 50 nm の上に H_2Pc 50nm を蒸着したサンプルであり、(a～c)の左上は H_2Pc が被覆されているが右下はマスクされて PTCBI が見えている．(a)は光学顕微鏡像であり色の違いが確認できる．(b)の topo 像では 50nm の厚みの違いが確認できる．(c)はケルビンフォースプローブ顕微鏡のイメージであり接触電位差(V_{CPD})を示す．これは，サンプル表面とプローブ（Pt 被覆 Ir）の仕事関数差を示している（$V_{CPD} = (\varphi_{probe} - \varphi_{sample})/e$）．p 型の上で基板に対して+560mV, n 型の上で 520mV となっている．ただし，この図のさらに右 600 μm では+380mV となった(d ではこの遠方 PTCBI の値を基準に示している)．注目すべきは境界部に+640mV の縞上の領域が存在することである．正側の電位はアノード分極と解釈でき，素朴に解釈するとこの領域で高い酸化力が発生していることになる．実際に 400 μm ピッチで 200 μm の円状穴をもつマスクで H_2Pc のマイクロドットを並べた電極において 2-mercaptoethanol の光アノード電流の立ち上がり電位が負側にシフトした．この現象は 200 μm ピッチで 100 μm ドッドアレイでも見られたが，興味深いことに 20 μm ピッチで 10 μm ドッドアレイでは観察されなかった．今のところ面内 p-n 接合で電荷分離が暗時でも残存すること，そしてクーロン相互作用が長距離に働くために大きなサイズの場合に顕著に現れたためと考察している．

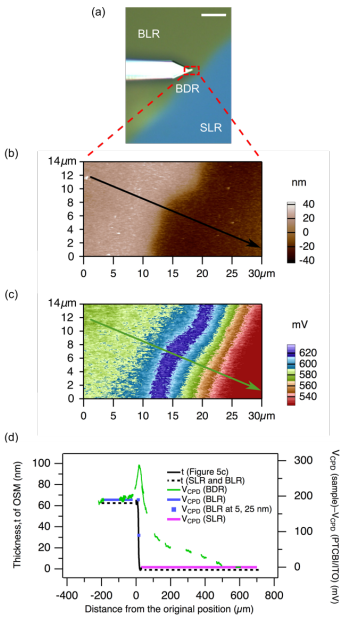


Fig.2 In-plain p-n junction. (a) optical image, (b) topography, (c) SKPM image, (d) comparison (-) with monolayer (-) and bilayer (-) Details are shown in ref. 4.

(1) T. Abe, K. Nagai, et al., *ChemPhysChem* **5**, 716 (2004).
(2) K. Nagai, et al., *ChemSusChem.* **4**, 727 (2011).
(3) T. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
(4) M. Fairus, M. Suzuki, T. Abe, and K. Nagai, *NPG Asia Mater.* **10**, 630 (2018).
(5) T. Maki and H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jps.* **25**, 411 (1952).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B11

ドープ金属酸化物型シングルサイト触媒電極による酸素 2 電子還元反応

○納谷真一[1]，鈴木遥也[1]，小林久芳[2]，杉目恒志[1]，多田弘明[1]（近畿大[1]，京都工繊大[2]）

Doped Metal Oxide-Type Single-Site Catalytic Electrode for Two Electron Oxygen Reduction Reaction

Shin-ichi Naya,[1] Haruya Suzuki,[1] Hisayoshi Kobayashi,[2]
Sugime Hisashi,[1] and Hiroaki Tada[1] (Kindai Univ.,[1] Kyoto Inst. Tech.[2])

１．目的

過酸化水素(H_2O_2)は，基幹化成品の合成やパルプの漂白に使用されているが，クリーンな酸化剤として今後益々需要が高まるものと予想される．現在，H_2O_2 の大半は，大量のエネルギーと水素ガスを必要とするアントラキノン法を用いて工業的に生産されている．したがって，環境負荷が低く，安全な代替製造プロセスを開発することが強く望まれる．その候補の一つは，再生可能電力を利用した水と酸素からの H_2O_2 電解合成である．近年，H_2O_2 電解合成用のカソードとして，炭素材料を基盤としたシングルサイト触媒が大きな注目を集めている [1]．通常，シングルサイト触媒は，高活性・高選択性を示す一方で，活性サイトの密度が低くその存在が表面に限定されるため化学的・物理的安定性が十分とは言えない．一方，アンチモンドープ酸化スズ(ATO)は，金属並みの導電性を利用して，太陽電池やリチウムイオン電池，固体センサー等の電極として用いられている．ATO では，ドープされた Sb が酸化スズ全体に均一に分散しており，結晶格子内に安定に取り込まれている．そこでもし，表面に露出した Sb が触媒活性サイトとして働けば，ATO は高耐久性を有するシングルサイト触媒電極になるものと期待される．本研究では，ドープ量の異なる ATO 電極を作製し，酸素 2 電子還元による H_2O_2 電解合成を検討した．さらに，DFT 理論計算によりその作用メカニズムを明らかにするとともに，化学的・物理的エッチングに対する耐性を検討した．

２．実験

$SnCl_4$ と $SbCl_3$ のエタノール溶液を原料とするスプレー法を用いて，550ºC に加熱した FTO 基板上に ATO 薄膜を形成し，さらに 550 ºC で 1 時間焼成することにより Sb ドープ量(x_{Sb}/mol%)の異なる ATO/FTO を調製した．3 電極型の電気化学セル ATO/FTO | 0.1 M $NaClO_4$ + $HClO_4$ (pH 3) | Ag/AgCl | Nafion | GC を作製し，酸素バブリングをしながら，電気化学測定および H_2O_2 電解合成を行った．

３．結果および考察

ATO(x_{Sb} < 13.1)/FTO の XRD パターンでは，SnO_2 の回折ピークのみが認められた．断面 SEM 像から，FTO 基板上に約 50 nm の緻密で均一な ATO 膜が形成されていることがわかった．吸収スペクトルにおいて，SnO_2 のバンド間遷移による紫外領域の吸収に加え，x_{Sb} の増加に伴って近赤外領域の局在表面プラズモン共鳴による吸収が増大したことから，Sb が SnO_2 中に均一にドープされていることが示唆された．

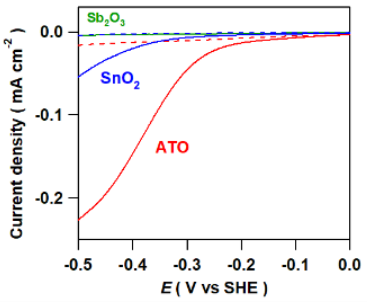


Fig. 1. LSVs of SnO_2, Sb_2O_3, and ATO in deaerated (broken curves) and O_2-saturated (solid curves) 0.1 M $NaClO_4$ aq. electrolyte solution.

ATO/FTO 電極の LSV を **Fig 1** に示す．アルゴン脱気下では，いずれの電極でもほとんど電流が流れない．酸素バブリング下でも，ノンドープ SnO_2/FTO 電極では微弱な電流が流れるだけであるが，ATO/FTO 電極では大幅に還元電流が増大している．回転電極を用いて得られた電流値を Koutecky-Levich プロットを用いて解析した結果，ATO/FTO 電極では，酸素 2 電子還元がほぼ選択的に進行していることが明らかとなった．作用極の電位を-0.4 V に固定し，H_2O_2 の電解合成を行った．いずれの電極でも時間に比例して H_2O_2 濃度が増加するが，その H_2O_2 生成速度は x_{Sb} に強く依存した．DFT 理論計算により，ドープされている Sb がシングルサイト触媒として働くことが明らかとなった．さらに，同じ電極を用いて 5 回電解を繰り返しても活性に低下は認められなかった．以上の結果から，ATO/FTO 電極が極めて高い耐久性を有するシングルサイト触媒電極として働くことが明らかとなった．

(1) E. Jung, *et al, Nat. Mater.* **19**, 436 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B12

窒化タンタル透明光アノードを用いる水分解用タンデム型セルの開発

○東 智弘[1]，西山 洋[1]，佐々木 豊[1]，河瀬 侑大[1]，Pihosh Yuriy[1]，高鍋 和広[1]，堂免 一成[1,2]
（東京大学[1]，信州大学[2]）

Development of Tandem-Type Photoelectrochemical Cells Composed of Ta_3N_5-Based Visible-Light-Absorbing Transparent Photoanodes for Water Splitting

Tomohiro Higashi,[1] Hiroshi Nishiyama,[1] Yutaka Sasaki,[1] Yudai Kawase,[1] Pihosh Yuriy,[1] Kazuhiro Takanabe,[1] Kazunari Domen[1,2] (The Univ. of Tokyo,[1] Shinshu Univ.[2])

１．目的

太陽光エネルギーを輸送と貯蔵が可能な化学エネルギーへ変換する手法の一つとして、タンデム型の光電気化学（PEC）セルを用いた水の分解反応による水素生成が検討されている[1,2]。水分解用タンデム型 PEC セルは、一段目に高い光透過率を有する可視光応答型の透明光電極と、二段目に透明光電極からの透過光を吸収して水の分解反応を駆動できる電極から構成されている。水の全分解反応を高い効率で進行させるためには、一段目に配置する透明な光電極材料の開発と、その高性能化が求められる。これまでに、600 nm までの光を水の分解反応へ利用できる酸素生成用の窒化タンタル（Ta_3N_5）透明光電極の開発が進められてきた[2-4]。

本研究は、Ta_3N_5 薄膜をベースとする可視光応答型の透明光電極を高性能化し、高い効率で水を水素と酸素へと分解できるタンデム型セルの構築を目的とする。Ta_3N_5 の成膜条件の最適化による反応効率の向上、及びタンデム型セルを用いる水分解反応における太陽光－水素エネルギー変換効率（STH）について報告する。

２．実験

n 型窒化ガリウム被覆サファイア（GaN/Al_2O_3）または両面研磨石英（SiO_2）を Ta_3N_5 薄膜の基板に用いた。高周波マグネトロンスパッタリング法によって、基板上に 600 nm 厚の Ta 薄膜を成膜した[2,3]。Ta 薄膜をアンモニアガス雰囲気下で窒化することで、赤色透明な Ta_3N_5 薄膜を得た。インジウムはんだを用いてリード線を取り付け、不要な部分をエポキシ樹脂で被覆絶縁し、酸素生成用電極触媒である $NiFeO_x$ を Ta_3N_5 薄膜表面に担持した。$NiFeO_x$ を担持した Ta_3N_5 透明光アノードを作用極、Ag/AgCl/sat'd KCl を参照極、コイル状 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。GaN/Al_2O_3 基板上に作製した Ta_3N_5（$Ta_3N_5/GaN/Al_2O_3$）透明光アノードと Pt/Ni 板を備えた二直列 $CuInSe_2$（Pt/Ni/dual-CIS）からなるタンデム型 PEC セルを構築し、$Ta_3N_5/GaN/Al_2O_3$ 透明光アノード面から疑似太陽光を照射した。タンデム型 PEC セルが生成した光電流は、マルチメーターによって計測した。

３．結果および考察

$NiFeO_x$ を担持した $Ta_3N_5/GaN/Al_2O_3$ および Ta_3N_5/SiO_2 透明光アノードは、疑似太陽光照射下の 1.23 V vs. 可逆水素電極（RHE）で、それぞれ 7.4 mA cm^{-2} と 6.0 mA cm^{-2} の光電流を生成した。これらの光電流密度は、疑似太陽光照射下における Ta_3N_5 の理論最大電流値に対して、それぞれ 57%と 47%に相当する。酸素生成反応の開始電位は、0.65 V vs. RHE であった。

600 nm よりも長波長側での光透過率は 70%程度であることから、タンデム型 PEC セルの一段目の透明光電極として用いることができる。タンデム型セルを用いて水の分解反応を検討した結果、反応開始から 10 分間に渡って 6%以上の STH を示した（図 1）。時間経過に伴う STH の低下は、Ta_3N_5 自身の光自己酸化による劣化を示唆する。長期耐久性の向上が課題である。

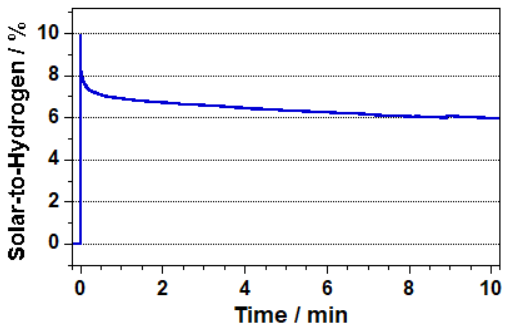


図 1. $NiFeO_x$ を担持した $Ta_3N_5/GaN/Al_2O_3$ 透明光アノードと Pt/Ni/dual-CIS カソードからなるタンデム型 PEC セルを用いた水の分解反応における太陽光－水素エネルギー変換効率の経時変化。電解液には 0.2 M リン酸カリウム水溶液（pH = 13）を用いた。

(1) J. H. Kim *et. al*., Nat. Commun. **2016**, *7*, 13380.
(2) T. Higashi *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed*. **2019**, *58*, 2300.
(3) T. Higashi *et al*., *ChemSusChem* **2020**, *13*, 1974.
(4) Y. Kawase *et al*., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 14.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション13（特別講演4）

座長:瀬川 浩司(東京大学)

2021年9月9日(木) 13:30 〜 14:00 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[2B13] 高性能ペロブスカイト太陽電池の実現に向けた材料設計

○柴山 直之[1]（1. 桐蔭横浜大学）

13:30 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

2B13

高性能ペロブスカイト太陽電池の実現に向けた材料設計

〇柴山 直之（桐蔭横浜大学）

Materials engineering for the development of high-performance perovskite solar cells

Naoyuki Shibayama (Toin University of Yokohama)

１．目的

カーボンニュートラル社会の実現のためには革新的な発電デバイスが必要である。その候補として変換効率の高いペロブスカイト太陽電池が注目を集めている。しかし、ペロブスカイト太陽電池の作製プロセスにおいては多くの未解明・未解決な問題があり、学術的理解が不足している。

例えば、ペロブスカイト太陽電池の発電層に用いられるペロブスカイト結晶層は、粒径が大きく均一で平坦な膜となることが望ましいが、結晶子サイズやモルフォロジーを決定している因子が未だ明らかになっていない。そのため、ペロブスカイト太陽電池は、その大面積化に際して、面積の拡大とともに変換効率が急激に低下してしまうという課題を抱えている。また、この問題はデバイス特性の再現性の低さにもつながっている。これらの諸問題を解決するためにペロブスカイト結晶層の結晶化過程を明らかにし、結晶子サイズやモルフォロジーを決定している因子を明らかにする必要がある。

本発表では、放射光X線回折測定を用いてペロブスカイト結晶層の結晶成長過程を観察した結果と、本研究によって得られた結晶の大粒径化に向けた指針について報告する。また、当日はペロブスカイト太陽電池のバンドアラインメントについて得られた知見についても併せて紹介する。

２．実験

我々は、代表的なペロブスカイト材料である$CH_3NH_3PbI_3$を溶媒に溶かし、塗布することで成膜した。この塗布膜をヒーターを備えたボックス中にセットし、ボックス内を乾燥窒素で置換した。その後、ペロブスカイト塗布膜を加熱することで結晶化を促進し、ペロブスカイト結晶層を作製した。このペロブスカイト結晶層の結晶化過程を観察するために、放射光を用いた広角 X 線散乱(WAXS)を 1 枚/1sec で測定した。(図 1)

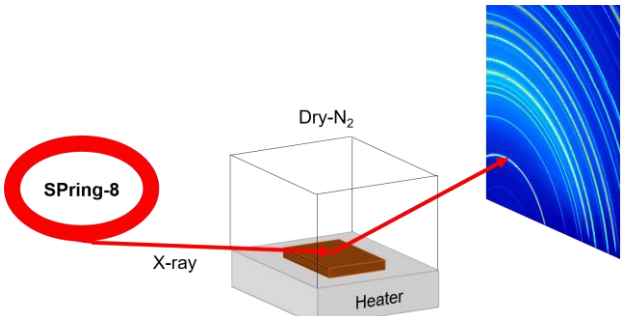


Fig.1 Schematic image of the *in situ* heating WAXS measurement system.

３．結果および考察

ペロブスカイト塗布膜が過熱により結晶化する過程を in situ WAXS を用いて観察した結果を図 2a に示す。また、ペロブスカイト結晶の結晶子サイズの変化を図 2b に示す。

図 2 より、加熱前には溶媒とペロブスカイト結晶の錯体(q = 1Å^{-1} 未満)が観察された。加熱が進むことにより、錯体に由来する回折ピークが減少し、q = 1Å^{-1} の回折ピークが新たに表れた。このピークはペロブスカイト結晶 $CH_3NH_3PbI_3$ の(110),(002)回折ピークに対応しており、加熱開始から 300 秒程度の間に結晶子の成長が完了していることが明らかとなった。

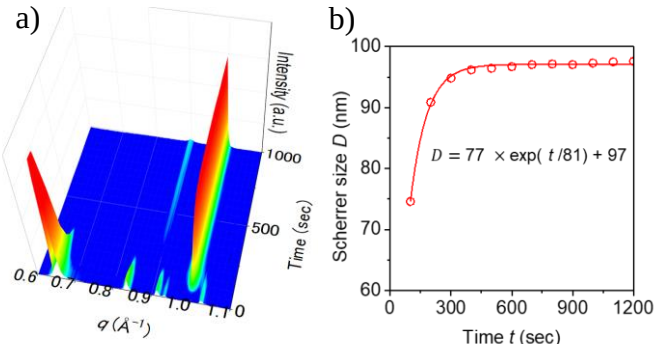


Fig.2 a) Time-dependent 1D WAXS profile.
b) Time variation of crystallite size in perovskite crystals.

1) Y.Nakamura. N.Shibayama*, K. Sugimoto, *Chem. Commun*., 2021, **57**, 2685

本発表は、NEDO および、材料科学振興財団(MST)、SPring-8/放射光施設横断産業利用課題 2019A1719、2019A1781、2019B1808 の研究助成により得られたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S 2．光電気化学とエネルギー変換

セッション14（一般講演10）

座長:松下 祥子(東京工業大学)

2021年9月9日(木) 14:00 ～ 15:00 B会場(S2) (E206)

主催：光電気化学研究懇談会Zoomはこちら

[2B14] ペロブスカイト太陽電池におけるペロブスカイト/酸化ニッケル正孔輸送層界面

○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）

14:00 ～ 14:15

[2B15] Ag-Bi-S量子ドットの液相合成と光化学特性制御

○秋吉 一孝[1]、張 文韜[1]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学）

14:15 ～ 14:30

[2B16] 液相法による多元素添加近赤外応力発光体の開発

○藤尾 侑輝[1]、徐 超男[1,2]、寺崎 正[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 九州大学）

14:30 ～ 14:45

[2B17] キューブ状 MOFを利用した量子ドット蛍光体2次元集合体の作製と粒子間エネルギー移動

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

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2B14

ペロブスカイト太陽電池におけるペロブスカイト/酸化ニッケル正孔輸送層界面

○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])

Interface of $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite/NiOx in 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）薄膜は室温でかつ短時間で製膜可能であることから，ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層に適用されてきた[1-5]．また NiO_x 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]．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%程度低い．その主な原因として，NiO_x 上ではペロブスカイト製膜過程においてペロブスカイト中に 200 nm サイズの PbI_2 が形成され[2,3]，NiO_x 薄膜中の欠損準位が電荷再結合過程を促進して、効率の低下を招くことが考えられる．NiO_x 薄膜表面を処理することにより PbI_2 の形成を抑制し，効率向上を行ったので報告する[4,5]．

2．実験

NiO_x 薄膜は indium tin oxide (ITO)基板上に，市販の NiO (99.9%)ターゲットを用いてスパッタ装置により作製した．スパッタ時間を調整して膜厚が 20 nm になるように製膜した．$MAPbI_3$ ペロブスカイト層は NiO_x/ITO 基板上に MAI と PbI_2 を 1:1 に混合した溶液をスピンコート（One-step 法）し，または PbI_2 薄膜を形成後，MAI を積層（Two-step 法）し，100 ℃でアニールすることによって作製した.その後、phenyl-C_{61}-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

One-step 法で製膜したペロブスカイト薄膜では膜中に PbI_2 の形成が観測された．NiO_x 表面で MA^+が分解する反応によって生じた MA^+の空乏が PbI_2 の成長に寄与していると推察している(図 1(a))．MACl の蒸気下でアニールすることによって PbI_2 形成が抑えられ，効率が向上したことから PbI_2 形成はデバイスの効率低下の要因と考えられる．MA^+と NiO_x の反応を阻害するため，Two-step 法を適用した．Two-step 法では第 1 段階で PbI_2 薄膜形成，第 2 段階 MAI を積層，アニールすることによりペロブスカイト層を形成する．結果は PbI_2 形成が抑えられ，効率が向上した．ペロブスカイト形成過程で PbI_2 薄膜が MA^+と NiO_x の接触を阻むと考えられる．スパッタ NiO_x は XPS の結果から Ni^{2+}に加え Ni^{3+}の存在が示され，紫外可視吸収スペクトルから Ni_2O_3 が含まれていると考えた。Ni_2O_3 はトラップ準位として再結合中心になる可能性がある（図 1(b)）．ペロブスカイト層形成の前段階で NiO_x 表面に CsBr 薄膜を形成すると， PbI_2 形成が抑制されるだけでなく，トラップ準位の減少も観測され，効率が向上した．

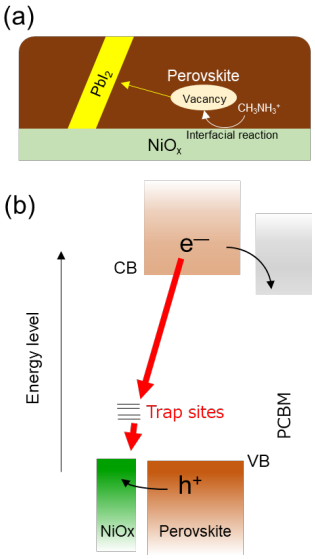


図 1 NiO_x を正孔輸送層としたペロブスカイト太陽電池の効率低下の原因の模式図．(a) MA^+が NiO_x と反応し，MA^+の空乏から PbI_2 が形成．(b) ペロブスカイトの伝導帯端（CB）と価電子帯端（VB）または NiO_x の価電子帯端の間に NiO_x のトラップ準位があり，光生成した電子と正孔の再結合中心になる．

(1) Md. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, and K. Miyano, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cell.* **195**, 323 (2019).
(2) N. Pant, A. Kulkarni, M. Yanagida, Y. Shirai, T. Miyasaka, and K. Miyano, *Adv. Mater. Interfaces*, 1901748 (2019).
(3) 2020 年 電気化学会第 87 回大会 3C08.
(4) N. Pant, A. Kulkarni, M. Yanagida, Y. Shirai, T. Miyasaka, and K. Miyano, *ACS Appl. Energy Mater*, **3**, 6215 (2020).
(5) N. Pant, A. Kulkarni, M. Yanagida, Y. Shirai, S. Yashiro, M. Sumiya, T. Miyasaka, and K. Miyano, *ACS Appl. Energy Mater*. **4**, 4530 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B15

Ag-Bi-S 量子ドットの液相合成と光化学特性制御

○秋吉 一孝，張 文韜，亀山 達矢，鳥本 司
（名大院工）

Colloidal Synthesis of Ternary Ag-Bi-S Quantum Dots and the Control of Their Photochemical Properties
Kazutaka Akiyoshi, Wentao Zhang, Tatsuya Kameyama and Tsukasa Torimoto (Nagoya Univ.)

１．目的

半導体を数ナノメートル以下にまで小さくした半導体量子ドット(QD)は、量子サイズ効果によって粒径の減少とともにバンドギャップ（Eg）が増大する。これを利用して量子ドットの吸収特性が制御できるため、近年、近赤外光に応答する PbS や PbSe などを用いる超高効率量子ドット太陽電池が活発に研究されている[1]。しかし、高毒性な Pb を含有しているために広範囲な用途への利用は制限される[2]。そこで本研究では、近赤外領域にバンドギャップを有し、低毒性元素からなる Ag-Bi-S 三元半導体量子ドット[3]に注目し、その液相合成法を開発するとともに、量子ドットの組成変調による光化学特性制御を試みた。

２．実験

$AgBiS_2$ 量子ドットは、酢酸ビスマス($Bi(OAc)_3$)と酢酸銀(Ag(OAc))、硫黄粉末を前駆体とし、1-ドデカンチオール(DDT)とオレイルアミン(OLAm)の混合溶媒に分散させて、120℃または 150℃で 30 分間熱分解することで合成した。得られた QDs の粒径と組成は、前駆体の仕込み組成 Ag/(Ag+Bi)比と加熱温度・時間を変化させることで制御した。

３．結果および考察

$AgBiS_2$ QD の粒径は、合成時の加熱条件や前駆体の仕込み組成によって変化した。加熱温度を 120 ℃から 150 ℃へと増加させると、得られた QD の粒径が 3.1 nm から 5.8 nm へと増大した(Fig. 1a,b)。$AgBiS_2$ の吸収スペクトルの吸収端は、粒径の増大とともに 1000 nm から 1100 nm へと長波長シフトし、その Eg は 1.45 eV から 1.30 eV へと減少した。これら Eg 値は、バルクの $AgBiS_2$ のもの(0.80 eV)[4]よりも大きく、得られた QD が量子サイズ効果を示すことがわかった。合成温度 120℃と 150℃で反応させて得た QD の XRD パターンを Fig. 2 に示す。いずれも立方晶構造をもつ $AgBiS_2$ QDs が生成した。

前駆体の仕込み組成（Ag/(Ag+Bi)比）によって QD 中の Ag:Bi 比が変化した。加熱温度 150℃で前駆体比 Ag/(Ag+Bi)=0.33 として合成すると、Ag:Bi:S = 1:1:2 の化学量論比に近い組成を持つ $AgBiS_2$ QD が得られた。一方で、Ag/(Ag+Bi)を 0.5 から 0.25 へと減少させて合成すると QD 中の Ag 含有率が減少し、多くの場合で非化学量論組成をもつ $AgBiS_2$ QD が生成した。

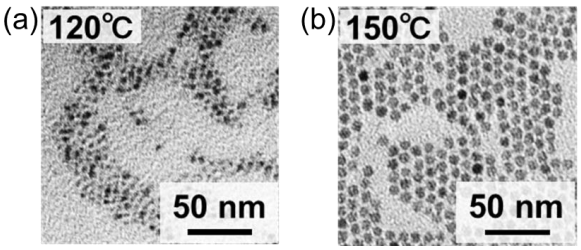


Fig. 1. TEM images of $AgBiS_2$ QDs synthesized at (a)120℃ and (b)150℃.

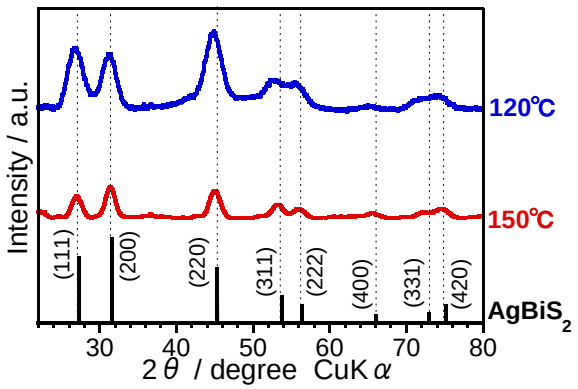


Fig. 2. XRD patterns of $AgBiS_2$ QDs synthesized at 120℃ and 150℃.

４．謝辞

本研究は、国立研究開発法人 NEDO「壁面設置太陽光発電システム技術開発」の委託の下で行われた。

(1) A. Sahu, A. Garg, and A. Dixit, *Sol. Energy.*, **203**, 210 (2020).
(2) M. Bernechea, N. Miller, G. Xercavins, D. So, A. Stavrinadis, and G. Konstantatos, *Nat. Photonics*, **10**, 521 (2016).
(3) V. A. Öberg, M. B. Johansson, X. Zhang, and E. M. J. Johansson, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 4014 (2020).
(4) S. N. Guin and K. Biswas, *Chem. Mater.*, **25**, 3225 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B16

液相法による多元素添加近赤外応力発光体の開発

○藤尾侑輝[1]，徐　超男[1,2]，寺崎　正[1]（産総研[1]，九大[2]）

Development of Near-Infrared Mechanoluminescence Material with Multi-Element Composition by Liquid-Phase Synthesis

Yuki Fujio,[1] Chao-Nan Xu,[1,2] and Nao Terasaki[2] (AIST,[1] Kyushu Univ.[2])

１．目 的

応力発光体は外部力刺激によって自在発光する機能性[1,2]から、構造物の損傷診断技術や生体内の力学診断ツールとして注目されている[3-5]。特に、近赤外光は高い生体透過性、屋内照明と異なる波長域、医療用光感受性物質の励起光源など他の波長域にはない特徴から材料研究が盛んに行われている[6]。しかし、その発光強度は乏しく実用化には更なる発光強度の向上が必要である。応力発光体の合成法として炭酸塩や金属酸化物を用いた固相反応法が多く用いられているが、原料の大きな粒子径や高融点による未反応物の残留や低結晶性が原因の低い応力発光強度が問題となっている。一方、ゾルゲル法や水熱合成法などの液相法はナノ粒子やナノ構造などの微細構造形成の合成法としてよく知られているが、応力発光体のような多元素組成の化合物の場合、金属水酸化物の溶解度や局所的 pH 変化によって目的生成物を合成することが難しい。そこで本研究では、種々の液相法の中でも、金属イオンと有機酸の相互作用を用いた有機酸支援法に着目し、Eu^{2+}、Cr^{3+}、Nd^{3+}を共添加した $SrAl_2O_4$ 近赤外応力発光体（$SrAl_2O_4$:EuCrNd）の合成を試みた[7]。

２．実験

$SrAl_2O_4$:EuCrNd はリンゴ酸を用いた有機酸支援法により合成した。化学量論比となるように秤量した種々の金属硝酸塩（Sr, Al, Eu, Cr, Nd）と有機酸を蒸留水に溶解させた後、アンモニア水により pH 7 に調整し、蒸発乾固することで前駆体粉末を得た。この前駆体粉末を空気中 1373K で仮焼し、焼結助剤として H_3BO_3 を添加した後、還元雰囲気（H_2+Ar）中 1623K で焼成した。得られた応力発光体粉末は、結晶構造解析、蛍光強度測定、粒子形態観察を行った。応力発光強度は、スクリーン印刷法で作製した応力発光厚膜の引張試験によってひずみに対する応力発光強度を評価した。本研究では、発光特性の比較を目的として、Eu、Eu+Cr、Eu+Nd をそれぞれ添加した $SrAl_2O_4$ も同様に合成した。

３．結果および考察

XRD による結晶構造解析の結果、合成した $SrAl_2O_4$ 応力発光体はいずれの場合も高い応力発光特性を示す単斜晶 $SrAl_2O_4$（PDF No. 34-0379）を形成した。これは、金属硝酸塩水溶液に添加したリンゴ酸の相互作用により、アンモニア水添加時の加水分解反応を阻害し、金属元素が均一分散した前駆体粉末が合成できたためと考えられる。次に、$SrAl_2O_4$:EuCrNd の蛍光スペクトル（日本分光、FP-8700）を測定した（図 1）。$SrAl_2O_4$:EuCrNd は 500 nm 付近に Eu^{2+}由来の発光ピークと 700-900 nm 付近に Cr^{3+}、900, 1000-1100, 1300 nm 付近に Nd^{3+}由来の発光ピークが確認できた。すなわち、有機酸支援法は Eu、Cr、Nd を共添加した多元素化合物を合成できることがわかる。本講演では、異なる発光中心元素を添加した $SrAl_2O_4$ の材料特性・発光特性・応力発光特性の詳細について発表する。

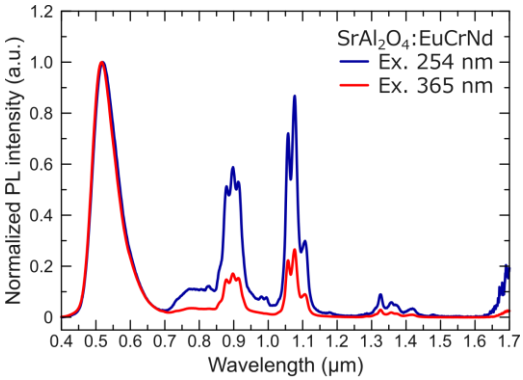


Fig.1. Photoluminescence spectra excited at 254 and 365 nm for $SrAl_2O_4$:EuCrNd powder.

(1) C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, and X.G. Zheng, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1236 (1999).
(2) C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama, and X.G. Zheng, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2414 (1999).
(3)徐超男 編, 応力発光による構造体診断技術, NTS (2012).
(4) Y. Fujio, C.N. Xu, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 1333 (2016).
(5) N. Terasaki, Y. Fujio, S. Horiuchi, and H. Akiyama, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **93**, 40 (2019).
(6) A. Feng and P.F. Smet, *Materials*, **11**, 484 (2018).
(7) Y. Fujio, C.N. Xu, and N. Terasaki, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 047508 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B17

キューブ状 MOF を利用した
量子ドット蛍光体 2 次元集合体の作製と粒子間エネルギー移動

○上松 太郎[1]，熊谷 康平[1]，鳥本 司[2]，桑畑 進[1]（阪大[1]，名大[2]）

Fabrication of Quantum-dot Two-dimensional Assembly on Cubic MOFs for Investigating Interparticle Energy Transfer

Taro Uematsu,[1] Kohei Kumagai,[1] Tsukasa Torimoto,[2] and Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

1．目的

金属有機構造体（MOF）は、結節点（ノード）となる金属イオンまたはクラスター同士を、カルボキシル基、アミノ基を有する多座配位子の有機リンカーで結合した結晶性配位高分子材料であり、物質貯蔵や光機能に関する様々な研究が行われている。当グループは MOF と蛍光を示す量子ドットとの複合体作製を試み、量子ドットを MOF 結晶の中心部分に含むコア／シェル型複合体の合成や、発光特性を有する MOF と量子ドットとの間で効率的なエネルギー移動が発生することを明らかにした。一般的な量子ドットの表面はステアリン酸やオレイルアミンなどの配位性有機化合物によって保護されており、その結合部位は MOF の有機リンカーと同一である。両者の間には強い相互作用がはたらき、それを利用して量子ドット表面から MOF を成長させることにより、両材料がゼロ距離で直接結合する複合体を得た。研究の過程で、量子ドットと極めて強い結合を示す MOF があることを見出した。亜鉛・酸素クラスターをノードとし、テレフタル酸をリンカー分子とする MOF-5 はその 1 つであり、立方晶系であることから 100 nm 前後のキューブ構造を形成しやすい。10 nm 程度の量子ドットを混合すると、速やかに吸着し、二次元集合した。

本研究は MOF-5 結晶表面に形成された量子ドットが 2 次元集合に着目し、ドット間のエネルギー移動が発光特性に与える影響を調査した。発光波長の異なる 2 種類の量子ドットを共吸着させた場合や、単一種類の量子ドットを MOF-5 上に吸着させた場合について、溶液中に希薄分散した場合との発光の違いを調査した。

2．実験

既報にしたがって青色 (440 nm)、緑色 (525 nm)、赤色 (612 nm) のそれぞれに発光し、$Cd_xZn_{1-x}S$ または CdSe の組成を有するコア／シェル量子ドットを合成し、DMF への溶解性を向上させるため、配位子を 4-*tert*-ブチルピリジンに交換した。100 nm のサイズを有するキューブ状 MOF-5 は、DMF 中でテレフタル酸と酢酸亜鉛水和物を混合することによって得た。MOF-5 の分散液に量子ドット溶液を混合したところ、量子ドットは MOF 上にすみやかに吸着し、溶液相に存在しなくなった。

3．結果および考察

Figure 1a は量子ドットが吸着した MOF-5 の TEM 像である。角張った 100 nm のサイズを有し、繋がったグレーの構造体が MOF-5 であり、その上に存在する黒色の点が量子ドットである。Figure 1b は 525 nm と 612 nm にピークを有する量子ドットの混合物を MOF-5 上に様々な粒子量で共吸着させた際の発光スペクトル変化を示す。吸着量（MOF-5 と混合した量子ドット溶液の量）が少ない場合は 525 nm の発光が比較的強く確認されたものの、吸着量の増加とともに 612 nm の強度比が顕著に増加した。これは、MOF 上に吸着した粒子間で Förster 型エネルギー移動が発生し、短波長側の量子ドットの励起エネルギーの一部が長波長側に移動したからである。一方で、単一種の量子ドットを吸着させた場合、発光強度が吸着量に比例するケースも見られたが、期待される発光強度を大幅に下回るケースも確認された。エネルギー移動のシミュレーションによりそのメカニズムを明らかにした。[1]

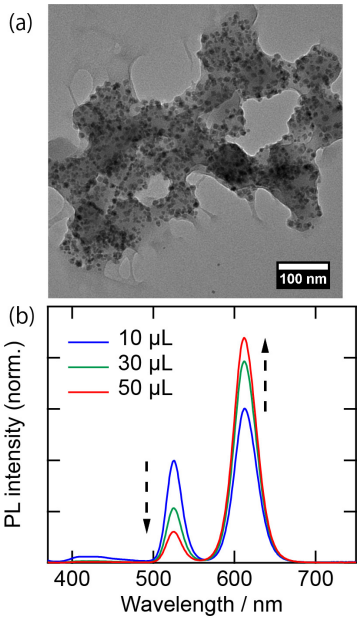


Figure 1. (a) TEM image of quantum dots adsorbed on cubic MOF-5, (b) PL spectra of green and red QDs mixture adsorbed at different amount on MOF-5.

(1) K. Kumagai, T. Uematsu, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, 8285-8293.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域

【有機電子移動化学が拓く新領域】

セッション1（一般講演1）

座長:岡田 洋平(東京農工大学)

2021年9月8日(水) 09:45 〜 10:30 C会場(S3/S9) (E207)

主催：有機電子移動化学研究会Zoomはこちら

[1C01] 新規電解反応系を用いる芳香族化合物の電解アミドメチル化反応

○仙北 久典[1]、松野 秀俊[1]、葉山 瑞希[1] （1. 北海道大学）

09:45 〜 10:00

[1C02] 白金酸化物アノードによるプロピレンのエポキシ化反応

○小島 佑太[1]、井口 翔之[1]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学）

10:00 〜 10:15

[1C03] プロピレンの気相電解酸化によるプロピレンオキサイド合成

○齊藤 穂[1]、井口 翔之[1]、山中 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

1C01

新規電解反応系を用いる芳香族化合物の電解アミドメチル化反応

○仙北久典[1,2,3]，松野秀俊[2]，葉山瑞希[3]（北大院工[1]，北大院総合化学[2]，北大工[3]）

Electrochemical Amidomethylation of Aromatic Compounds Using Novel Electrolysis System
Hisanori Senboku,[1] Hidetoshi Matsuno,[2] and Mizuki Hayama[3] (Faculty of Eng., Hokkaido Univ.,[1] Graduate School of Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.,[2] School of Eng., Hokkaido Univ.[3])

１．目的

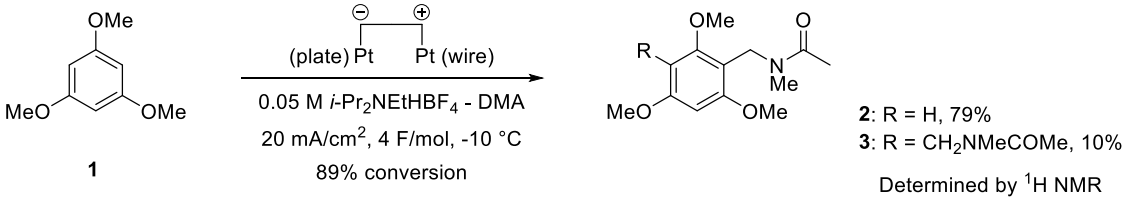
N-アシルイミニウムイオンを用いる芳香族化合物の Friedel-Crafts 型アミドメチル化反応は、芳香族化合物に含窒素官能基を導入できる有用な反応の一つである。活性種である *N*-アシルイミニウムイオンの発生にはアミドやカーバマートの酸化剤として過酸化物が用いられてきた。一方、有機電解合成は有機基質と電極間での電子の授受によって有機分子変換反応が達成できる環境調和型の有機合成反応であり、酸化剤を用いることなく *N*-アシルイミニウムイオンを発生させることができる。例えば、アミドやカーバマートの電解酸化によるα位メトキシ化反応である庄野酸化は *N*-アシルイミニウムイオンを活性種とした反応である。電子豊富な芳香族化合物などの求核剤と比較してアミドやカーバマートは一般的に酸化されにくい。そのため求核剤共存下での電解酸化によるアミドやカーバマートの *N*-アシルイミニウムイオンの発生は困難であった。カチオンプール法はこの問題点の有効な解決法の一つであり、低温での電解酸化によって *N*-アシルイミニウムイオンを蓄積し、任意の求核剤との反応に成功している。今回我々は、第三級アンモニウム塩である *i*-$Pr_2NEtHBF_4$ を支持電解質兼プロトン源として白金板陰極と白金線陽極を備えた擬分離型の一室型セル（quasi-divided cell）を用いる電解アミドメチル化反応について検討を行った。

２．実験

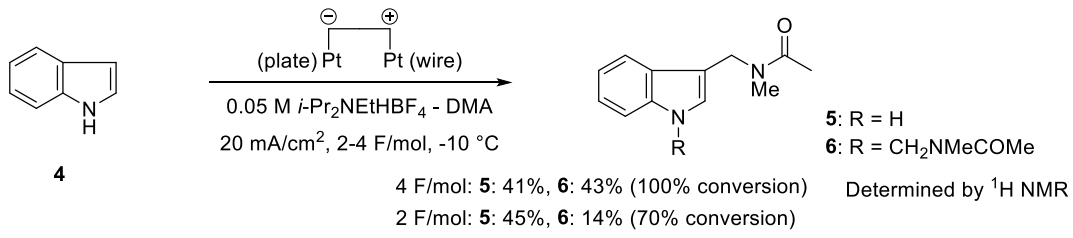
陰極として白金板(2×2 cm^2)、陽極として白金線(1 mmφ×2 cm)を備えた一室型セルを用い、0.05 M の支持電解質 *i*-$Pr_2NEtHBF_4$ を含む DMA(10 mL)に基質(1 mmol)を溶解し、窒素雰囲気下所定の温度にて定電流電解を行った。反応後、減圧下溶媒を留去したのち飽和塩化アンモニウムシウ水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し溶媒を留去した。粗生成物は、1,4-ジニトロベンゼンを内部標準として $CDCl_3$ 溶媒中 ^1H NMR を測定し分析を行った。

３．結果および考察

1,3,5-トリメトキシベンゼン（**1**）のアミドメチル化反応ではモノアミドメチル化体 **2** とジアミドメチル化体 **3** が生成することが知られているが、従来法と比較しても高い選択性で **2** を得ることに成功した。



一方、インドール（**4**）を同様の条件下でアミドメチル化すると 3 位のみがアミドメチル化されたインドール **5** ならびに 1 位と 3 位の両方がアミドメチル化されたインドール **6** が生成した。通電量を 2F/mol としたところ **4** の転化率が減少し、**6** の生成も 14%確認された。窒素原子を保護することで 3 位のみがアミドメチル化されたインドールが得られると考えており、現在検討中である。



Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C02

白金酸化物アノードによるプロピレンのエポキシ化反応

○小島佑太[1]，井口翔之[1]，山中一郎[1]（東京工業大学[1]）

Electrocatalytic epoxidation of propylene using PtO_2-based anodes

Yuta Kojima,[1]Shoji Iguchi,[1] and Ichiro Yamanaka[1] (Tokyo Institute of Technology[1])

１．目的

プロピレンオキシド (PO と表記) は現代化学産業の重要な基幹中間体として莫大な需要があるが，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階プロセスで製造されている．そのため，環境負荷の小さい効率的なプロピレン直接酸化法の開発が望まれている．

我々は既に，白金黒の表面を酸化した白金酸化物アノードを用いた SPE 電解法が，水を酸化剤としたプロピレンのエポキシ化反応に活性であることを報告している[1]．カソード室から Nafion®膜中を浸透した水がアノード上で電気化学的に酸化される際に発生した活性酸素種によりプロピレンが酸化されると考えている．本研究で，カソードの状態がアノード側への水の移動過程に影響し，結果的にアノードでのプロピレン酸化に影響することを見出した．この詳細について検討した．

２．実験

アノード触媒は，$NaBH_4$ を用いた液相還元法によって調製した白金黒を 20% O_2/He 混合ガス流通下，623 K で 2 時間酸化処理を行ったもの (PtOx と表記) を用いた．PtOx 70 mg をガス拡散電極 (GDL 28 BC, 2 cm^2) 上に散布して均一に広げ，Nafion 分散液/アセトン溶液を塗布してアノードとした．カソード触媒 (50 wt% Pt/XC-72) は，$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 水溶液及び XC-72 を用いて含浸担持法で前駆体を調製し，水素還元処理を行い調製した．Pt/XC-72 10 mg を Nafion 分散液/アセトン溶液中に分散させ，超音波照射して触媒インクを作製した．これを GDL 28 BC (2 cm^2) 上に塗布してカソードとした．PtOx アノードと Pt/XC-72 カソードで Nafion® 膜を挟み込み，ホットプレスして膜電極接合体 (MEA) を作製した．MEA を隔膜とする二室型セルのアノード室にジクロロメタン 30 mL を入れ，プロピレンガスを 15 mL min^{-1} でバブリングさせ，またカソード室にイオン交換水 20 mL を入れた．セル温度 298 K において，アノード電位を+1.6 V (SHE) に固定して定電位電解を 2 時間行い，生成物を GC により定量分析した．

３．結果および考察

カソード触媒インク調製時に添加する Nafion 溶液量を変化させて作製したカソードを用いて，PtOx アノード電位+1.6 V (SHE) でプロピレンの定電位電解を行った結果を Fig.1 に示した．(a) に通電量及び PO とアセトンの生成量 (Yield)，(b) に各生成物の電流効率 (FE) を示した．Nafion 溶液量の多少に依らずほぼ一定のプロピレン酸化活性を示し，PO, アセトン，CO_2 が生成した．一方，Nafion 溶液を用いないと通電量と PO, アセトン, CO_2 生成量が約 2 倍に増加した．電解 2 時間後の FE (PO) は 12.1%，FE (Acetone) は 14.2%，FE (CO_2) は 35.4%となり，合計で 61.7%と 38.3%の電流の行方は不明のままである．カソードに Nafion が存在する場合，カソードの疎水性が高く，アノード側への水の移動がブロックされている可能性がある．カソード側からアノード側への水の移動の促進が酸化活性を増加させる大きな要因と考えられる．

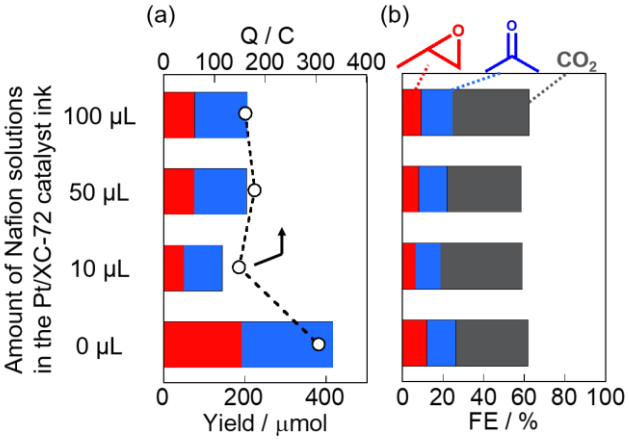


Fig. 1. Effects of Nafion solutions in Pt/XC-72 cathode catalyst ink on the electro-oxidation of C_3H_6 at the PtOx anode with water, (a) yield of products and charge passed, (b) faradic efficiency of products.

発表では，カソードの状態がアノードでの PO 生成に及ぼす影響について議論する．

本研究は JST-CREST「革新的反応」JPMJCR18R1 の成果である．

(1) 星野，片岡，橋本，小堀，佐藤，山中，2018 年電気化学秋季大会，1A03 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C03

プロピレンの気相電解酸化によるプロピレンオキサイド合成

○齊藤穂[1]，井口翔之[1]，山中一郎[1]（東京工業大学[1]）

Electrocatalytic synthesis of propylene oxide from propylene in the gas phase
Minori Saito,[1] Shoji Iguchi,[1] Ichiro Yamanaka[1] (Tokyo Institute of Thechnology[1])

１．目的

プロピレンオキサイド (以下 PO と表記) は様々な化成品へ変換される工業的に重要な中間原料であるが，クロロヒドリン法や有機過酸化物法といった環境負荷の高い多段プロセスで製造されている．そのため，環境負荷が小さく効率的に PO 合成可能な新規直接酸化法の開発が望まれている．

我々は既に，白金酸化物アノードを用いた SPE (Solid Polymer Electrolyte) 水電解で発生した活性酸素種により，ジクロロメタンに溶解したプロピレンが酸化され PO が生成することを報告している[1]．本研究では溶媒を用いずにプロピレンガスを直接流通して SPE 電解を行い，PO が生成することを見出した．

２．実験

アノード触媒は，$NaBH_4$ エタノール溶液に H_2PtCl_6 溶液を滴下して得た Pt black を，20% O_2/He 流通下，623 K で焼成して調製した．触媒 70 mg とテフロンパウダー1 mg を混練し成形した部材を GDL28BC (φ 16 mm) 上に重ね，Nafion 分散液/アセトン溶液を塗布してアノードとした．カソード触媒は H_2PtCl_6 水溶液と XC72 を加え蒸発乾固した後，水素還元して 50 wt% Pt/XC72 を調製した．触媒 10 mg と Nafion 分散液，アセトンを混合して触媒インクを調製し，GDL28BC (φ 16 mm) に塗布してカソードとした．作製したアノードとカソードで Nafion 膜を挟み，ホットプレスして膜電極接合体 (MEA) とした．この MEA を，テフロン製ガスケットを用いてガラス製セルに固定し，電解ユニットを構成した．カソード室にイオン交換水を 20 mL 入れ，アノード室にプロピレンガスを 1 atm, 15 mL min^{-1} で流通させ，アノード電位+1.6 V (SHE) で定電位電解を 2 時間行った．アノード出口ガスを，GC/TCD および GC/FID に導入し，生成物を定量分析した．

３．結果および考察

室温 (298 K)でアノード電位+1.6 V として定電位電解を行ったところ，PO，アセトン，CO_2，O_2 の生成を確認した．Fig.1 に，生成速度と電流効率の経時変化を示す．CO_2，アセトンは電解開始後 30 分以降で生成速度，電流効率がほとんど一定となった．PO は電解時間の経過とともに生成速度，電流効率が上昇した．O_2 は電解時間の経過とともに生成速度，電流効率が減少した．通常アノード電位+1.6 V では水の完全酸化による O_2 生成が進行すると考えられるが，O_2 の生成速度，電流効率が小さいことから，水電解により生成した酸素種がプロピレンを酸化し，PO 等のプロピレン酸化生成物が生成していると考えられる．また，電解時間の経過にともなって PO の生成速度および電流効率が上昇したことから， PO 生成に有利な状態へ変化したことが考えられる．生成物合計の電流効率は 100%に満たず，PO の逐次酸化や開環による重合物の生成および電極上への残留が考えられる．

発表では，プロピレン電解酸化生成物の詳細と電解条件が PO 生成活性に及ぼす影響について述べる．

本研究は JST-CREST「革新的反応」JPMJCR18R1 の成果である．

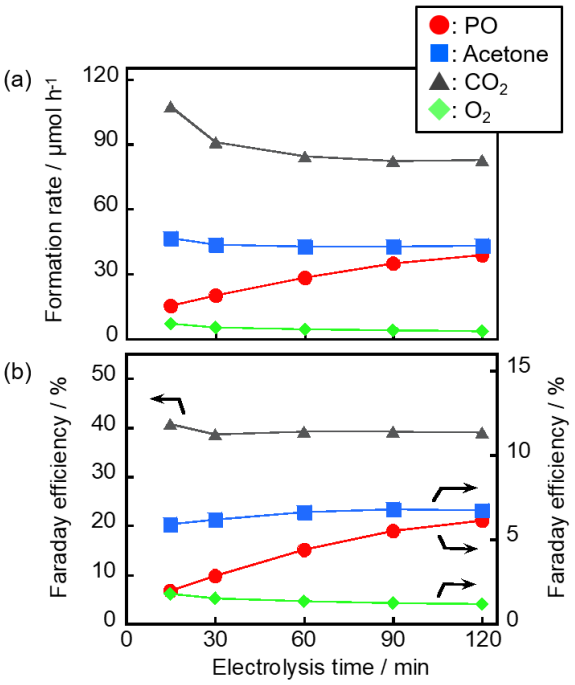


Fig.1. Time courses of (a) formation rate and (b) faraday efficiency of products in the potentiostatic electrooxidation of propylene at +1.6 V. T = 298 K, $p(C_3H_6)$ = 1 atm.

(1) 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

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域

セッション2（一般講演2）

座長:舘野 拓之(産業技術総合研究所)

2021年9月8日(水) 10:45 ～ 11:30 C会場(S3/S9) (E207)

主催：有機電子移動化学研究会Zoomはこちら

[1C04] 膜-電極接合体を用いた芳香族アルコールの電解選択酸化

○松下 響[1]、アブデルナサー シャディ[1]、平原 実留[1]、荻原 仁志[1]、黒川 秀樹[1] （1. 埼玉大学）

10:45 ～ 11:00

[1C05] 両極反応によるベンジルアルコールの酸化

○堀口 元規[1]、神谷 秀博[1]、岡田 洋平[1] （1. 東京農工大学）

11:00 ～ 11:15

[1C06] フロー電解モジュールの設計および両極電解合成への応用

○矢田 彩乃[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学大学院）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1C04

膜-電極接合体を用いた芳香族アルコールの電解選択酸化

○松下 響[1], アブデルナサー シャディ[1], 平原 実留[1], 荻原 仁志[1], 黒川 秀樹[1]（埼玉大[1]）

Selective electro-oxidation of aromatic alcohol using membrane electrode assembly
Hibiki Matsushita,[1] Shady Abdelnasser,[1] Miru Hirahara,[1] Hitoshi Ogihara and Hideki Kurokawa[1] (Saitama Univ.[1])

1．目的

電力をエネルギー源とした電解反応は，酸化剤や還元剤を必要としない原子効率が高い物質転換系であり，さらに再生可能エネルギーを直接利用できるクリーンプロセスとしても注目が集まっている．その一例として，固体高分子膜と電極を接合した膜-電極接合体（Membrane Electrode Assembly; MEA）を利用した電解プロセスが提案されている．MEA では固体高分子膜が電解質の役割を果たすため，溶液中に支持電解質を添加する必要がない．したがって，生成物と電解質の分離が不要となる．

アルコールをアルデヒド等へ選択酸化するプロセスは化学工業における基幹反応である．当研究室では MEA を用いたアルコールの電解酸化を検討している．[1, 2] これまでに，メタノールからギ酸メチル，[1] エタノールからアセタール[2] を高選択的に電解合成できるプロセスを報告している．本研究では，芳香族アルコールの電解酸化に注目した．芳香族アルコールとしてベンジルアルコール（$PhCH_2OH$）を用いて，その電解酸化の挙動を詳細に検討した．

2．実験

Fig. 1 に本研究で用いる MEA の模式図を示した．電極触媒（50 wt% Pt/C），10 wt% Nafion 水溶液，エタノールを超音波分散し，触媒インクを調製した．これをカーボンペーパーに塗布，乾燥し，アノード及びカソード電極とした．これら 2 枚の電極で Nafion 膜を挟み，ホットプレスして MEA を作製した．$PhCH_2OH$，水，アセトニトリル（CH_3CN）の混合溶液に，MEA を浸漬した．金メッシュで集電し，Ar 流通下で 1 h 定電圧電解した（1.7 V）．生成物の分析には GC-FID を用いた．電解生成物のファラデー効率（FE）は通電した総電子数と生成物収量から得られる反応電子数の比から算出した．

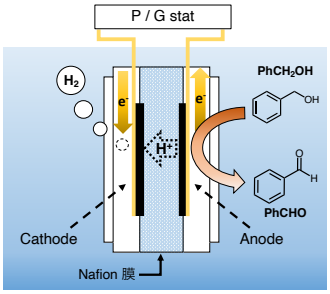


Fig. 1 MEA の模式図.

3．結果および考察

Fig. 2 に $PhCH_2OH$, $PhCH_2OH/CH_3CN$ 混合溶液，および $PhCH_2OH/H_2O/CH_3CN$ 混合溶液を電解したときの FE と電荷量を示す．電荷量に関しては，$PhCH_2OH/H_2O/CH_3CN$ 混合溶液が 66.6 C と最も高かった．水の添加により，プロトン移動が促進され，電解反応が進行しやすくなったことを示唆している．

生成物に注目すると，$PhCH_2OH$ のみを電解したときの主生成物はベンズアルデヒドジベンジルアセタール（BDA）であった．これは以下の反応式のように，Nafion 膜が酸触媒として働き，電解反応で生成したベンズアルデヒド（PhCHO）と $PhCH_2OH$ のアセタール化が促進して，BDA が生成したと考えられる．

$$PhCHO + 2\,PhCH_2OH \overset{\text{Nafion 膜}}{\rightleftarrows} PhCH(OCH_2Ph)_2 + H_2O$$

$PhCH_2OH/CH_3CN$ 混合溶液では BDA はほとんど生成せず，アルデヒドである PhCHO が主生成物となった．さらに $PhCH_2OH/H_2O/CH_3CN$ 混合溶液では BDA は生成せず，PhCHO の FE は 92%と高選択的にアルデヒドが生成した．系中へ H_2O を添加すると，アセタール化反応の平衡が原系に偏るため，PhCHO が選択的に生成したと考えられる．

以上より，溶液組成を適切に制御することで，電解反応を促進すると同時に，高選択的に PhCHO を合成できる電解系を構築した．

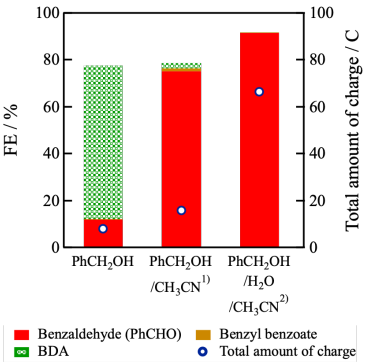


Fig. 2 $PhCH_2OH$ 電解における FE と電荷量.
[1)] 体積比は $PhCH_2OH : CH_3CN = 1 : 4$
[2)] 体積比は $PhCH_2OH : H_2O : CH_3CN = 1 : 2 : 2$

(1) R. Kishi and, H. Ogihara et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 11532−11540 (2020).
(2) 川口大輔，荻原仁志，黒川秀樹, 126 回触媒討論会 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C05

両極反応によるベンジルアルコールの酸化

○堀口元規，神谷秀博，岡田洋平（東農工大院工）

Oxidation of benzylic alcohol by paired electrolysis

Genki Horiguchi, Hidehiro Kamiya and Yohei Okada (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.)

１．目的

アノード酸化とカソード還元の双方を利用した両極反応による電解合成プロセスは，投入した電気エネルギーを最大限に活かすことができる魅力的な手法である。特に，アノードとカソードで同一の生成物を得ることができれば，理論上は 100%を超える電流効率を実現できる可能性がある [1]。本発表では，ベンジルアルコールの電解酸化によるベンズアルデヒド合成反応を，両極反応により試みた結果を報告する。

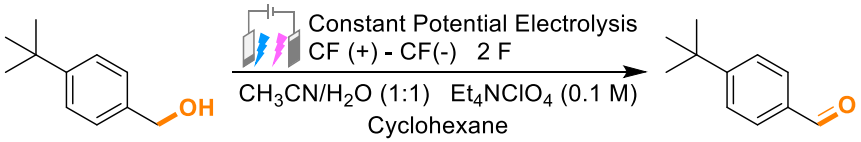
２．実験

アセトニトリルと水を体積比 1:1 で混合した溶媒 40 mL に支持塩として過塩素酸テトラエチルアンモニウム(Et_4NClO_4)を 0.1 M となるように溶解し，酸素またはアルゴンを 30 分流通させた。ベンジルアルコール 0.5 mmol を溶解させ，シクロヘキサン 20 mL を加えて 2 相系溶媒とした。下層のアセトニトリル・水混合溶媒中に電極を配置し，3 電極式にて定電位電解を行った。通電量は 2 F とした。アノードとカソードにはカーボンフェルト(2 cm^2)を，参照極には銀・塩化銀電極を用いた。

３．結果および考察

4-*tert*-ブチルベンジルアルコール **1** の酸化反応をモデル反応として，条件検討を実施した(Table 1)。酸素雰囲気下，ベンジルアルコールの酸化電流が観測される+1.8 V vs. Ag/AgCl にて定電位電解を行った結果，対応するベンズアルデヒド **2** を 71%の収率で得られた(Entry 1)が，アルゴン雰囲気下では 44%まで低下した(Entry 2)。本反応に対する酸素の積極的な関与が示唆された。また，ベンジルアルコールの酸化電流が観測されない+1.5 V vs. Ag/AgCl にて定電位電解を行った場合でもベンズアルデヒドを 59%の収率で得ることができ(Entry 3)，単純なベンジルアルコールのアノード酸化以外のパスの存在が示唆された。対極(カソード)における酸素還元が鍵になっていると仮説を立て，酸素還元電流が観測される-0.7 V vs. Ag/AgCl に設定して定電位電解を行った結果，ベンズアルデヒドを 84%と高収率で得ることに成功した(Entry 4)。アルゴン雰囲気で-0.7 V vs. Ag/AgCl に設定した場合は収率が 58%まで低下したことから(Entry 5)，適切なカソード電位設定に基づき酸素を還元することが重要と推測された。以上の結果より，酸素還元により生じた活性種が間接的にベンジルアルコールを酸化するパスの存在が推定された。すなわち，アノードにおける直接酸化とカソードにおける酸素を介した間接酸化の両極反応により，ベンジルアルコールの酸化が効率よく進行したと考えられる。

Table 1 電解合成によるベンジルアルコール酸化反応の条件検討



1 **2**

Entry	Conditions	Yield* (%)
1	+1.8 V, O_2	71
2	+1.8 V, Ar	44
3	+1.5 V, O_2	59
4	-0.7 V, O_2	84
5	-0.7 V, Ar	58

* NMR yield.

(1) (a) Li, W.; Nonaka, T. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2605. (b) Shen, Y.; Atobe, M.; Li, W.; Nonaka, T. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1041. (c) Strehl, J.; Abraham, M. L.; Hilt, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9996.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C06

フロー電解モジュールの設計および両極電解合成への応用

○矢田彩乃[1]，信田尚毅[1]，跡部真人[1]（横国大院理工[1]）

Design of electrochemical flow modules and application to paired electrolysis

Ayano Yata,[1] Naoki Shida,[1] and Mahito Atobe[1]
(Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University[1])

１．目的

微小な流路内で化学反応を行うフローマイクロリアクターは、非常に大きな比界面積を持ち、反応条件の精密な制御が行えるため、電解反応との相性が良い反応器である。そのため、最近では次世代型の合成技術として、フローマイクロリアクター中での電解合成の研究が活発に行われるようになってきた[1]。このような背景において、簡便であり、再現性と汎用性に富んだリアクターの設計は極めて重要な課題と言える。そこで本研究では、短時間で作製でき、実験者の技術力に依存しない再現性の高い一室型および二室型の組み立て式フロー電解モジュールの開発を行った。

２．実験

30 mm × 30 mm の両面研磨した平板電極を用いて、Fig. 1 のような一室型リアクターを組み立てた。作製したフロー電解モジュールの電気化学的評価をフェロセンメタノールの酸化反応をモデルに行った。

３．結果および考察

Fig. 2 に一室型フロー電解モジュールの電気化学的評価の結果を示した。今回開発したフロー電解モジュールは、電極間距離 40 μm 以上において、1.0 ~ 40 mL/h の非常に幅広い流速範囲においても、再現よく電解が行えることが分かった。また、一室型の場合、電流値は流速の 1/3 乗に比例することが知られており[2]、本リアクターにおいても電流値と流速の間に比例関係が成り立つことから（Fig.2 参照）、電気化学的にも優れたモジュールの開発に成功したといえる。続いて、隔膜 (Celgard 3501) を導入した二室型フロー電解モジュールについて、陽極室と陰極室が適切に分離できているかを UV 測定によって調べた。電極間距離 40 μm、流速 40 mL/h において、陽極生成物および陰極生成物をそれぞれ回収して測定を行ったところ、電位印加時および非印加時においても、作用極から対極への基質や生成物の漏れ出しがないことが確認できた。このことから、生成物が対極で再び反応を起こす系や、対極反応の影響の大きな系に対して非常に有効な二室型フロー電解モジュールの開発に成功したといえる。さらに、今回開発した二室型フロー電解モジュールを用いて芳香族アルデヒドの両極電解反応を行い、1 度の電解で陽極では対応するカルボン酸を、陰極ではアルコールを分離合成することに成功した。結果の詳細については、本発表において報告する予定である。

Fig. 1 Schematic of the undivided microreactor.

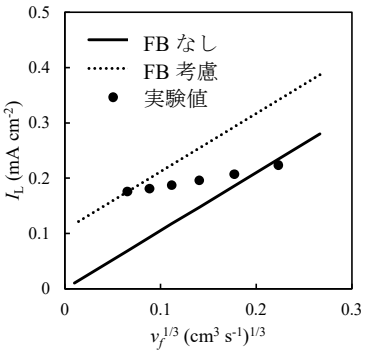


Fig. 2 Plot of the experimental limiting current vs. cube root of the volume flow rate. The bold line indicates the theoretical limiting current for the diffusion only case and the dashed line indicates the theoretical limiting current for diffusion with feedback (FB).

(1) M. Atobe et al., *Chem. Rev.*, **118**, 4541–4572 (2018).
(2) C.A. Paddon et al., *Electrochem. Commun.*, **4**, 825–831 (2002).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3/S9会場 | Ｓ３．有機電子移動化学が拓く新領域

セッション3（特別講演1）

座長:猪熊 泰英(北海道大学大学院工学研究院)

2021年9月8日(水) 11:30 〜 12:15 C会場(S3/S9) (E207)

主催：有機電子移動化学研究会Zoomはこちら

[1C07] 電気化学的な結合形成反応を鍵とするπ電子系分子の効率合成

○光藤 耕一[1]（1. 岡山大学）

11:30 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1C07

電気化学的な結合形成反応を鍵とするπ電子系分子の効率合成

○光藤耕一[1]（岡山大[1]）

Efficient Synthesis of π-Extended Molecules by Electrochemical Bond Formation Reactions

Koichi Mitsudo[1] (Okayama Univ.[1])

１．目的

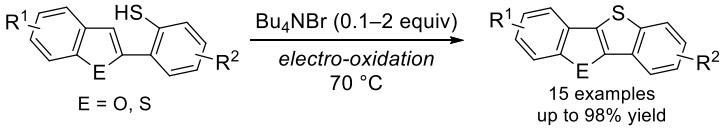
ヘテロ芳香環を含むπ電子系分子は、様々な機能を示す重要な分子群である。例えば、チオフェン環を有するπ電子系分子であるチエノアセンは有機発光素子 (OLED) や有機電界効果トランジスタ (OFET) などに応用される分子群として有用である。また、ジアリールホスホールオキシド (DPO) 骨格を含むπ電子系分子は、優れた安定性と発光特性を有するため、有機発光材料の基本骨格として注目されている。このように、π電子系分子は、導入するヘテロ原子とその骨格により物性が大きく変化するため、多様なヘテロ原子を導入した様々なπ電子系分子が合成され、その物性が研究されている。

そのような状況下、我々は、有機電解反応を用いてπ電子系分子を効率的に合成する手法の探索に取り組んできた。最近では特に、炭素―ヘテロ原子結合形成反応によるπ電子系分子の効率的合成に注力しているので、最近我々が開発した反応について紹介する。

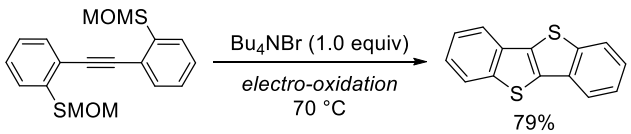
２．ハロゲンメディエータを用いた C–S 結合形成反応によるチエノアセン合成

π拡張チエノアセンの合成法は多数報告例があるものの、一般的に多段階を要する、高価な遷移金属を用いる必要がある、高温条件が必要、などといった制約があった。最近我々は、Bu_4NBr 存在下、ベンゼンチオール誘導体を電解酸化すると、脱水素型環化反応が速やかに進行し、チエノアセン誘導体を与えることを見出した (Scheme 1)[1]。本反応は遷移金属触媒を必要としないクリーンな反応系であり、電気化学的な C–S 結合形成反応によるチエノアセン合成の最初の例となる。また、SMOM 基を二つ有するジアリールアセチレンを出発物質として用いた連続的な縮環反応によるチエノチオフェンの合成にも成功している (Scheme 2)。

Scheme 1. Synthesis of Thienoacenes via Dehydrogenation Cyclization



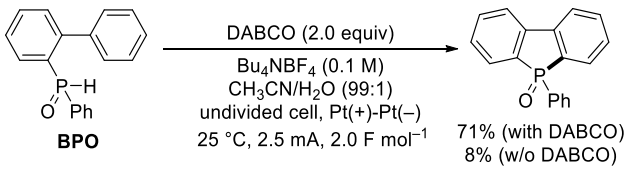
Scheme 2. Synthesis of Thienothiophenes via Double Cyclization



３．DABCO をプロモータに用いた C–P 結合形成反応によるジアリールホスホールオキシド (DPO) 合成

光機能材料として重要な骨格であるジアリールホスホールオキシド (DPO) を簡便に得る方法として、ビアリールホスフィンオキシド (BPO) を出発原料とする電気化学的な脱水素型環化反応を開発した (Scheme 3)[2]。本反応の進行には DABCO の添加が重要であり、DABCO を加えた最適条件下、多様な DPO 誘導体へのアクセスが可能となった。

Scheme 3. Electrochemical Synthesis of **DPO**



４．謝辞

今回紹介した研究は菅研究室で行なわれたものであり、菅教授のご指導と菅研究室の学生諸氏の不断の努力の賜である。菅教授並びに学生諸氏に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

References

(1) Mitsudo, K.; Matsuo, R.; Yonezawa, T.; Inoue, H.; Mandai, H.; Suga, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 7803–7807.
(2) Kurimoto, Y.; Yamashita, J.; Mitsudo, K.; Sato, E.; Suga, S. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3120–3124.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域

セッション4（一般講演3）

座長:長田 裕也(北海道大学化学反応創成研究拠点（WPI-ICReDD）)

2021年9月8日(水) 13:30 ～ 14:15 C会場(S3/S9) (E207)

主催：有機電子移動化学研究会Zoomはこちら

[1C08] Fabrication of gradient and patterned organic thin films by means of bipolar electrolytic micelle disruption method using redox-active surfactants

○周 亜倩[1]、信田 尚毅[2]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1] （1. 東京工業大学、2. 横浜国立大学）

13:30 ～ 13:45

[1C09] 電解酸化によるピラー[6]キノンの合成と還元挙動の解明

○廣畑 智紀[1]、信田 尚毅[2]、生越 友樹[3]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,4] （1. 東京工業大学、2. 横浜国立大学、3. 京都大学、4. JSTさきがけ）

13:45 ～ 14:00

[1C10] ヘキサフルオロベンゼンの電解還元重合によるペルフルオロポリフェニレンの合成

○三浦 優作[1]、富岡 慧太[1]、伊藤 亘[1]、田嶋 稔樹[1] （1. 芝浦工業大学大学院理工学研究科）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1C08

Fabrication of gradient and patterned organic thin films by means of bipolar electrolytic micelle disruption method using redox-active surfactants

○周 亜倩[1]，信田 尚毅[2]，冨田 育義[1]，稲木 信介[1]（東京工業大学[1]，横浜国立大学[2]）

Fabrication of gradient and patterned organic thin films by means of bipolar electrolytic micelle disruption method using redox-active surfactants

Yaqian Zhou,[1] Naoki Shida,[2] Ikuyoshi Tomita[1] and Shinsuke Inagi[1] (Tokyo Tech,[1] Yokohama National Univ.[2])

１．目的

The method for the preparation of organic thin films (TFs) is significant due to its attractive potential applications in various devices such as photovoltaic cells, transistors and sensors. However, the conventional preparation methods are expensive and time-consuming. Besides, it is difficult to control the shape and the thickness of the film. In this work, a facile and general bipolar electrolytic micelle disruption (BEMD) approach was firstly established to fabricate a variety of gradient and circular TFs[1], benefiting from the in situ generated controllable template on a bipolar electrode (BPE) under a bipolar electrochemical condition[2].

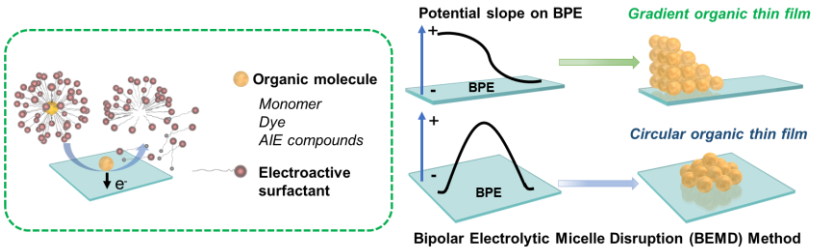


Fig. 1. A bipolar electrolytic micelle disruption (BEMD) system.

２．実験

The electrolytic solution was prepared by the addition of organic compound to an aqueous micellar solution containing electroactive surfactant of (11-ferrocenylundecyl)trimethylammonium bromide (FTMA) or α-(11-ferrocenylundecyl)-ω-hydroxypoly(oxyethylene), and lithium sulfate (Li_2SO_4). The suspension was sonicated for 2 h and then stirred continually for 5 days to attain a solubilization equilibrium. Undissolved compound was removed by centrifugation and the remaining solution was used as the electrolyte for FTMA system, while the supernatant was separated as the electrolyte for FPEG system[3]. The prepared electrolyte was used for bipolar electrolysis under different conditions.

３．結果および考察

A polymerizable monomer of *N*-vinylcarbazole (NVC) was solubilized in micelles composed of a cationic surfactant of FTMA, while copper phthalocyanine (CuPc) and aggregation-induced emission (AIE) compounds were dispersed in micelles constructed from a nonionic surfactant of FPEG. Here, a U-shaped bipolar electrolytic setup generated a sigmoidal potential distribution on the BPE, while a cylindrical bipolar electrolytic setup provided a site-selective potential feature on the BPE. When the micelles composed of electroactive surfactants moved to the BPE surface, the structure of micelles was disrupted selectively on the BPE surface with the oxidation of surfactants. In this process, various organic compounds incorporated into micelles were released on the localized area of the BPE, following the potential distribution. Finally, a variety of gradient and patterned organic thin films formed on the BPE surface. The gradient feature was characterized by UV‑Vis analysis, thickness measurement and surface morphology analysis. Besides, modulation of the voltage applied to the driving electrodes or electrolytic solution allowed control of the film thickness. Therefore, such a facile BEMD approach will open a long-term perspective with respect to organic film preparation.

(1) Y. Zhou, N. Shida, I. Tomita and S. Inagi. Angew. Chem. Int. Ed., **60,** 14620 (2021).
(2) N. Shida, Y. Zhou, S. Inagi, *Acc. Chem. Res.*, **52,** 2598 (2019).
(3) T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishii, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.*, **113,** 450 (1991).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C09

電解酸化によるピラー[6]キノンの合成と還元挙動の解明

○廣畑智紀[1]，信田尚毅[2]，生越友樹[3]，冨田育義[1]，稲木信介[1,4]
（東工大[1]，横浜国大[2]，京大[3]，JST さきがけ[4]）

Facile synthesis of pillar[6]quinone by electrochemical oxidation and investigation of its reduction behavior
Tomoki Hirohata,[1] Naoki Shida,[2] Tomoki Ogoshi,[3] Ikuyoshi Tomita,[1] and Shinsuke Inagi[1,4]
(Tokyo Institute of Technology,[1] Yokohama National Univ.,[2] Kyoto Univ.,[3] JST PRESTO.[4])

１．目的

Pillar[n]arene (n: ユニット数)は，パラ位でメチレン架橋された大環状化合物であり，側鎖の変換により様々な分子デザインを実現できるため，その合成法や機能性について盛んに研究されている[1]．また Pillar[n]arene の芳香環部位を電子不足なキノンユニットとした Pillar[n]quinone (P[Q]$_n$) は，ホストゲスト化学やレドックス活性材料への応用が期待されている化合物である．これまでにキノンユニットを 5 つ持つ P[Q]$_5$ の合成例は報告されているが[2]，より分子対称性の高い P[Q]$_6$ の合成例はなかった．当研究グループはこれまでに，電解法により 1,4-dihydroxypillar[6]arene (P[HQ]$_6$) を一部酸化し，電荷移動相互作用により分子を電極上に集積化することに成功している[3]．本研究では，より高い電位を印加することで P[Q]$_6$ の合成に成功した[4]．

２．実験

1 mM 1,4-dihydroxypillar[6]arene, 0.1 M 電解質を含むメタノール溶液を電解液，作用極に ITO 透明電極，対極に白金電極，参照電極として飽和カロメル電極を用いて 1.2 V と 0.9 V で定電位電解を行った．得られた構造体の組成は NMR 測定や MS 測定にて同定した．また，単結晶 X 線構造解析により，電極上に集積化した構造体の結晶構造を解析した．さらに，DMF 中における各種ボルタンメトリー測定により，還元挙動を調査した．

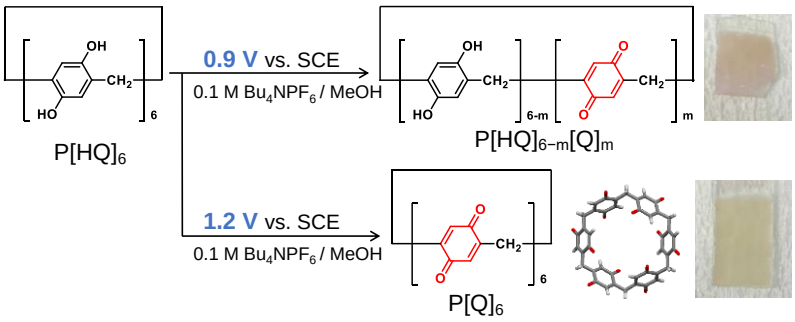


Figure 1. Electrochemical oxidation of P[HQ]$_6$ at 0.9 V and 1.2 V.

３．結果および考察

0.9 V (vs. SCE)で定電位電解した際は茶色の構造体が得られ，^{1}H NMR 測定と MS 測定により，一部が酸化されヒドロキノンとベンゾキノンが混在していることが判明した．一方で，1.2 V (vs. SCE)で定電位電解した際は黄色の構造体が得られ，各測定により構造体は P[Q]$_6$ のみで構成されていることがわかった(Figure 1)．単結晶 X 線構造解析より，P[Q]$_6$ 内のキノンユニットは環の主軸から約 35 度傾いた状態で並んでおり，酸化前の P[HQ]$_6$ とは異なっていた．矩形波ボルタンメトリー測定では，4 つの還元ピークを観測し，ノーマルパルスボルタンメトリー測定では，2 つの還元ピークを観測した．これらの結果から，P[Q]$_6$ の還元挙動は図のような機構であると示唆された(Figure 2)．

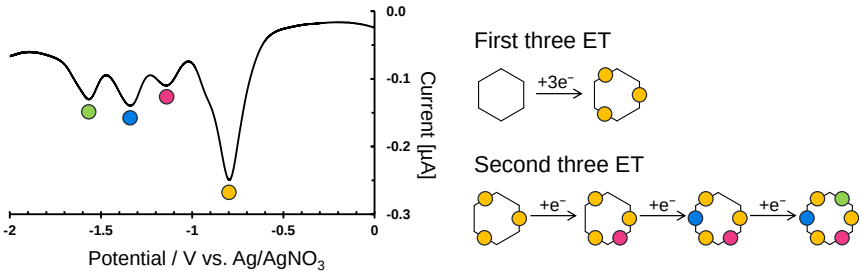


Figure 2. Square wave voltammogram and a schematic model for reduction of P[Q]$_6$.

(1) T. Ogoshi, T. Yamagishi, Y. Nakamoto, *Chem. Rev.*, **116**, 7937 (2016).
(2) D. Cao, Y. Kou, J. Liang, Z. Chen, L. Wang, H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 54 (2009).
(3) C. Tsuneishi, Y. Koizumi, R. Sueto, H. Nishiyama, K. Yasuhara, T. Yamagishi, T. Ogoshi, I. Tomita, S. Inagi, *Chem. Commun.*, **53**, 7454 (2017).
(4) T. Hirohata, N. Shida, H. Uekusa, N. Yasuda, H. Nishihara, T. Ogoshi, I. Tomita and S. Inagi, *Chem. Commun.*, **57**, 6360 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C10

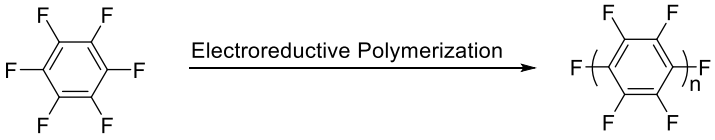
ヘキサフルオロベンゼンの電解還元重合によるペルフルオロポリフェニレンの合成

〇三浦優作，富岡慧太，伊藤亘，田嶋稔樹（芝浦工大院理工）

Synthesis of Perfluorinated Polyphenylene by Electroreductive Polymerization of Hexafluorobenzene
Yusaku Miura, Keita Tomioka, Wataru Ito, and Toshiki Tajima (Shibaura Institute of Technology)

１．目的

ポリフェニレンの水素がすべてフッ素に置換されたペルフルオロポリフェニレン（PFPP）は優れた電子移動特性を示すことから有用な n 型有機半導体として応用が期待されている。PFPP の合成法の 1 つとしてクロスカップリング反応を用いた合成が報告されているが、この方法は高温条件や多段階の反応工程を必要とする[1]。これに対し、我々はこれまでにヘキサフルオロベンゼン（HFB）をモノマーとする電解還元重合により、常温常圧下、1 段階の反応で電極上に PFPP を合成することに成功している（Scheme 1）。本研究では、更なる重合条件の検討を行うべく、HFB の電解重合において重合膜の性質に影響を与えうる溶媒と支持電解質について比較検討を行うことを目的とした。



Scheme 1. Electroreductive polymerization of hexafluorobenzene

２．実験

本実験では、モノマーとして HFB（0.1 M）を用いた。溶媒としてヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPA)および 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）を用い、 0.1 M Bu_4NBF_4 を支持電解質として含む溶液を電解液とした。電解セルには作用電極および対極として Pt 電極(1×1 cm^2)、参照極（$Ag|Ag^+$）を配した無隔膜円筒型セルを用いた。はじめに電位掃引重合を行うことにより、各溶媒における HFB の還元重合の進行を評価した。次に、作用極および対極として、Pt 電極（1×1 cm^2）を用いて定電位重合（1 C, -3.0 V vs. $Ag|Ag^+$） を行い、得られた重合膜の評価を走査型電子顕微鏡による表面観察、電子線マイクロアナライザによる元素分析により実施した。

３．結果および考察

まず、HFB の電解還元重合における溶媒の検討を行うために DMI および HMPA を用いて各溶媒における電位掃引重合を行った。その結果、いずれの溶媒においても-2.2 V vs $Ag|Ag^+$付近から HFB の還元電流が観測され、その後掃引回数の増加とともに生成した重合膜由来の酸化還元応答が観測された（Fig. 1）。さらに、各溶媒で得られた重合膜の表面観察を行ったところ、DMI、HMPA ともに比較的平滑な表面形態であることが明らかとなった。本発表では、その他の溶媒や支持電解質を用いた場合についても比較検討を行い、さらに重合膜の構造解析についても報告する予定である。

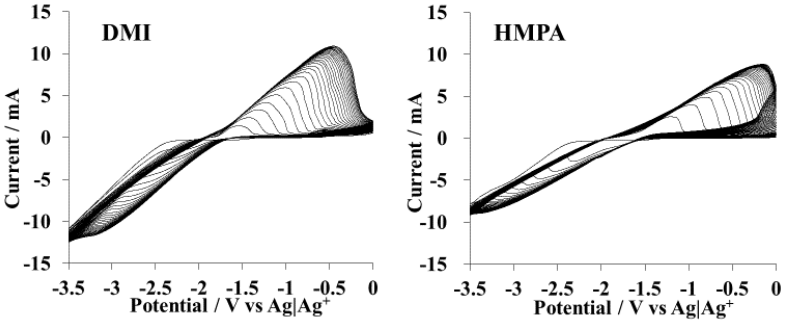


Fig. 1 Cyclic voltammograms of 0.1 M HFB in 0.1 M Bu_4NBF_4/DMI or HMPA, recorded at a Pt (1×1 cm^2) electrode. Scan rate was 100 mV s^{-1}.

(1) S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, S. Tokito, Y. Taga, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10240, (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域

セッション5（一般講演4）

座長:小門 憲太(北海道大学電子科学研究所)

2021年9月8日(水) 14:15 〜 15:00 C会場(S3/S9) (E207)

主催：有機電子移動化学研究会Zoomはこちら

[1C11] Luminol Electrochemiluminescence Imaging on Wireless Conducting Polymer Film Structures

○Villani Elena[1]、Zhang Yanyun[1]、信田 尚毅[2]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1]（1. 東京工業大学、2. 横国大院）

14:15 〜 14:30

[1C12] 流動電位を用いる芳香族モノマーの電解重合

○岩井 優[1]、信田 尚毅[2]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,3]（1. 東京工業大学、2. 横浜国立大学、3. JST さきがけ）

14:30 〜 14:45

[1C13] ペルフルオロビフェニルおよびナフタレンの電解還元重合

○岩﨑 和樹[1]、富岡 慧太[1]、田嶋 稔樹[1]（1. 芝浦工業大学大学院理工学研究科）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1C11

Luminol Electrochemiluminescence Imaging on Wireless Conducting Polymer Film Structures

Elena Villani[1], Yanyun Zhang[1], Naoki Shida[2], Ikuyoshi Tomita[1], and Shinsuke Inagi[1] ([1]Tokyo Institute of Technology and [2]Yokohama National University)

○Villani Elena[1], Zhang Yanyun[1], 信田尚毅[2], 冨田育義[1], 稲木信介[1]（[1]東工大, [2]横国大院）

1. Purpose

Conducting polymers (CPs) are a class of attractive materials that, thanks to their unique properties, structures made on-demand and new composition mixtures, finds a wide variety of applications, ranging from material science to chemistry, from energy to environmental remediation and electroanalysis.[1] In the present contribution, we report on the generation of electrochemiluminescence (ECL) from luminol and hydrogen peroxide (H_2O_2) system in alkaline aqueous solution on the surface of pure CP films, such as poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and polypyrrole (PPy). Such films can be electrochemically prepared by constant current electrolysis and then used as bipolar electrodes (BPEs) to drive the ECL reaction in a wireless mode with the aid of bipolar electrochemistry.[2,3]

2. Experimental method

PEDOT and PPy films with length of 1 cm were placed in the electrochemical cell in between a pair of driving electrodes and used as BPEs to trigger the ECL reaction in a wireless mode. The luminol ECL emission is sufficiently intense to be observed by a naked eye and a common digital camera can be employed to capture the blue ECL emission generated at the anodic pole of the CP film. ImageJ software can then be used for imaging analysis.

3. Results and Discussion

ECL imaging analysis revealed a gradient emission on both materials, with a broad light-emitting region on PPy and a narrow, edge-confined, ECL region on PEDOT. Imaging analysis also allowed the evaluation of the ECL behavior of both CPs as a function of the total applied voltage (E_{tot}) and conductivity. Furthermore, electric-field driven generation of molecular O_2 induces propulsion of PEDOT and PPy films and the movement can be followed by tracking the ECL emission of luminol. In our knowledge, such result represents the first example of light-emitting electrochemical swimmers based on free-standing films of intrinsically pure CP materials.[4]

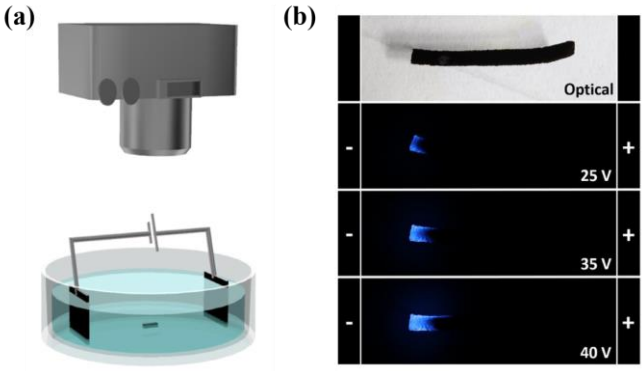


Figure 1: (a) Experimental set-up used for ECL imaging using a CP film as a BPE. (b) Photographs of ECL emission on a PPy film used as a BPE at different values of E_{tot}. (Top) optical image of a PPy film (1 cm in length) placed in the electrochemical cell. Measuring solution was composed of 5 mM luminol and 15 mM H_2O_2 in NaOH 0.1 M (pH 12). The polarity of the driving electrodes is symbolically represented by white plus and minus symbols.

(1) J. G. Ibanez, M. E. Rincón, S. Gutierrez-Granados, M. Chahma, O. A. Jaramillo-Quintero, and B. A. Frontana-Uribe, *Chem. Rev.* **118**, 4731 (2018).

(2) N. Shida, Y. Zhou, and S. Inagi, *Acc. Chem. Res.* **52**, 2598 (2019).

(3) S. E. Fosdick, K. N. Knust, K. Scida, and R. M. Crooks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 10438 (2013).

(4) E. Villani, N. Shida, and S. Inagi, *Electrochim. Acta* **389**, 138718 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C12

流動電位を用いる芳香族モノマーの電解重合

○岩井優[1]，信田尚毅[2]，冨田育義[1]，稲木信介[1,3]（東京工業大学[1]，横浜国立大学[2]，JST さきがけ[3]）

Electropolymerization of aromatic monomers using a streaming potential
Suguru Iwai,[1] Naoki Shida,[2] Ikuyoshi Tomita,[1] and Shinsuke Inagi[1,3] (Tokyo Tech[1], Yokohama Natl. Univ.[2], JST PRESTO[3])

1．目的

低電解質濃度の溶液中で外部電場により駆動するバイポーラ電極は、傾斜的な電位分布を持つなどの特徴から近年多くの注目を集めている[1]。また、バイポーラ電極を用いることにより、廃棄物となる電解質の使用量を削減できるため、低環境負荷な電解反応系として期待されている。実際に当研究室では、バイポーラ電極上での電解フッ素化を達成しており、従来と比較して電解質の使用量を 1/100 以下に削減することを達成している[2]。

管径の小さな流路に低電解質濃度の溶液を送液すると、流動電位と呼ばれる界面動電現象により流路の入口と出口の間に電位差が発生することが知られている。また流動電位の大きさは、流路の圧力損失に比例することが知られている[3]。

本研究では、この流動電位を用いてバイポーラ電極を駆動させることにより、溶液の流れを駆動力としたバイポーラ電解重合法の確立を目的とした(**Figure 1**)。

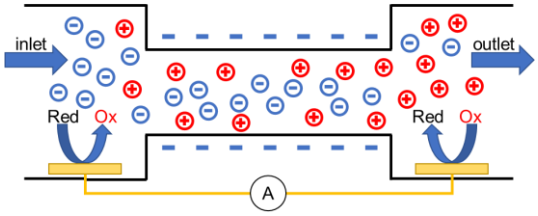


Figure 1. Schematic illustration of a bipolar flow cell using a streaming potential.

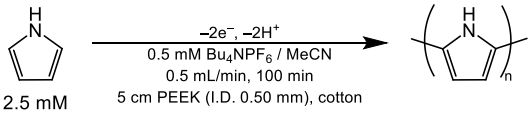
Table 1. Result of streaming potential (E_{str}).

Entry	Filling	Inner diameter (I.D.) [mm]	Concentration [mM]	Flow rate [mL/min]	ΔP [MPa]	E_{str} [mV]
1	-	0.25	0.5	1.0	0.0	2
2	Cotton	0.50	0.5	0.5	9.6	2241
3	Cotton	1.0	0.5	1.0	1.2	1054
4	Cotton	0.50	1.0	0.5	10.4	1967
5	Cotton	0.50	0.25	0.5	9.5	2310

2．実験

まず、電極間を電圧計で接続し流動電位の測定を行った。流路素材にはポリエーテルエーテルケトンを用い、Bu_4NPF_6/MeCN 溶液を 2 分間送液し測定を行った。

次に、電極間を電流計で接続し、種々の芳香族モノマー溶液を送液した。また、送液後の電極を作用極として 0.1 M Bu_4NPF_6/MeCN 溶液中にてサイクリックボルタンメトリー測定を行い、ポリマーの酸化還元挙動を調査した。



Scheme 1. Electropolymerization of pyrrole using a streaming potential.

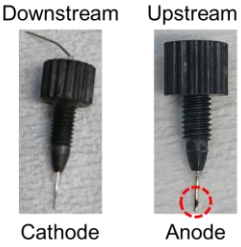


Figure 2. Photographs of the electrodes after pumping the electrolyte.

3．結果および考察

流動電位の測定の結果を **Table 1** に示す。流路に脱脂綿を詰めることで圧力損失(ΔP)が生まれ、流動電位を発生させることに成功した。また、流動電位の大きさは、流路の内径や電解質濃度に依存することが示された。

次に、ピロールを含む電解液を **Scheme 1** に示す条件で送液した。その結果、ピロールの電解重合に伴う電流が観測され、電解重合が進行したことが示唆された。実際に、**Figure 2** に示すように上流側の電極にポリピロールの析出が確認された一方で、下流側には析出物が見られなかった。また、上流側の電極を作用極としてサイクリックボルタンメトリー測定をしたところ、ピロールのドープ・脱ドープに伴う酸化還元挙動が観測され、析出物がポリピロールであることが示唆された。このことから、バイポーラ電極が流動電位により駆動され、上流側の電極がアノード、下流側の電極がカソードとしてピロールの電解重合が進行したと考えられる。発表では、他のモノマーや反応溶媒の検討などについても述べる。

1) N. Shida, Y. Zhou, S. Inagi, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52*, 2598–2608.
2) K. Miyamoto, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, *ChemElectroChem*, **2019**, *6*, 97–100.
3) I. Dumitrescu, R. K. Anand, S. E. Fosdick, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4687–4689.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C13

ペルフルオロビフェニルおよびナフタレンの電解還元重合

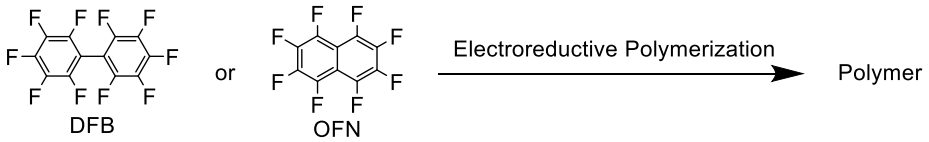
○岩﨑和樹，富岡慧太，田嶋稔樹（芝浦工大院理工）

Electroreductive Polymerization of Perfluorobiphenyl and Naphthalene
Kazuki Iwasaki, Keita Tomioka and Toshiki Tajima (Shibaura Institute of Technology)

１．目的

導電性高分子はコンデンサや帯電防止剤など幅広く利用されており、フレキシブルディスプレイや電子ペーパーなどへの応用が期待されている。導電性高分子の合成法の 1 つとして電解還元重合法が知られており、報告例の少ない n 型導電性高分子の合成法として期待されている [1]。

これに対し、我々はヘキサフルオロベンゼン（HFB）をモノマーとして電解還元重合を行うことで、一段階で n 型導電性高分子であるペルフルオロポリフェニレン（PFPP）を得ることに成功している [2]。そこで本研究では、同様の手法によりデカフルオロビフェニル（DFB）およびオクタフルオロナフタレン（OFN）をモノマーとして重合膜を合成し（Scheme 1）、その構造解析を行った。



Scheme 1. Electroreductive polymerization of DFB or OFN

２．実験

本実験では、モノマーとして DFB および OFN を用いた。電解セルには種々の作用電極、対極（Pt）、参照極（$Ag|Ag^+$）を配した無隔膜円筒型セルを用いた。溶媒としてヘキサメチルリン酸トリアミド（HMPA）、支持電解質として Bu_4NBF_4（0.1 M）を含むモノマー溶液を電解液とした。まず電位掃引重合を行うことで重合の進行を評価した。次に定電位重合を行い、得られた重合膜に対して走査型電子顕微鏡（SEM）による表面観察、電子線マイクロアナライザ（EPMA）による元素組成分析を行った。

３．結果および考察

電位掃引重合の結果、DFB および OFN はいずれも電解還元重合により重合膜が得られることが明らかとなった（Figs. 1a, b）。DFB の電解還元重合では透明な重合膜が得られ、HFB をモノマーとした場合と同様のほとんど架橋構造を有さない PFPP であることが示唆された。また、OFN の電解還元重合では茶褐色の重合膜が得られ、架橋構造を有していることが示唆された。さらに、OFN の重合膜は通電量の増加に伴い、より発達した架橋構造を有していることが示唆された。

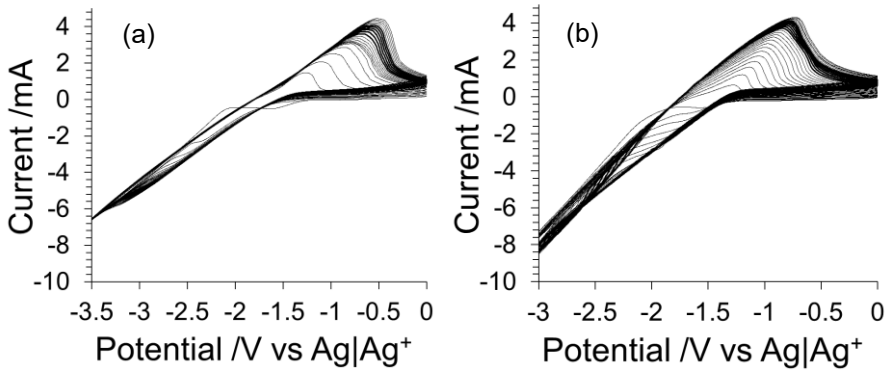


Fig. 1. Cyclic voltammograms of (a) 0.1 M DFB and (b) 0.1 M OFN in 0.1 M Bu_4NBF_4/HMPA, recorded at a Pd (1×1 cm^2) electrode. Scan rate was 100 mV s^{-1}.

(1)S. Tanaka, T. Iso, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **9**, 1071(1994).
(2)田嶋稔樹，伊藤亘，特開 2020-183517.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域

セッション6（一般講演5）

座長:稲木 信介(東京工業大学)

2021年9月8日(水) 15:15 〜 16:15 C会場(S3/S9) (E207)

主催：有機電子移動化学研究会Zoomはこちら

[1C14] 第三級アミン類への酸化的 CFユニット導入法の開発

〇鎌田 和哉[1]、木場 広智、西川 晶、栗山 正巳[1]、山本 耕介[1]、尾野村 治[1] （1. 長崎大院医歯薬）

15:15 〜 15:30

[1C15] レドックス応答型超分子二核コバルト錯体の合成と Henry反応への応用

有馬 怜奈[1]、久枝 良雄[1]、〇嶌越 恒[1] （1. 九州大学）

15:30 〜 15:45

[1C16] 種々の有機塩基を用いた新規 HF錯体の合成と電解フッ素化への応用

〇浅野 武蔵[1]、三田 海人[1]、青木 翼[1]、田嶋 稔樹[1] （1. 芝浦工業大学大学院理工学研究科）

15:45 〜 16:00

[1C17] 脱水と電解カルボキシル化による芳香族および脂肪族アミノ酸の連続フロー合成

〇内藤 有貴[1]、田中 健太[1]、信田 尚毅[1]、仙北 久典[2]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学大学院、2. 北海道大学大学院）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1C14

第三級アミン類への酸化的 CF_2ユニット導入法の開発

○鎌田 和哉、木場 広智、西川 晶、栗山 正巳、山本 耕介、尾野村 治（長崎大）

Development of an oxidative method for CF_2 unit introduction into tertiary amines

Kazuya Kamata, Hirotoshi Kiba, Akira Nishikawa, Masami Kuriyama,
Kosuke Yamamoto, Osamu Onomura (Nagasaki Univ.)

１．目的

テトラヒドロイソキノリン(THIQ)骨格は生物活性物質によくみられる重要な構造の 1 つである [1]。また、フッ素原子の生物活性物質への導入は、脂溶性の増大や代謝安定性の向上などの効果があり、製薬、化学、および農薬産業界から注目を集めている [2]。その中でも官能基化された CF_2 ユニットは重要な生物学的等価体として、生物活性物質の開発に用いられている [3]。

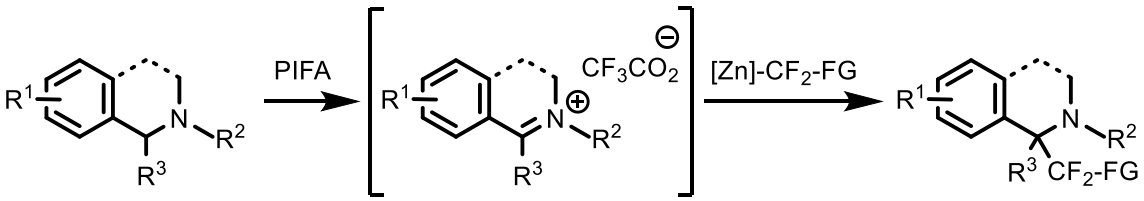
このような背景の下、THIQ 誘導体の 1 位にジフルオロアミドを導入する手法が報告されているが、基質一般性および反応効率に改善の余地が残されている [4]。そこで我々は、Reformatsky 反応剤を用いた含フッ素アミン合成法の開発に着手した。

２．実験

THF 中において $BrCF_2CO_2Et$ と亜鉛粉末を室温にて攪拌することで調製した Reformatsky 反応剤に対して、別途 AcOEt 中にてアミン類と PIFA($PhI(OCOCF_3)_2$)より調製したイミニウム中間体を加えて攪拌した。また、CH_2Cl_2 中において $BrCF_2CO_2Et$ と Et_2Zn および $Ni(acac)_2$ を 0 ℃にて撹拌することにより調製した Reformatsky-Honda 型反応剤の検討も行った。

３．結果および考察

亜鉛粉末および Et_2Zn のいずれを用いた場合においても電子求引性基、電子供与性基および立体障害を有する THIQ 誘導体やこれまでに例のない非環状アミン類に対して CF_2CO_2Et ユニットを高収率で導入することに成功した。また、その他のエステル型や第二級および第三級アミド型の求核剤に関してもいずれの調製法においても高収率で目的の化合物を合成することが出来たが、チオエステルや第一級アミドなどの求核剤においては調製法により収率が大きく異なることが分かった。さらに、窒素上のベンジル基や電子豊富なナフチル基は、効率的に脱保護することに成功した。



(FG: CO_2R, CONR, COSR)

(1) Zheng, Q,-H.; Meng, W.; Jiang, G,-J.; Yu, Z,-X. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5928-5931.
(2) Wang, J.; Sanchez-Rosello, M.; Aceña, J.; Pozo, C.; Sorochinsky, A. E.; Fustero, S.; Soloshonok, V. A.; Liu, H. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2432-2506.
(3) Belhomme, M, C.; Besset, T.; Poisson, T.; Pannecoucke, X. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12836-12865.
(4) Chen, Q.; Zhou, J.; Wang, Y.; Wang, C.; Liu, X.; Xu, Z.; Lin, L.; Wang, R. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4212-4215.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C15

レドックス応答型超分子二核コバルト錯体の合成と Henry 反応への応用

有馬　怜那[1]，久枝　良雄[1]，○嶌越　恒[1]（九大院工[1]）

Synthesis of Redox Responsible Supramolecular Dicobalt Complex and its Application to Henry Reaction

Rena Arima,[1] Yoshio Hisaeda,[1] and Hisashi Shimakoshi[1] (Kyushu Univ.[1])

１．目的

近年，外部刺激に応答する触媒システムが開発されている. 我々は超分子金属錯体に注目し，軸配位子としてピペリジンが結合した二核Co(Ⅲ)シッフ塩基型錯体を合成し，Henry反応における外部電位応答性超分子型触媒システムの開発を目指した(**Fig. 1**). ここではコバルト錯体の価数変化に伴う幾何構造変化に着目し，六配位八面体構造が有利なCo(Ⅲ)状態と四配位平面構造が有利なCo(Ⅱ)状態の変化を利用し，ピペリジン塩基とCo(Ⅱ)錯体の触媒作用によりHenry 反応が触媒されることを踏まえ, 外部レドックスに応答して触媒活性がオン/オフ変化する超分子型触媒システムの開発を行った（**Fig. 1**）.

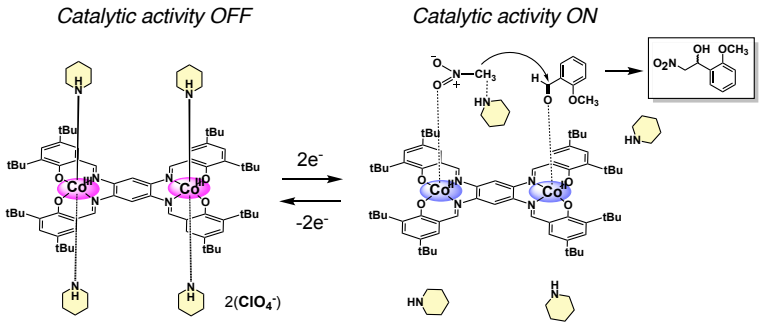


Fig. 1. Supramolecular catalytic system responsible to external potential.

２．実験

既報 [1]に従いシッフ塩基型二核化配位子を合成し，酢酸コバルト，ピペリジン，及び過塩素酸ナトリウムを加え, 新規ピペリジン配位型二核 Co(Ⅲ)錯体を合成した. ^{1}HNMR, HR-ESI-MS, UV-Vis, 及び X 線構造解析で同定し, CV, 電解 UV-Vis で酸化還元特性を検討した. 本錯体を触媒として用い, DMF 溶媒中，定電位下で 2-メトキシベンズアルデヒドとニトロメタンとの Henry 反応を行った. 生成物は HPLC により分析し定量した.

３．結果および考察

新規ピペリジン配位型二核Co(Ⅲ)錯体を収率62%で合成に成功した. 本錯体は，DMF中においてCo(Ⅱ)Co(Ⅱ)/Co(Ⅲ)Co(Ⅲ)に対応する還元及び酸化波が，それぞれ-0.6 V及び+0.2 V *vs*. Ag/AgClに観測された. これは，還元側では錯体に配位したピペリジンの電子ドナー性のために還元電位が卑側に大きくシフトし，Co(Ⅱ)Co(Ⅱ)ではピペリジンが解離し四配位状態となり，酸化側ではこの四配位のCo(Ⅱ)錯体種から＋0.2 VでCo(Ⅲ)に酸化され，その後ピペリジンが配位し六配位となるのに対応している. 本錯体を用いて, 定電位下でHenry反応を行うと, -0.75 V印加時には反応が進行し, +0.4 V印加時には反応が停止した. これにより外部電位に応答した錯体の超分子構造変化により, 触媒反応がON/OFF制御可能であることを確認した.

4.　参考文献

(1) H. Shimakoshi, K. Shibata, Y. Hisaeda, *Inorg. Chem*. 48, 1045 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C16

種々の有機塩基を用いた新規 HF 錯体の合成と電解フッ素化への応用

○浅野武蔵，三田海人，青木翼，田嶋稔樹（芝浦工大院理工）

Synthesis of HF Complexes Using Various Organic Bases and Their Application to Anodic Fluorination

Musashi Asano, Kaito Santa, Tsubasa Aoki, and Toshiki Tajima (Shibaura Institute of Technology)

１．目的

有機フッ素化合物は医薬品や農薬、機能性材料などに幅広く利用されているが、天然にはほとんど存在しないため、その新たな合成法ならびにフッ素化剤の開発は重要な研究課題である。これらの合成で利用される一般的なフッ素化剤として HF が挙げられるが、低沸点かつ毒性や腐食性を有するため、その取扱いは非常に困難である。これに対し我々は、最も安全かつ安価なフッ素源の一つとして知られている KF と固体酸のカチオン交換反応により HF を定量的に生成し、種々の有機塩基を添加することにより対応する HF 錯体を選択的に合成することに成功した[1-3]。一方、電解フッ素化において HF 錯体は支持塩兼フッ素化剤として様々な反応に応用されている。そこで本研究では、種々の有機塩基を用いて HF 錯体を合成し、トリフェニルメタン（**1**）の電解フッ素化に応用することでこれらのフッ化物イオンの求核性を評価することを目的とした。

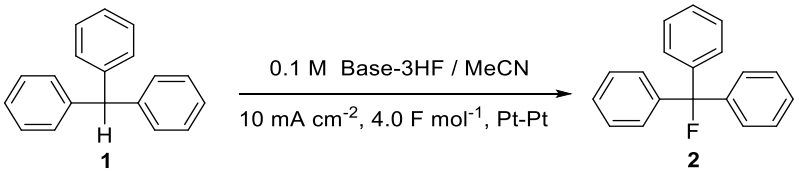
２．実験

合成した種々の有機塩基-3HF 錯体（0.1 M）を用いて MeCN（10 mL）中で、**1**（0.5 mmol）の電解フッ素化を行った。反応は PFA 製の一室型セル中で陽極、陰極ともに Pt 電極（2×2 cm^2）を用いて定電流電解（10 mA cm^{-2}）にて行った。

３．結果および考察

KF と固体酸のカチオン交換反応により生成した有機塩基-3HF 錯体を **1** の電解フッ素化に応用したところ、何れの場合も良好な収率で対応するフッ素化体 **2** が得られた（Table 1）。また、これらの HF 錯体の中でも特に塩基性度の高い TBD を添加した場合に最も良好な収率で **2** が得られた（Entry 2）。これは、HF に添加した塩基の塩基性度が高いほど HF のプロトンが強く引き付けられ、より裸のフッ化物イオンが生成することで求核性が向上したものと考えられる。一方、TBD の窒素上にメチル基が置換された MeTBD を用いたところ、TBD と同程度の塩基性度を有するにも関わらず、収率には大きな違いが見られた（Entry 3）。このことから、フッ化物イオンの求核性の違いは、HF に作用させる塩基の塩基性度のみならず、その構造の違いにも影響を受けることが示唆された。

Table 1. Anodic Fluorination of **1** Using Base-3HF Complexes



1 **2**

Entry	Base	pK_a (in MeCN)[4]	Yield of **2** (%)[a]
1	Hex_2NH	-	76
2	TBD	26.03	88
3	MeTBD	25.49	70

[a] ^{19}F NMR yield using monofluorobenzene as an internal standard.

(1)田嶋稔樹，*化学工業* **69**, 48 (2018).
(2)田嶋稔樹，山田真秀，特開 2018-108925.
(3)田嶋稔樹，特願 2020-191449.
(4) I. Kaljurand, A.Kütt, L. Sooväli, V. Mäemets, I. Leito, and I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **70**, 1019 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C17

脱水と電解カルボキシル化による芳香族および脂肪族アミノ酸の連続フロー合成

○内藤有貴[1]，田中健太[1]，信田尚毅[1]，仙北久典[2]，跡部真人[1]（横国大[1]，北大[2]）

Continuous Flow Synthesis of Aromatic and Aliphatic Amino Acids by Dehydration and Electrochemical Carboxylation
Yuki Naito,[1] Kenta TanakaD,[1] Naoki Shida,[1] Hisanori Senboku,[2] and Mahito Atobe,[1] (Yokohama Univ.,[1] Hokkaido Univ.[2])

１．目的

α-アミノ酸は食品や医薬品等に幅広く利用される有用な化合物である．ストレッカー法に代表される従来の合成方法では毒性の高いシアン化物や化学量論量の有機金属試薬が利用されており，環境負荷が大きいものであった．これに対して，近年では無毒で安価な CO_2 を炭素源に用いた電解カルボキシル化法による合成方法も報告されている．しかしこの方法では，中間体の安定化のために犠牲陽極の使用が不可欠となる．そのため，電極自身の劣化や，煩雑な後処理といった問題が生じる．そこで本研究では，厳密な滞在時間の制御が可能な電解フローマイクロリアクターを用いてこの課題を解決する電解カルボキシル化反応を構築した．また，一般的に脂肪族アルデヒド由来のイミンは加水分解を受けやすく安定に単離が困難とされていることから，本研究ではアルデヒドとアミンの脱水反応により，系中でイミンを発生させた後，更に 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反応を行う連続反応を構築した．これにより，芳香族イミンだけでなく単離が困難な脂肪族イミンを経由するα-アミノ酸合成も試みた．

２．実験

Inlet 1 からアルデヒドとアミンを送液し，脱水カラム流通後に，Inlet 2 から送液される CO_2 飽和 THF 溶液と T 字型マイクロミキサーにて混合し合流させた．合流後の混合溶液は，即座に電解フローマイクロリアクター中に導入され，定電流電解を実施した．最後に流出液を 1 M の塩酸溶液でプロトン化することにより，α-アミノ酸を得た(Figure 1).

３．結果および考察

連続フロー合成プロセスにより芳香族アルデヒド及び脂肪族アルデヒド由来の種々のアミノ酸合成を実施した．電子供与性の置換基を有する場合にはラジカルアニオンの CO_2 への求核性が向上するため，高収率で目的生成物が得られた(Entries 2,3)のに対して，電子吸引性置換基を有する場合には反応性の低下により収率も低下する傾向がみられた(Entries 4,5)．更に，脂肪族アルデヒドを用いて単離が困難とされている脂肪族イミンを経由する連続フロー合成を実施した結果，比較的良好な収率で目的生成物を得ることに成功した(Entries 6,7)．以上より，幅広い基質汎用性が示された．なお，Entries 6, 7 に示す脂肪族アルデヒド由来のアミノ酸はイミンを経由して合成された先例のないものであるため，本研究の脱水と電解カルボキシル化の 2 段階連続フロー合成プロセスの強みが活かされた反応プロセスであると結論付けられる[1].

(1) Naito, Y.; Nakamura, Y.; Shida, N.; Senboku, H.; Tanaka, K.; Atobe, M. *J. Org. Chem.* in press (DOI: 10.1021/acs.joc.1c00821).

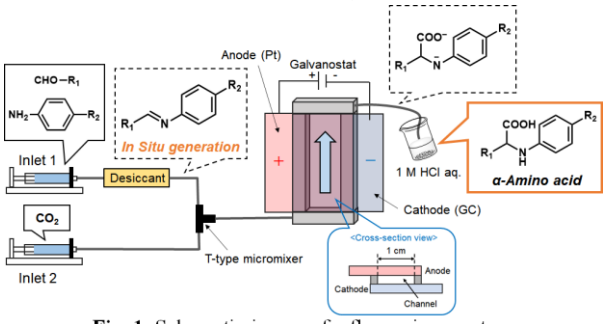
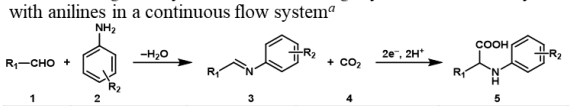
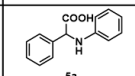
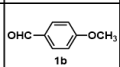
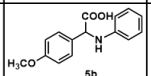
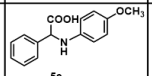
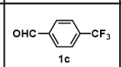
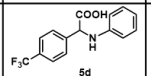
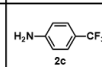
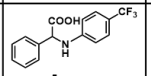
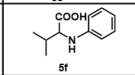
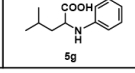


Fig. 1. Schematic image of a flow microreactor.

Table 1. Integrated synthetic reaction using aryl-substituted aldehydes with anilines in a continuous flow system[a]



Entry	Aldehyde **1**	Amine **2**	α-Amino acid **5**	Yield of α-amino acid **5**[b](%)
1				81
2				89
3				65
4				43
5				0
6				73
7				41

[a] Experimental conditions: cathode, glassy carbon plate; anode, Pt plate; charge passed, 4 F mol^{-1}; current density, 12.7 mA cm^{-2}; electrode distance, 20 μm; desiccant, MS4A, 11 g. Inlet 1: solvent, THF; substrate, 0.12 M aldehyde (**1**) and 0.144 M aniline (**2**); supporting electrolyte, 0.14 M Hex_4NClO_4; flow rate, 3.3 mL h^{-1}. Inlet 2: solution, THF saturated with CO_2; supporting electrolyte, 0.14 M Hex_4NClO_4; flow rate, 7.5 mL h^{-1}. [b] Determined by HPLC.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3/S9会場 | Ｓ３．有機電子移動化学が拓く新領域

セッション7（特別講演2）

座長:嶌越 恒(九州大学)

2021年9月8日(水) 16:15 〜 17:00 C会場(S3/S9) (E207)

主催：有機電子移動化学研究会Zoomはこちら

[1C18] 界面における多電子移動反応と電極触媒作用の再考察

〇大谷 文章[1]（1. 北海道大学）

16:15 〜　17:00

©公益社団法人 電気化学会

1C18

界面における多電子移動反応と電極触媒作用の再考察

大谷文章（北海道大学）

Revisiting Multielectron Transfer through Interfaces and Electrocatalysis

Bunsho Ohtani (Hokkaido Univ.)

1. 多電子移動反応の熱力学と速度論

電極反応や光触媒反応，光電気化学反応は界面における電子移動反応が基本である．いずれの場合でも，電荷移動が1電子移動過程であることは「まれ」で，2電子あるいは4電子移動過程をかんがえることがほとんどである．これは，1電子移動だと生成物がラジカルとなり不安定だからである．熱力学的には，溶液（電解質）中の反応基質がもつギブズ自由エネルギーを電位に換算した標準電極電位（standard electrode potential＝SEP）と電極電位を比較することによって電子移動の方向を予測できる（ことになっている）．光触媒反応のように，電位を制御できない場合でも，励起電子と正孔の界面電子移動反応について，伝導帯下端と価電子帯上端の電位（推定値）を反応基質のSEPを比較することによって，（ひとつの光触媒中に2つの電位を想定することを容認すれば）反応の進行の有無を予測できることになっている．しかし，酸素の還元や，水の酸化過程をかんがえても容易に理解できるように，想定する生成物がかわればSEPも変化するから，SEPをもちいる議論は「あとづけ」ともいえる．さらに，電子移動の速度を議論するのにSEPが役にたたないことは，たとえば，おなじ結晶型の光触媒でも活性が大きく異なる例があることをみればあきらかである．

2. 光触媒反応における界面電子移動のとらえ方

光触媒反応の研究の起源がどこなのかは不明だが，すくなくとも，光照射された電極上で進行する光電気化学反応が見いだされるよりも前に，光触媒上で酸化還元反応が進行することは知られていた［1］．ただ，1970年代以前には，光触媒反応についての速度論はほとんど議論されることはなかった．きちんとした議論が報告されたのは，（意外にも触媒化学の分野でなく）光化学の分野の研究者によるもので，光触媒反応を均一系の光化学反応のアナロジーとしてとらえて，量子効率を議論するものである［1］．つまり，光触媒という粒子をひとつの「分子」と考えることによって，反応速度（量子効率）をもとめていくことになる．形式的には，（SEPによる議論にはふくまれない）励起電子ー正孔の再結合をとりいれることできるが，もともとの均一系光化学の議論では，1電子移動しか想定できないが，実際の光触媒反応で進行する多電子移動反応，たとえば水からの酸素生成のように多電子反応にも適用できる．この光触媒上での多電子移動反応については，水素生成（2電子）や酸素生成（4電子）を促進する「助触媒（co-catalyst)」がつかわれるが，量子効率の議論には活性化エネルギーの概念はふくまれていないから，速度論的に解釈するのは容易ではない．

3. ディジタル値としての移動電子数

SEPの式には移動電子数（通常は「n」）がふくまれる．たとえば，水ー酸素系のSEPでは，標準状態として水と酸素の活量（activity）が1であることは認識されるが，「電子」の活量も1であると仮定する．反応機構として1電子ずつ移動しているとしても，SEPでは4つの電子が同時に界面を正逆両方向に移動する「平衡」を想定しなければならないが，光触媒中にこの4つの電子が存在しうるのかが議論されることはなかった．さらに，たとえば，光触媒中の正孔のエネルギー（価電子帯上端）や電極電位が十分に正側のときに，SEPからいえば1，2および4電子移動のいずれも可能であるが，なにがそれをきめているのかはまったく不明である．速度論は基本的にはアナログ値によるが，電子数がディジタル値であることがキーなのかもしれない．

4. 光触媒反応による酸素ー水系反応の強度依存性解析

紫外LEDをもちいて，電子受容体存在下，酸化チタンによる酸素生成反応の光強度依存性（light-intensity dependence＝LID）を詳細に検討したところ，微粒子の光触媒をもちいる場合に，比較的低強度では二次，高強度では一次のLIDがえられた．これを説明できる速度論モデルでは，1つの粒子に蓄積する正孔数を考慮し，2個の正孔が蓄積すると過酸化水素が生成（その後さらに酸化されて酸素が生成）するという2電子過程がふくまれる［2］．一方，酸素存在下における，酸化タングステンによる酢酸の酸化反応では，低強度では一次，高強度では0.5次のLIDがえられた．この場合も，1つの粒子中に2つの電子が蓄積したときにはじめて酸素が還元される（酸素によるラジカル連鎖過程をふくむ）モデルによって説明できる．興味ふかいことは，きわめて高い強度の場合に二次の依存性が出現することである．これらの結果をもとに，ディジタル値である移動電子数をふくみ，1つの粒子中の電荷に着目した速度論的モデルを提案するとともに，いわゆる電極触媒について議論する．

文献

（1） B. Ohtani, *Electrochemistry*, **82**, 414 (2014).
（2） S. Takeuchi, M. Takashima, M. Takase, and B. Ohtani, *Chem. Lett.*, **47**, 373 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3/S9会場 | Ｓ３．有機電子移動化学が拓く新領域

【有機電子移動化学が拓く新領域】

セッション8（特別講演3/一般講演6）

座長:西田 純一(兵庫県立大学)

2021年9月9日(木) 09:45 〜 10:30 C会場(S3/S9) (E207)

主催：有機電子移動化学研究会Zoomはこちら

[2C01] π拡張構造を有する超原子価ヨウ素化合物の電解合成と反応性の検討

○吉永 昌平[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学大学院）

09:45 〜 10:00

[2C02] 光／熱／電気化学的刺激による分子構造制御と物性変調

○石垣 侑祐[1] （1. 北海道大学）

10:00 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2C01

π拡張構造を有する超原子価ヨウ素化合物の電解合成と反応性の検討

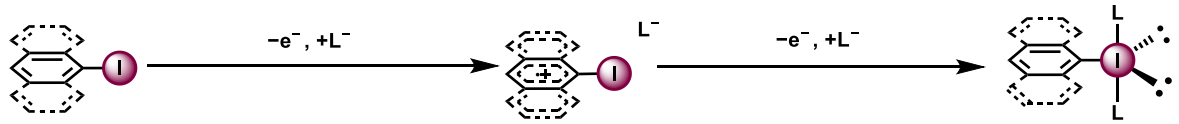
○吉永昌平[1]，信田尚毅[1]，跡部真人[1]（横浜国立大学大学院[1]）

Electrosynthesis and reactivity study of hypervalent iodines with extended π-system

Shohei Yoshinaga,[1] Naoki Shida,[1] Mahito Atobe[1] (Yokohama National Univ.[1])

1．目的

超原子価ヨウ素は酸化剤として広く利用される高付加価値な化合物群である。一般に超原子価ヨウ素の合成には化学量論量の酸化剤が必要とされ、安全性や環境負荷における課題が潜在する。[1] 一方、ヨードアレーンの電解酸化により 3 価の価数を有する超原子価ヨウ素を調製することができれば、2 電子酸化過程を電極電子移動のみで完結することができ、極めて廃棄物の少ない反応系を実現できる。しかしながら、ヨードベンゼンのような単環のヨードアレーンは一般に酸化電位が高く、反応基質との共存下では選択的な電解酸化が困難である。また、1 電子酸化により生成するラジカルカチオンが不安定であることも、2 電子酸化による超原子価状態を生成しにくいことに寄与していると考えられる。そこで本研究ではπ拡張によるヨードアレーンの酸化状態の安定化と、それに基づく超原子価ヨウ素化合物の選択的な電解合成、触媒的利用を目的とした（Scheme 1）。



Scheme 1. Electrochemical synthesis of hypervalent iodine using π-extended iodoarene.

2．実験

基質にπ拡張ヨードアレーンを、電解液に 0.1 M Bu_4NX/CH_2Cl_2 (X = $B(C_6F_5)_4^-$, TfO^-)を、作用極に白金ディスク電極を、対極に白金プレートを、参照電極に $Ag/AgNO_3$ をそれぞれ用いサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行った。適切な条件下でバルクスケールでの電解を行い、超原子価状態の化合物の合成及び反応性を検討した。

3．結果および考察

π拡張ヨードアレーンとして、9-ヨードアントラセン(**1**)を用いた CV 測定の結果を Figure 1 に示す。期待された通り、1 の酸化電流はヨードベンゼンよりも卑側の 1.1 V 付近より観測され、π電子系の拡張によりヨードアレーンが酸化されやすくなることが明らかとなった。また、$B(C_6F_5)_4^-$のような配位性の低いアニオンを電解質に用いた場合では、可逆な 1 電子酸化還過程が観測され、π拡張によるラジカルカチオン状態の安定化が示唆された。さらに、配位性の TfO^-が存在下では酸化電流の増加と還元電流の消失が観測され、2 電子酸化による超原子価ヨウ素化合物の生成が示唆された。

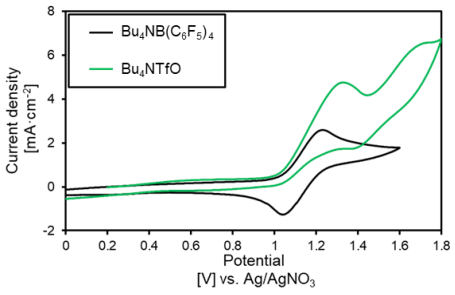


Figure 1. CVs of **1** recorded in 0.1 M Bu_4NX/CH_2Cl_2 at a scan rate of 100 mV/s (X = $B(C_6F_5)_4^-$, TfO^-).

続いて TfO^-存在下でバルク電解を行った。その結果、9-ヨードアントラセンの超原子価状態の化合物は 10 位での求核攻撃を受けやすく、他の基質との選択的な反応が困難であることが明らかとなった。この結果から超原子価状態の化合物を安定化するためには 10 位を保護する必要性が示唆された。

発表では、10 位を保護したヨードアントラセンの合成と詳細な電気化学測定に関する議論、さらにバルク電解による超原子価ヨウ素の発生とその触媒的な利用についても併せて報告する。

(1) A. Yoshimura, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 3328–3435.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C02

光／熱／電気化学的刺激による分子構造制御と物性変調

○石垣侑祐（北大院理）

Photo-, Thermo-, and Electrochemical Control of Structural and Physical Properties Based on Strained Molecules

Yusuke Ishigaki (Hokkaido Univ.)

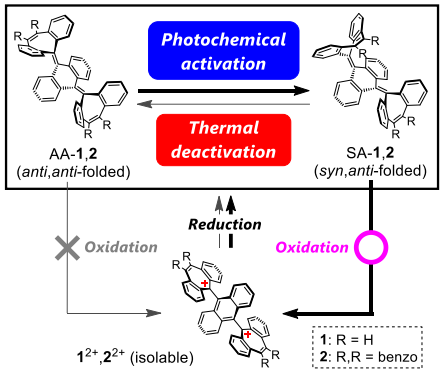
１．目的

化学結合は物質を構成する基礎的概念の一つであり，有機分子の根幹を成す共有結合に着目すると，結合長や結合角はほぼ決まった値をとる。例えば，通常の C=C 二重結合は平面構造をとるが，嵩高い置換基を複数導入した超混雑エチレン（OCE）類では，*syn*/*anti*-folded 型，あるいは twisted 型構造が発現し得る。そのような高度に歪んだ化合物では，非標準的な分子構造に特有の物性を示し，その物性が外部刺激によって可逆に変化する場合がある。本研究では，これらの高歪化合物に対してレドックス活性を付与することで，多配置／多配座 OCE に基づく新たな機能の創出を目的とした。

２．実験結果及び考察

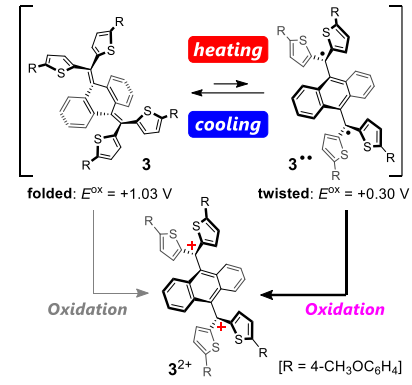
複数の立体配置が安定に存在し得る分子として，七員環構造を有する OCE 誘導体 **1** 及び **2** を設計・合成した。その結果，二種類の異性体 *anti*,*anti* (AA)体及び *syn*,*anti* (SA)体をそれぞれ単離し，異性体間で光／熱によって一方的かつ定量的に相互変換可能なことを見出した。ここで，酸化還元電位を詳しく調査すると，SA 体が AA 体より酸化されやすいことが明らかとなり，その電位差を利用して SA 体のみの選択的酸化を実現した（スキーム 1）。立体異性体間の選択的酸化に成功した例はなく，定量的な光／熱異性化を組み合わせることで酸化特性の完全なオン／オフスイッチングを初めて達成した[1]。

Scheme 1.



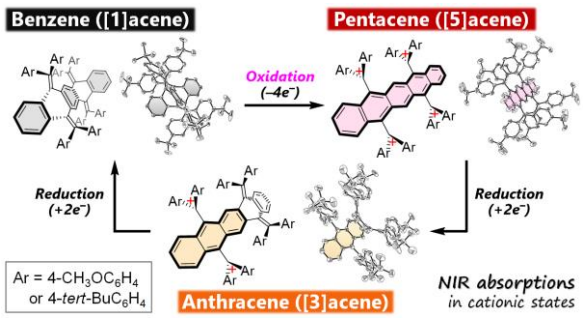
OCE 類の多くは，安定構造として folded 構造をとるが，適切な分子設計により twisted 型構造の発現とその制御が可能と考え，チエニル基を有する誘導体 **3** を設計した。検討の結果，メトキシフェニル体において，低温溶液中で folded 型構造をとる一方，室温以上で twisted 型ジラジカルの寄与が現れることを見出した（スキーム 2）。これにより，溶液を加熱／冷却することで閉殻／開殻構造の制御が可能となり，分子構造変化に起因する酸化特性の制御を実現した[2]。

Scheme 2.



これまでに，上述の化合物を含むアントラキノジメタン誘導体について研究を進め，その酸化によりジカチオン種を複数単離してきた[3]。ここで，二電子酸化に際し中央にアントラセン骨格が形成する点に注目し，拡張アセンの一挙構築を目指してビスキノジメタン誘導体 **4** を新たに設計した。実際に，酸化は一波四電子過程で進行し，ペンタセン骨格を有するテトラカチオン $\mathbf{4}^{4+}$を単離できた。一方，還元は段階的に進行し，アントラセン骨格を有するジカチオン $\mathbf{4}^{2+}$を経由して中性体が再生することを見出した。これにより，酸化還元によるアセン構造の精密制御を実現した[4]。

Scheme 3.



以上のように，レドックス活性な OCE 類に着目して研究を進め，その分子構造を外部刺激により制御することで従来にない応答系を複数構築した[5]。

[1] Y. Ishigaki,* *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18293–18300.
[2] Y. Ishigaki,* *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6581–6584.
[3] Y. Ishigaki,* *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 1211–1217.
[4] Y. Ishigaki,* *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3306–3311.
[5] Y. Ishigaki,* *et al.*, *Chem. Commun.* **2021**, in press. [DOI: 10.1039/D1CC02260A].

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3/S9会場 | S 3．有機電子移動化学が拓く新領域

セッション9（特別講演4/一般講演7）

座長:田嶋 稔樹(芝浦工業大学)

2021年9月9日(木) 10:45 ～ 11:45 C会場(S3/S9) (E207)

主催：有機電子移動化学研究会Zoomはこちら

[2C03] リグニンモデル物質の陽極電子移動による正孔触媒型ベンジル位選択的 C-C結合形成

○泉谷 留美[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学大学院）

10:45 ～ 11:00

[2C04] PEM型リアクターを用いた一置換シクロヘキサノン類のジアステレオ選択的電解水素化反応

○清水 勇吾[1]、深澤 篤[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学大学院）

11:00 ～ 11:15

[2C05] 金属酸化物系光電極を用いた選択的有機変換反応系の開発

○舘野 拓之[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:15 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2C03

リグニンモデル物質の陽極電子移動による正孔触媒型ベンジル位選択的 C-C 結合形成

○泉谷留美，信田尚毅，跡部真人（横国大院）

C-C Bond Formation at Benzylic Position of Lignin-model Compound by Hole Catalysis

Rumi Izumiya, Naoki Shida, Mahito Atobe (Yokohama National Univ.)

1．目的

近年、化石資源の有限性や環境問題の観点から、再生可能な資源である木質バイオマスの利用が重要視されている。バイオマスの構成成分のうちリグニンは唯一の含芳香族高分子であり、適切な改質[1]や分解[2]により優れた材料になると期待されているが、構造の複雑さ故に物性制御や機能向上が困難であり、その利用は進んでいない。本研究では、リグニンの熱的・力学的耐性の向上を指向した環境調和型改質法の開発を目的とし、陽極酸化によるリグニンモデル化合物のベンジル位選択的炭素-炭素結合形成を検討した。

2．実験

リグニンに最も多く含まれる部分骨格であるβ-O-4 結合を有する化合物に対し、ベンジル位のアルコールを *tert*-butyldimethylsilyl(TBS)基で保護した **BA-TBS** (Scheme 1)を合成し、本研究における低分子モデルとした。ジクロロメタン中で求核剤として allyltrimethylsilane を添加し、定電流電解を行った。目的物の収率は、benzaldehyde を内部標準として ^{1}H NMR により算出した。

3．結果および考察

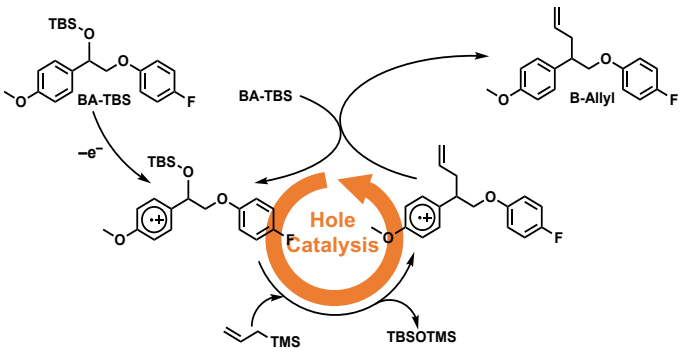
電解の結果、GC/MS 測定と ^{1}H NMR 測定による分析から、予測された目的物であるベンジル位アリル化体 **B-Allyl** (Scheme 1)が得られたことを確認した。

続いて、電解セルの種類、通電量が目的物の収率に与える影響について調査した。^{1}H NMR より算出された収率を Table 1 に示す。アニオンのドナー性が低い Bu_4NTFSI を支持電解質として 1 F/mol の通電を行った結果、**B-Allyl** が 89%収率で得られた（Entry 1）。一方 1 室型セルでは収率が 70%に低下し（Entry 2）、原料である **BA-TBS** の回収量が増えたことから、置換反応が進行する前に対極での還元反応が起こったことが示唆された。さらに、0.01 F/mol の通電量でも 85%（Entry 4）の高収率で目的物が得られたが、通電しない場合には目的物は全く得られなかった（Entry 5）。これらの結果から、触媒的な電子移動に起因する C-C 結合生成反応が進行していることが支持された(Scheme 1)。すなわち、本反応は電気エネルギーで駆動し、正孔そのものが触媒する極めてクリーンな反応系であることが明らかとなった。さらに現在、本反応系を高分子モデル化合物へ展開し、分子内電子移動を伴う高分子電解反応を試みている。

Table 1. Influence of supporting electrolyte and charge passed on the yield of **BA-TBS**.

Entry [a]	Supporting electrolyte	Electrolytic cell	Charge passed (F/mol)	Yield (%)	
				B-Allyl	**BA-TBS**
1	Bu_4NTFSI[b]	divided	1	89	3
2	Bu_4NTFSI[b]	undivided	1	70	16
3	Bu_4NTFSI[b]	divided	0.1	82	5
4	Bu_4NTFSI[b]	divided	0.01	85	5
5	Bu_4NTFSI[b]	divided	0	0	–
6	Bu_4NClO_4	divided	1	70	16
7	Bu_4NTfO[c]	divided	1	56	13

[a]Experimental conditions: substrate, 10 mM **BA-TBS**; electrolyte, CH_2Cl_2 solution containing 0.1 M of supporting electrolyte; driving electrode, Pt plate (2 cm × 2 cm); current density, 0.5 mA/cm^2. [b]TFSI:bis(trifluoromethane)sulfonimide. [c]TfO: trifluoromethanesulfonate.



Scheme 1. Plausible reaction mechanism for the allylation of **BA-TBS**.

本発表では、低分子モデル化合物を用いた実験による反応機構の考察とともに、高分子モデル化合物を用いた分子変換についても併せて報告する。

(1) B. M. Upton, A. M. Kasko, *Chem. Rev.* **116**, 2275–2306 (2016).
(2) Z. Sun, *Chem. Rev.* **118**, 614–678 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C04

PEM 型リアクターを用いた一置換シクロヘキサノン類の ジアステレオ選択的電解水素化反応

○清水勇吾，深澤篤，信田尚毅，跡部真人（横浜国大院）

Diastereoselective Electrocatalytic Hydrogenation of Mono-substituted Cyclohexanones Using a PEM Reactor
Yugo Shimizu, Atsushi Fukazawa, Naoki Shida, Mahito Atobe (Yokohama National Univ.)

１．目的

持続可能な社会を目指すにあたり、環境調和型プロセスの導入が求められている．固体高分子型水電解セル技術を基盤とする PEM(Proton Exchange Membran)型リアクターを用いた電解水素化反応は、常温常圧下で反応が進行し、環境に有害な酸化還元剤が不要である．そのため、反応の際に必要となるエネルギー消費量と、反応後に排出される廃棄物を削減することができ、環境に配慮した反応プロセスとして期待されている．

環状ケトンの水素化体である環状アルコールは合成香料の中間体として利用されており[1]、香りの観点からシス体アルコールが望まれている。そこで本研究では、PEM 型リアクターによる一置換シクロヘキサノン類の電解水素化を実施し、シス体アルコールを高選択的に得ることを目的にした．種々の検討の結果、陰極側の電極触媒が水素化体の立体選択性に大きな影響を及ぼすことが判明した．また、基質の検討も行い、置換基のかさ高さや位置が立体選択性に与える影響を精査した．

２．実験

PEM 型リアクターを用いた一置換シクロヘキサノン類の電解水素化にあたり、定電流電解を行った．電極には膜電極接合体を、固体高分子電解質膜にはプロトン交換膜（Nafion®）を用いた．陽極側の触媒として Pt を、陰極側の触媒には各種貴金属触媒（Pt、Pd、Ru、Rh）を選定した．アノード室には水素を供給し、疑似参照電極として利用することによりカソード電位を測定した．カソード室に 1 M シクロヘキサン溶液を流通させた．Fig. 1 に電解装置の概略図を示した．

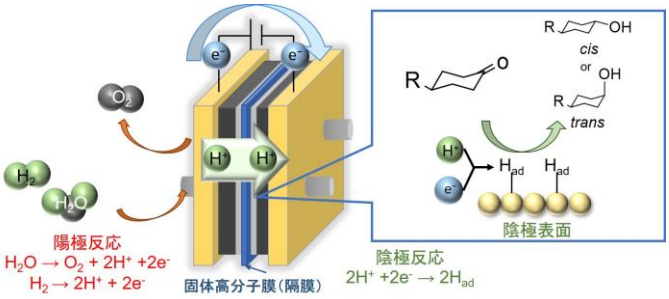


Figure 1. Schematic image of a PEM reactor.

３．結果および考察

カソード電極触媒の検討を行うにあたり、基質として 4-*tert*-ブチルシクロヘキサノンを選定して電解を行った．その際のシス体選択率と電流効率を Table 1 に示した．カソード電極触媒の種類に応じてシス体選択率が変化することが明らかとなった．特に Rh 触媒を用いた電解を行った場合は、副反応をほぼ併発することなく、94%と高選択的にシス体アルコールが得られた．更に置換基のかさ高さや結合位置が異なる基質の電解も行った．

Table 1. Influence of cathode catalysts on the *cis* selectvity and current efficiency of 4-*tert*-butylcyclohexanol

Entry	Catalyst	*Cis* selectivity (%)	Current efficiency (%)
1	Rh	94	93
2	Pd	74	4
3	Ru	65	48
4	Pt	53	69

Experimental conditions: anode catalyst, Pt/KB; current density, 12 mA cm^{-2} ; flow rate of 4-*tert*-butylcyclohexanone, 4.0 mL h^{-1}.

これらの結果より、電極触媒の種類によってシス体選択率が変化するのは、触媒表面上における環状ケトンが有するカルボニル基の吸着状態が各種電極触媒に応じて異なるためだと考察された．詳しい内容については本発表で報告する．

(1) G. Brown, D. Mangan, I. Miskelly, and T. Moody, *Org. Process. Res. Dev.* **15**, 1036 (2011).
[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

2C05

金属酸化物系光電極を用いた選択的有機変換反応系の開発

○舘野拓之（産総研）

Photo-assisted electrochemical organic syntheses using n-type semiconducting metal oxides

Hiroyuki Tateno (AIST)

１．目的

光電極を用いた光電気化学反応は，比較的安価な太陽光エネルギーの利用法として注目されている[1]．価電子帯と伝導体間のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光が光電極上に照射されると，価電子帯上に正孔，伝導体上に励起電子がそれぞれ生じ，それにより電気エネルギーの一部あるいはその全てを光エネルギーで代替することができる（図１）．光電極には酸化反応に安定かつ大気下で導電性基板上に光触媒前駆体を塗布・焼成するといった簡便な手法により作製できるため，金属酸化物系光電極（TiO_2, WO_3, $BiVO_4$ など）がよく用いられる．しかし，これらの光電極は強い酸化力を有するため生成物の過酸化や溶媒・支持電解質の酸化が競合し，選択的な有機変換反応を行うことは困難であった．本講演では，金属酸化物系光電極を用いた有機変換反応の選択性向上における，我々の取り組みについて紹介する[2-6]．

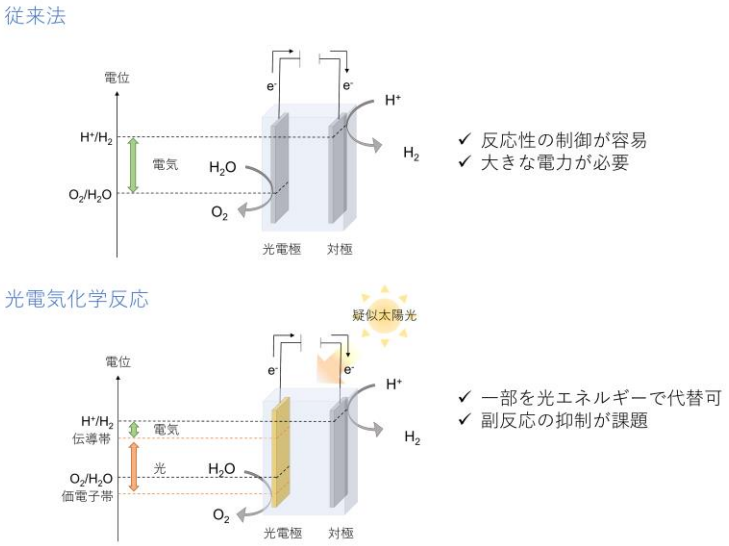


図１．光電気化学反応概要図

２．結果および考察

一般的に金属酸化物系の光電極に対して，メタノールなどのアルコールは正孔捕捉剤として用いられるなど容易に酸化を受けることが知られている．したがって，有機電解合成では広く用いられている有機化合物のアルコキシ化反応をそのまま光電極系へと適用した場合，アルコールの酸化が優先して進行してしまうために所望の生成物を選択的に得ることは困難である．実際に $BiVO_4$ 光電極を用いてモデル反応としてフランのメトキシ化反応を行ったところ，所望のメトキシ化体はほとんど得られなかった．そこで，メディエーターとして臭化物イオンを添加したところ，電流効率は 80%以上と大きく改善した．臭化物イオンの添加により得られる光電流値が低下することから，$BiVO_4$ 光電極上に臭化物イオンが吸着することでメタノールの酸化を抑制していることが示唆される．このようなメディエーターを用いた間接電解法は通常の電気化学反応系でもよく用いられるが，酸化力の制御が難しい光電気化学反応系ではより重要な役割を果たすことが期待される．また副反応を抑制する他の手法として， WO_3 光電極と耐酸化性の良好な強酸性溶媒系を利用した難酸化性化合物である環状アルカンの選択的酸化にも成功している．

(1) K. Sayama, *ACS Energy Lett.* **3**, 1093 (2018).
(2) H. Tateno, Y. Miseki, and K. Sayama, *Chem. Commun.* **53**, 4378 (2017).
(3) H. Tateno, Y. Miseki, and K. Sayama, *ChemElectroChem* **4**, 3283 (2017).
(4) H. Tateno, Y. Miseki, H. Kusama, S.-Y. Chen, T. Mochizuki, and K. Sayama, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9**, 6886 (2021).
(5) H. Tateno, Y. Miseki, and K. Sayama, *Chem. Commun.* **55**, 9339 (2018).
(6) H. Tateno, S. Iguchi, Y. Miseki, and K. Sayama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 11238 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3/S9会場 | S 9．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10（一般講演8）

座長:北本 仁孝(東京工業大学)

2021年9月9日(木) 13:30 ～ 14:15 C会場(S3/S9) (E207)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会Zoomはこちら

[2C06] 結晶転換を利用した $AgInS_2$および $Ag(In_xGa_{1-x})S_2$量子ドットの高収率合成と GaS_yシェル被覆によるバンド端発光

○松岡 里奈[1]、神畑 知輝[1]、上松 太郎[1]、西本 能弘[1]、安田 誠[1]、鳥本 司[2]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学、2. 名古屋大学）

13:30 ～ 13:45

[2C07] 低毒性の Ag– In– S系量子ドットを発光層に用いた電界発光（ EL）素子の作製

○泉 竜之介[1]、上松 太郎[1]、本村 玄一[1,2]、岩崎 有希子[2]、都築 俊満[2]、鳥本 司[3]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学、2. NHK放送技術研究所、3. 名古屋大学）

13:45 ～ 14:00

[2C08] 放射光光励起化学反応によるニッケル粒子生成の pH依存性

○三枝 峻也[1]、桜井 郁也[2]、岡田 育夫[2]、石原 マリ[3]、天野 壮[1]、内海 裕一[1]、山口 明啓[1] （1. 兵庫県立大学 、2. 名古屋大学、3. 兵庫県立工業技術センター）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

2C06

結晶転換を利用した $AgInS_2$ および $Ag(In_xGa_{1-x})S_2$ 量子ドットの高収率合成と GaS_y シェル被覆によるバンド端発光

○松岡里奈[1]，神畑知輝[1]，上松太郎[1]，西本能弘[1]，安田　誠[1]，鳥本　司[2]，桑畑　進[1]（阪大院工[1]，名大院工[2]）

High-yield synthesis of $AgInS_2$ and $Ag(In_xGa_{1-x})S_2$ Quantum Dots via crystal conversion and band-edge emission by GaS_y shell coating

Rina Matsuoka,[1] Tomoki Kamihata,[1] Taro Uematsu,[1] Yoshihiro Nishimoto,[1] Makoto Yasuda,[1] Tsukasa Torimoto,[2] and Susumu Kuwabata[2] (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幅広で吸光度の大きな光吸収と、スペクトル半値幅の狭いバンド端発光を特徴とする蛍光材料である。セレン化カドミウム (CdSe) などを中心に開発された量子ドットのカドミウムフリー化が求められる中、当グループは多成分組成の硫化銀インジウム ($AgInS_2$) や硫化銀インジウムガリウム ($Ag[In_xGa_{1-x}]S_2$) からなる量子ドット上に、硫化ガリウム (GaS_y) シェルを被覆することでバンド端発光を実現した。単色性の高い緑や黄色の発光が得られたことで、次世代の低毒性量子ドットとしてディスプレイや照明への応用が期待されている。しかし、Ag、In、Ga カチオンそれぞれの硫黄源との反応性が大きく異なるため、すべての原料を混合して加熱する従来型手法で合成した場合、多量の Ag_2S 粒子が副生するため金属基準の生成収率が 10%以下まで低下し、大量生産するには不向きである。本研究は、粒径の揃った Ag_2S ナノ粒子を予め合成しておき、それを種結晶として In、Ga および S のイオンを取り込ませ、$AgInS_2$ や $Ag(In_xGa_{1-x})S_2$ といったナノ粒子へと結晶転換する全く新しい手法を提案し、目的生成物を高収率で得るための反応設計を試みた。

2．実験

酢酸銀とビス(トリメチルシリル)スルフィドをドデカンチオール中で反応させることにより、3 nm 程度の粒径を持つ Ag_2S ナノ粒子を得た。[1] インジウムのジエチルジチオカルバミン酸錯体を含むオレイルアミン溶液をアルゴン雰囲気下、90 ℃に昇温し、Ag_2S ナノ粒子を注入し、140 ℃で 25 分間反応した。反応溶液は透明を保ったまま黒色から赤色へと変化し、UV 照射下で赤色発光する $AgInS_2$ コアナノ粒子が得られた。これに既報にしたがって GaS_y シェルを被覆し、黄色のバンド端発光が得られた。なお、$Ag(In_xGa_{1-x})S_2$ コアナノ粒子の合成は、インジウム源の一部をガリウム源に置換することで行った。

3．結果および考察

Figure 1a, b はそれぞれ Ag_2S ナノ粒子および $AgInS_2$ への転換後の量子ドットの吸収、発光スペクトルを示す。インジウム、硫黄源との反応により、無発光であった Ag_2S ナノ粒子が 800 nm 付近をピークとする赤色発光を示した。Ag, In, S 源の混合原料を加熱する従来型合成法の生成収率が数%に留まるのに対し、本合成法の生成収率は 52%であった。結晶転換によって得られた $AgInS_2$ ナノ粒子に GaS_x シェルを被覆したところ、黄色のバンド端発光が得られた (Figure 1c)。同じ手順で $Ag(In_xGa_{1-x})S_2$ 量子ドット合成を行い、GaS_y シェルを被覆したところ、Ga 添加量の増加とともに蛍光スペクトルピーク波長のブルーシフトが確認され、生成収率 40%程度で緑色の蛍光体が得られた(Figure 1d)。

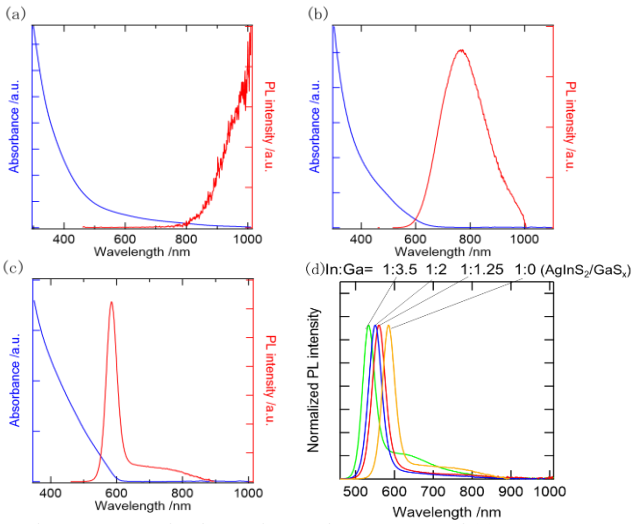


Figure 1. UV-vis absorption and PL spectra of (a) Ag_2S NPs, (b) $AgInS_2$ NPs, (c) $AgInS_2/GaS_x$ core/shell NPs and (d) $Ag(In_xGa_{1-x})S_2/GaS_y$ core/shell NPs.

(1) He He, Yi Lin, Zhi-Quan Tian, Dong-Liang Zhu, Zhi-Ling Zhang, Dai-Wen Pang, *Small*., **11**, 1703296 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C07

低毒性の Ag-In-S 系量子ドットを発光層に用いた電界発光（EL）素子の作製

○泉 竜之介[1]、上松 太郎[1]、本村 玄一[1,2]、岩崎 有希子[2]、都築 俊満[2]、鳥本 司[3]、桑畑 進[1]
(1. 大阪大学、2. NHK 放送技術研究所、3. 名古屋大学)

Fabrication of electroluminescence devices using low toxic $AgInS_2$ quantum dots

Ryunosuke Izumi,[1] Taro Uematsu,[1] Genichi Motomura,[1,2]
Yukiko Iwasaki,[2] Toshimitsu Tsuzuki,[2] Tsukasa Torimoto,[3] and Susumu Kuwabata[1]
(Osaka university,[1] NHK Science & Technology Research Laboratories,[2] Nagoya university[3])

１．目的

情報社会において、4K・8K 放送や VR・AR 技術の進歩とともに高画質なディスプレイが必要とされており、現在主流の液晶や有機 EL ディスプレイは色再現性の改善を求められている。新しい発光材料として登場した量子ドットは、蛍光特性を示す直径数ナノメートルの半導体結晶であり、色純度の高い光を発するため、ディスプレイに使用することで色再現性の飛躍的な向上が見込まれる。特に、量子ドットを有機電界発光 (EL) 素子類似デバイスの発光部に導入した自発光デバイス「量子ドット LED (QLED)」は、その切り札として期待されている。これまでに開発された量子ドットの大部分がカドミウム化合物であり、RoHS 指令によって使用が一切禁止されたため、低毒性の量子ドット開発の機運が高まった。当研究グループは、3 成分組成の硫化銀インジウム ($AgInS_2$) に注目し、それを発光させることに成功した。当初スペクトル半値幅の広い欠陥発光を示すのみであったが、$AgInS_2$ コア上に硫化ガリウム (GaS_x) シェルを被覆することにより、カドミウム化合物の量子ドットに迫るスペクトル半値幅の狭いバンド端発光を実現した。

本研究は $AgInS_2/GaS_x$ コア／シェル量子ドットを用いた QLED 開発を目的とし、素子構造探索を試みた。光励起による発光と異なり、電界発光は外部電源から注入された電子と正孔が量子ドット内で再結合することで光を得る仕組みであるため、量子ドットに電荷注入する材料の選択が重要となる。カドミウム化合物量子ドットを用いた QLED にならい、正孔輸送層として TCTA、電子輸送層として酸化亜鉛ナノ粒子膜を用いて素子製作を行ったが、得られた EL スペクトルは GaS_x シェル被覆前に見られる欠陥発光に近い形状をしていた。そこで、各層を構成する材料を検討し、$AgInS_2/GaS_x$ コア／シェル量子ドットに適した素子構造を採用することで、スペクトル形状の改善と発光効率の向上を目指した。

２．実験

既報[1]に従い、高量子収率のバンド端発光が得られる $AgInS_2/GaS_x$ コア／シェル型量子ドットを合成した。QLED 素子製作は、パターン付き ITO ガラス基板上に電子輸送層として酸化亜鉛 (ZnO) ナノ粒子膜、発光層として $AgInS_2/GaS_x$ コア／シェル型量子ドット膜を順にスピンコートし、その上に正孔輸送層として TCTA、正孔注入層として酸化モリブデン、陰極としてアルミニウム膜を順に真空蒸着することによって行った。

３．結果および考察

電子輸送層として ZnO ナノ粒子膜を用いた標準的な QLED 素子構造を採用して EL スペクトルを測定したところ、$AgInS_2/GaS_x$ コアシェル型量子ドットは 580 nm 付近のバンド端発光ピークに加え、750 nm をピークとする幅広な欠陥発光を示した(図 1a)。長波長側の幅広なピークは GaS_x シェル被覆前の $AgInS_2$ コア量子ドット欠陥発光に酷似しており、素子内部での GaS_x シェルの変性が示唆された。変性の原因が量子ドット層に隣接する ZnO であると考え、これに近い電子構造を有し、Zn を含まない酸化ガリウム (Ga_2O_3) 膜を採用したところ欠陥発光が低減し、バンド端発光の色純度を劇的に高めることに成功した (図 1b)。スペクトルに留まらず、量子ドット内の欠陥準位減少によって、電界発光の効率が 10 倍程度に向上した。

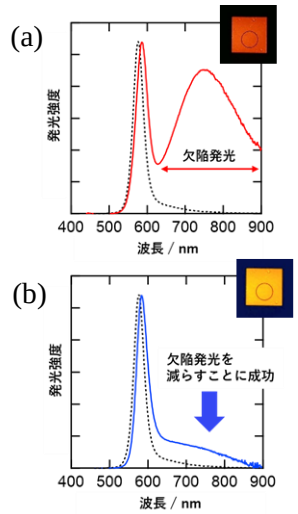


図 1　電子輸送層として (a)ZnO ナノ粒子膜および (b)Ga_2O_3 膜を使用した素子の電界発光スペクトル

[1] Taro Uematsu et al. *NPG Asia Materials.* **2018**, 10: 713-726

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C08

放射光光励起化学反応によるニッケル粒子生成の pH 依存性

○三枝 峻也(D1)[1], 桜井 郁也[2], 岡田 育夫[2]、石原 マリ[3], 天野 壮[1], 内海 裕一[1], 山口 明啓[1]
(兵県大[1], 名大[2], 兵庫県立工技センター[3])

PH dependence of nickel particle formation by synchrotron radiation excitation chemistry
Shunya Saegusa(D1)[1], Ikuya Sakurai[2], Ikuo Okada[2], Mari Ishihara[3], Sho Amano[1], Yuichi Utsumi[1], Akinobu Yamaguchi[1] (Univ. of Hyogo[1], Nagoya Univ.[2], Hyogo Inst. of Tech.[3])

１．目的

光化学反応を用いた粒子生成は，任意の場所に一度の露光で広範囲に目的の構造を作り出す利点があり，ナノ粒子生成の手段としても注目されている．特に，我々は制御性が高く，輝度が非常に大きなシンクロトロン放射光(SR)を利用することで，粒子組成や形状，サイズなどを制御し，その反応機構の究明を行っている[1-3]．本研究では，溶液の pH を調整することで，酸化還元反応や粒子の凝集過程などが制御できるのではないかと考え，Ni 粒子生成の pH 依存性の調査を行った．

２．実験

本研究では，pH に対する Ni 粒子生成の依存性を調査した．粒子生成実験は，Ni 水溶液に浸漬した $LiNbO_3$ 基板に X 線を照射することで行った．Ni 水溶液は $NiSO_4$ の溶液にエタノールを添加したものを用意した．また，H_2SO_4 溶液と NH_3 溶液を添加することで，pH を 1～7 まで調整した溶液を準備した．照射実験は、愛知シンクロトロン放射センターのビームライン BL8S2 で室温・大気中にて実施した．5 分間の X 線照射後，溶液に浸漬した基板を治具から取り出し，脱イオン水で洗浄し，基板上に粒子が固着していることを確認した．粒子が固着した基板について，走査型電子顕微鏡（SEM）やエネルギー分散型 X 線分析（EDX）を用いて分析して，生成粒子の形状や組成の評価を行った．

３．結果および考察

Fig.1(a)に，$LiNbO_3$ 基板上に生成・固着した粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)観察像の一例を示す．SEM を用いた観察の結果，pH が 2 以上の場合に，Fig.1(a)のように $NiSO_4$ 溶液から Ni ナノ粒子が生成されることが分かった．また，平均粒子径は、Fig.1(b)に示すように，pH が上昇するにつれて減少する傾向があった．これらの結果は、粒子の核生成と粒子成長が pH の影響を強く受けていることを示している．つまり，溶液の pH 制御を行うことによって，光励起化学反応による粒子生成・成長・凝集を制御して，任意の場所に目的の構造を作り出すプロセスへの応用展開が期待できる．

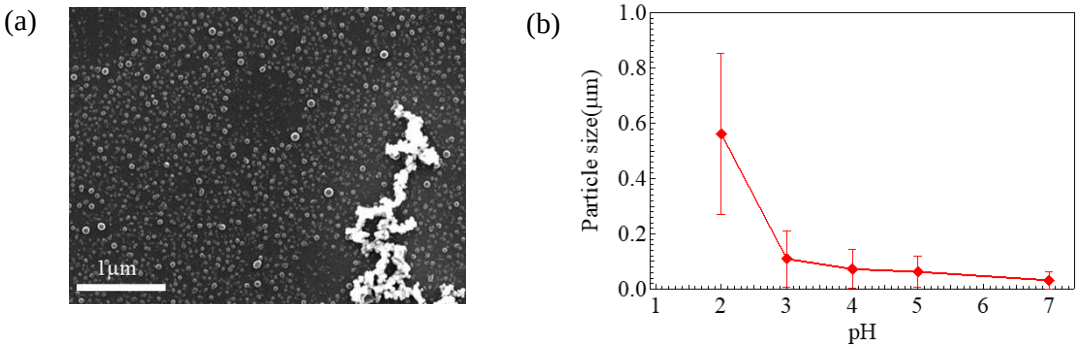


Fig. 1. (a) SEM image of particles synthesized and immobilized by the 5 min X-ray irradiation with pH=7, (b) pH dependence of particle size.

(1) A. Yamaguchi, I. Okada, T. Fukuoka, I. Sakurai, Y. Utsumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** , 055502 (2016).
(2) 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).
(3) S. Saegusa, I. Sakurai, I. Okada, T. Fukuoka, S. Suzuki, Y. Utsumi, and A. Yamaguchi, *Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging* **12,** E19-003 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3/S9会場 | S 9．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11（一般講演9）

座長:山口 明啓(兵庫県立大学)

2021年9月9日(木) 14:15 ～ 15:00 C会場(S3/S9) (E207)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会Zoomはこちら

[2C09] 膜乳化プロセスによる生体適合性ナノ粒子の作製とサイズ制御

○浅見 玲那[1]、柳下 崇[1] （1. 東京都立大学）

14:15 ～ 14:30

[2C10] 陽極酸化プロセスにもとづく傾斜構造の形成と濡れ性評価

○傍士 陽太[1]、佐藤 碧美[1]、柳下 崇[1] （1. 東京都立大学）

14:30 ～ 14:45

[2C11] Zn電析過程における Zn原子の表面拡散挙動と電子状態の解析

○王 松毅[1]、女部田 勇介[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学研究科）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2C09

膜乳化プロセスによる生体適合性ナノ粒子の作製とサイズ制御

○浅見玲那，柳下　崇（都立大院都市環境）

Preparation and size control of biocompatible nanoparticles by membrane emulsification process

Reina Asami, Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.,)

１．目的

膜乳化プロセスは，サイズの均一な細孔を介して分散相を連続相中に押し出すことにより，単分散エマルションが形成可能な手法である，この手法では，得られる液滴サイズが乳化膜の細孔径に依存して変化するため，微細な細孔を有する乳化膜を用いれば得られる単分散エマルションの液滴サイズの微細化が期待できる．我々は，これまでに，ナノホールアレー材料である陽極酸化ポーラスアルミナを乳化膜とした膜乳化プロセスについて検討を進めてきた．その結果，単分散エマルションの他，用いる分散相を変化させることで様々な素材からなる単分散固化粒子の作製が可能であることを報告した[1]．本発表では，細胞培地をはじめ様々なバイオ応用が検討されている生体適合性材料であるアルギン酸ゲルからなる単分散微粒子の作製を行った結果を報告する．本手法で得られた単分散微粒子は，薬物キャリアの他，様々な応用が期待できる．

２．実験

Fig.1 に実験プロセスを示す. 乳化膜にはあらかじめ疎水化処理を施した陽極酸化ポーラスアルミナメンブレンを用いた．分散相にはアルギン酸ナトリウム水溶液，連続相には界面活性剤を添加したケロシン溶液を用い膜乳化によってサイズの揃った液滴を作製した．また，微細な液滴形成には, Fig.2 に示すような表層のみ微細な細孔を有するメンブレンの適用も検討した．乳化を行った後，Sn イオンを含むメチルイソブチルケトン(MIBK)溶液を滴下することによりアルギン酸をゲル化し固化微粒子を得た．得られた微粒子は乾燥後，SEM を用いてサイズの評価を行った．

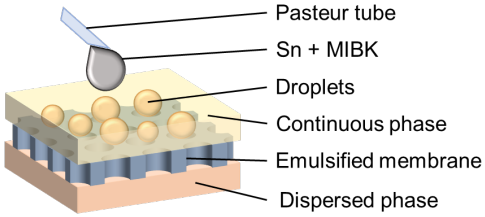


Fig.1 Schematic diagram of membrane emulsification

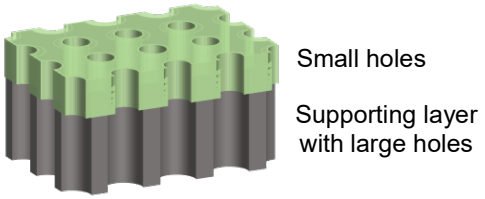


Fig.2 Two-layer membrane

３．結果および考察

Fig.3(a)には，細孔径が 240nm である通常の細孔形状を有するポーラスアルミナを用いて膜乳化を行った結果を示す．SEM 像より平均粒径が 315 nm の球形微粒子が形成されている様子が観察された. Fig. 3(b)に示した SEM 像は，表層のみ微細な細孔径を有するポーラスアルミナを用いて微粒子形成を行った結果であるが，表面細孔径が 120nm のメンブレンより，平均粒径 270nm の微粒子が形成されている様子が観察された．この結果は，表面の細孔径のみ微細化すれば，得られる粒子サイズの微細化が可能であることを示している．細孔径が変調したポーラスアルミナを用いれば，分散相を押し出す際の圧力損失の軽減が期待できることから，微粒子形成の高スループット化が期待できる．

[1] T. Yanagishita, R. Asami, and H. Masuda, Mater. Res. Express, 8, 025003 (2021).

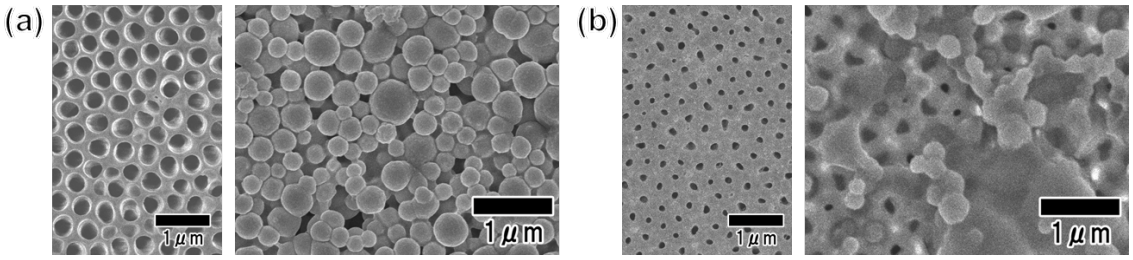


Fig.3 Alginate gel particles prepared by membrane emulsification

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C10

陽極酸化プロセスにもとづく傾斜構造の形成と濡れ性評価

〇傍士陽太，佐藤碧美，柳下 崇（都立大都市環境）

Preparation and Characterization of Gradient Structures by Anodization of Al

Youta Boushi, Tamami Sato, and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

濡れ性が連続的に変化した濡れ性勾配を有する表面に水滴形成を行うと，濡れ性の高い方向に水滴が移動する液滴輸送現象が発現する. このような表面では, 自発的に液滴を移動させることが可能であることから，分析チップをはじめ様々な応用が期待されている．本研究では，濡れ性勾配を有する表面を効率的に形成することを目的に，Al の陽極酸化プロセスの適用について検討した．陽極酸化によって形成されるポーラスアルミナの濡れ性は，細孔径や細孔周期など，その表面幾何学構造に依存して変化する．そこで，細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナを作製することで, 濡れ性勾配を有する表面の形成を試みた. 本発表では，傾斜構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナの形成と濡れ性評価，さらには，液滴輸送について検討を行った結果を示す.

２．実験

電解研磨した Al 板を適切な条件で陽極酸化した後，一旦，形成された酸化皮膜をクロム酸・リン酸混合液中で溶解除去し，表面に規則的な窪み配列が形成された Al 地金を得た. 窪みを有する Al 板を再び同一条件下で陽極酸化することで, 表面から細孔が規則配列した陽極酸化ポーラスアルミナを得た. 作製したポーラスアルミナの細孔径は，リン酸水溶液を用いた口径拡大処理によって調整した．このとき，試料を一定速度でリン酸水溶液に浸漬することにより, 細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナを得た（図１）．細孔径変化の具合は，浸漬速度や浸漬時間を変化させることにより制御した. 得られた試料は，表面を疎水化処理した後，水滴接触角の測定を行った.

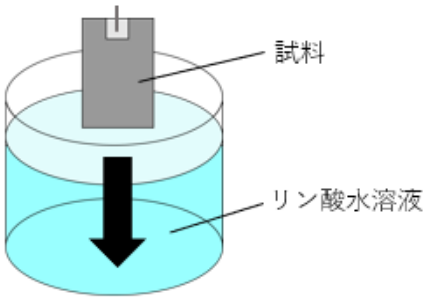


図１ 実験プロセス

３．結果および考察

図２に本検討で得られた試料の外観および SEM 像と濡れ性評価を行った結果を示す．リン酸水溶液を用いた連続的な口径拡大処理により，細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナが得られている様子が観察できる．また，得られた試料の接触角測定を行った結果，表面形状の変化に伴い，136° から 161° の範囲で変化している様子も確認された．このような濡れ性勾配を示す範囲や変化の程度は，作製条件よって精密に制御することが可能であった．また，得られた表面では，水滴が濡れ性の低い方から高い方へと動く様子も確認された（図３）.

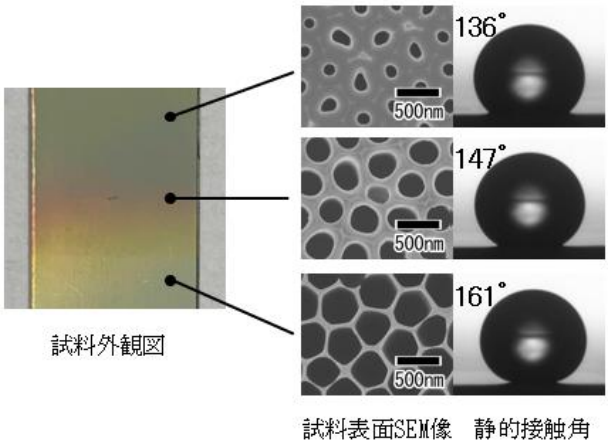


図 2 Al の陽極酸化によって形成した細孔径が連続的に変化した表面と水滴接触角

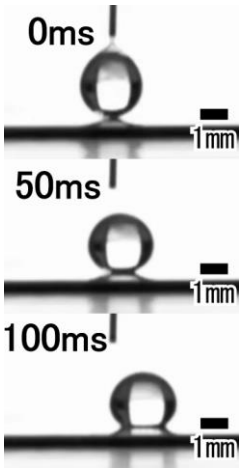


図 3 濡れ性傾斜を有するポーラスアルミナ表面の水滴移動挙動

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C11

Zn 電析過程における Zn 原子の表面拡散挙動と電子状態の解析

○王松毅[1]，女部田勇介[1]，國本雅宏[1]，中井浩巳[1]，本間敬之[1]（早稲田大[1]）

1．目的

Zn 負極を用いた二次電池はエネルギー密度や安全性，コストの観点から，再生可能エネルギーの利用拡大に向けた大規模蓄電デバイスとして注目されている．この Zn 負極の大きな課題は，充電過程中に生じる，電池短絡や寿命低下の原因となる異常形態析出である．この現象の抑制に向け，従来から種々の実験的解析が試みられてきているが[1]，得られた結果の体系的な理解には，原子レベル/電子レベルの視点からの解析が不可欠と考えられる．従来の計算結果から，Zn の異常析出現象は析出 Zn 原子の特異な表面拡散が一因となることが示唆されていたが[2]，この Zn 原子の拡散挙動を電子状態の視点から理解できれば，Zn の性質に基づいた現象理解が期待される．本研究ではこの解析を目的として，表面拡散時における Zn 原子の電子状態を第一原理計算により解析し，異常析出の原因となる Zn の性質について考察した．

2．実験

第一原理計算は，計算パッケージ Quantum ESPRESSO に実装された密度汎関数法により行った．析出 Zn 原子が表面拡散する Zn の結晶面方位は(0001)とし，スラブモデルでモデル化した．溶媒効果については，構成する原子を動径分布として扱う溶液理論を発展させた reference site interaction model (RISM)法でモデル化し，電解液には 6M KOH 水溶液を想定した．電位は effective screening medium (ESM)法により考慮し，実際の析出時の印加電位に相当する −1.4 V(vs. Hg/HgO)を設定した．

3．結果および考察

まず，-1.4 V(vs. Hg/HgO)の電位印加時における析出 Zn 原子の表面拡散の活性化障壁を算出したところ，+14.8 kJ/mol となった．一方，図 1 に示すように，(0001)面から下の面に析出原子が落ち込む，いわゆるステップ拡散の障壁は+37.8 kJ/mol と，通常の(0001)面上拡散の場合よりも高くなった．これらのエネルギーパラメータから実際の析出形状を解析する動的モンテカルロ計算により，ステップの拡散障壁と比較して著しく低い(0001)面拡散障壁が，ナノサイズのフィラメントをはじめとする異常析出形態をもたらす要因となることが示唆された．

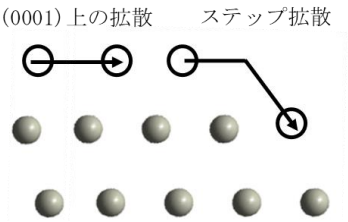


図 1．表面拡散の概念図

この(0001)面における析出 Zn 原子の速い拡散挙動について理解するため，その電子状態を検討した．Zn 原子の partial density of state (PDOS)を算出したところ，Zn 表面と相互作用する場合と相互作用のない場合とで，その PDOS に大きな差は見られなかった（図 2）．これは，拡散する析出 Zn 原子と Zn 表面との相互作用の程度が低いことを示唆している．この特徴を考察するため，同じ周期で異なる電子配置を有する Cu においても同様の計算を行った．図 2 に示す通り，析出 Cu 原子は表面 Cu 原子から高い安定化作用を得ることが示唆された．この結果は，Zn が Cu と異なり，完全に占有された 3d，4s 軌道を有しているため，近傍の同種原子と相互作用する傾向が低いという性質を反映していると考えられる．また，Zn の(0001)に相当する Cu(111)上の析出 Cu 原子拡散の活性化障壁は 30.9 kJ/mol であった．この値は Zn の倍近くであり，析出 Zn 原子の速い拡散が前述の電子状態に起因することを裏付けている．これらの結果から，Zn の異常析出の一因は，析出 Zn 原子と表面との相互作用に由来する，(0001)面における速い拡散であると示唆された．

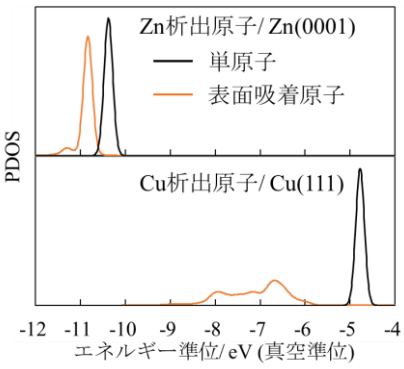


図 2. 吸着原子の PDOS (3d 軌道)

(1) T. Otani, Y. Fukunaka, T. Homma, *Electrochim. Acta*, **242**, 364-372 (2017).
(2) Y. Onabuta, K. Onuki, S. Wang, M. Kunimoto, H. Nakai, T. Homma, ECS 237th, E02-1213 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3/S9会場 | S 9．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12（一般講演10）

座長:北本 仁孝(東京工業大学)

2021年9月9日(木) 15:15 ～ 16:30 C会場(S3/S9) (E207)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会Zoomはこちら

[2C12] 二層電解液を用いた金属ナノワイヤーの鋳型フリー電析

○西岡 佑城[1]、薦田 康夫[2]、柳下 崇[1] （1. 東京都立大学大学院、2. 三井金属）

15:15 ～ 15:30

[2C13] Highly Conductive and Ordered Porous Membranes with Controlled Dimensions

○劉 宏宇[1]、潘 鄭澤[1]、西原 洋知[1,2] （1. 東北大学材料科学高等研究所、2. 東北大学多元物質科学研究所）

15:30 ～ 15:45

[2C14] 単一の酸素官能基に制御した酸化グラフェン分離膜の開発

○津川 樹[1]、畠山 一翔[2]、鯉沼 陸央[2]、伊田 進太郎[2] （1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学　産業ナノマテリアル研究所）

15:45 ～ 16:00

[2C15] 還元性酸化グラフェンからなる球形構造体を触媒担体とする Pt担持触媒の耐久性評価

○野原 裕人[1]、丸山 隆浩[1]、才田 隆広[1] （1. 名城大学）

16:00 ～ 16:15

[2C16] 銀および酸化銀ナノシートの作製と光活性評価

○鯉沼 陸央[1]、西川 凛太郎[1]、中尾 果南[1]、畠山 一翔[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

2C12

二層電解液を用いた金属ナノワイヤーの鋳型フリー電析

○西岡佑城[1]，薦田康夫[2]，柳下崇[1]（都立大院環境[1]，三井金属[2]）

Template-Free Electrodeposition of Metal Nanowires Using Two-Layer Electrolyte
Yuki Nishioka,[1] Yasuo Komoda,[2] and Takashi Yanagishita[1] (Tokyo Metropolitan Univ.,[1] Mitsui Mining & Smelting[2])

１．目的

我々は，これまでに，効率的な金属ナノワイヤーの作製手法として，水相と油相からなる二層電解液を用いた電析法について検討を進めてきた．本プロセスにもとづけば，鋳型を用いることなく電極表面に金属ナノワイヤーの形成が可能であり，電解液に添加する金属塩を変化させることによって，Sn や Cu など，いくつかの金属素材からなるナノワイヤーの形成が可能であることを明らかにした[1,2]．金属ナノワイヤーは，水相中から金属イオンを溶媒抽出した油相中で電析することができるが，電解液中の油相の種類が電析挙動に与える影響については未検討であった．本発表では，従来より検討を進めてきた，4-メチル-2-ペンタノン（MIBK）に加え，いくつかの有機溶媒を用いて二層電解液を調製し電析実験を行った結果を示す．

２．実験

本検討では，Sn 塩を添加した水相と，各種有機溶媒からなる二層電解液を調製した．油相には，MIBK のほか，シクロヘキサノン，トルエン，1，2-ジクロロエタン等の有機溶媒を用いた．電析に先駆けて，二層の電解液をマグネチックスターラーを用いて攪拌混合を行い，水相中の Sn イオンを油相中に抽出した．攪拌混合の後，電解液を静置すると，すぐに水相と油相の二層に分離した．電析には対極として Pt，作用極に Cu を用いた．恒温水槽を使用して二層電解液の浴温を 30℃に制御し，定電圧条件下において電析実験を行った．電析後の試料は，SEM，XRD，EDS を用いて評価した．

３．結果および考察

図 1 には，各有機溶媒を用いて調整した二層電解液中で電析を行った結果を示す．それぞれ，作用極表面に形成された電析物の SEM観察像であるが，いずれの電解液を用いた場合でも，電極表面には Sn の析出が観察された．しかし，得られた電析物の構造は有機溶媒に依存して異なり，ナノワイヤー形状の他，微粒子状の析出物も観察された．電析物の形状が有機溶媒の種類によって変化する原因については，現在検討中であるが，本手法に基づいてナノワイヤーを形成する際には，有機溶媒の選択が重要であることが示された．

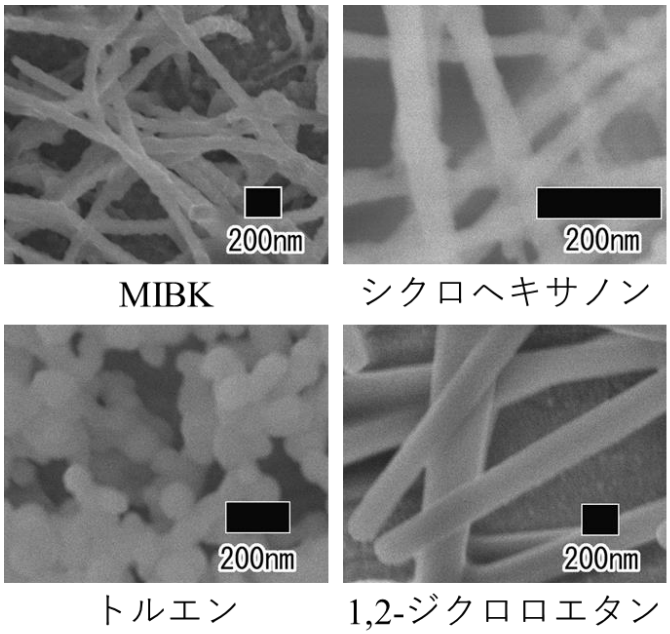


図 1 種々の有機溶媒を用いた際の電析物の構造

[1] 薦田他，特許 第 5249642 号(2013).
[2] 西岡，薦田，柳下，電気化学会第 88 回大会要旨集，3Q04 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C13

Highly Conductive and Ordered Porous Membranes with Controlled Dimensions

Hongyu Liu,[1] Zheng-Ze Pan,[1] and Hirotomo Nishihara[1] (Tohoku Univ. [1])

1. Purpose

Ordered porous membranes are used as high-performance media for separation and catalysis. In addition, electrical conductivity further extends their application field to smart gating and energy storage/conversion. However, tailor-made preparation of conductive porous membranes with designed pore dimensions has still been a challenging target. In this study, we achieve the target by uniform carbon-coating of anodic aluminum oxide (AAO) membranes with a wide range of pore-diameter and thickness.

2. Experimental

We adopted a two-step anodization process in different electrolytes (H_2SO_4, $H_2C_2O_4$ and H_3PO_4) at –4 to 15 °C with applying anodization voltage of 25 to 195 V (Fig. 1a). The thickness of AAO membranes was controlled by the anodic oxidation time. The applied voltage was stepwisely decreased by 1 V to decrease the thickness of the barrier layer which is an insulate layer at the bottom of the AAO membrane (Fig. 1b). Then, the resulting AAO on the Al substrate was immersed in a 1 M H_3PO_4 solution to completely remove the remaining barrier layer (Fig. 1c). At the same time, pore-widening occurs, and the AAO pore-size was thus controlled by the immersing time. Finally, chemical-vapor deposition (CVD) was performed by flowing a mixture gas of N_2 and C_2H_2 (20 vol%) at 600 °C for 1 h to obtain carbon-coated AAO (C/AAO). The electrical conductivity of C/AAO was assessed by measuring the resistance between the upper carbon layer and bottom Al substrate using a two-probe method.

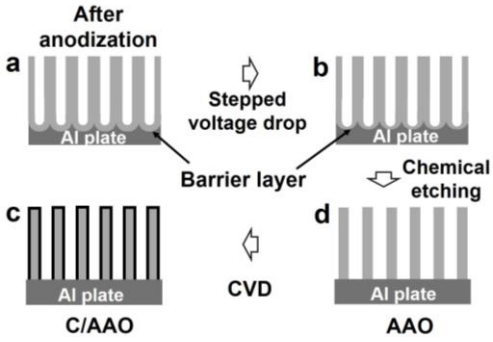


Fig. 1 The schematic of sample preparation.

3. Results and discussion

Fig. 2a and b show the typical microscopic morphology of AAO membranes with a highly ordered honeycomb-like pattern. The pore diameter of AAO membranes depends on the electrolyte and preparation conditions, with a consecutive controllable range between 20 nm and 400 nm. With carbon coated from the CVD process, an ordered porous structure was well inherited from the parental AAO membrane (Fig. 2c). Thanks to the carbon coating and removal of barrier layer, the C/AAO was found to show a high electrical conductivity with a bulky resistance of a few ohms, which contrasts to the C/AAO counterpart with a barrier layer (showing an infinite resistance value).

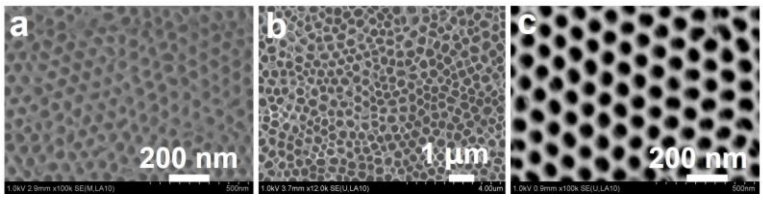


Fig. 2 (a, b) SEM images of AAO obtained in H_2SO_4 (a) and H_3PO_4 (b). (c) SEM image of C/AAO ($H_2C_2O_4$ used).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C14

単一の酸素官能基に制御した酸化グラフェン分離膜の開発

○津川　樹[1]，畠山　一翔[1]，松田　潤子[2]，鯉沼　陸央[1]，伊田　進太郎[1]（熊本大[1]，九州大[2]）

Development of oxygen functional group-controlled graphene oxide separation membranes

Tatsuki Tsugawa,[1] Kazuto Hatakeyama[1], Junko Matsuda[2], Michio Koinuma[1], and Shintaro Ida[1] (Kumamoto Univ.[1], Kyushu Univ.[2])

１．目的

酸化グラフェン(GO)はキャピラリー効果により高い水透過性をもち、一方で水和半径の大きな金属イオンなどは通さないことが知られているため、層間隔を制御した選択的な分離膜への応用が期待されている。しかし、一般的な GO ではシート内の多種類の酸素官能基や炭素欠陥の存在によって構造が複雑化しており、Na^+や K^+などの小さなイオンの透過抑制や透過現象の再現が難しかった。このため、単一の酸素官能基を有する GO 分離膜の開発が望まれている。そこで、単一酸素官能基(エポキシ基)を有し、炭素欠陥の少ない酸化グラファイトが得られる Brodie 法に着目したが、そのような構造を維持したままの単層剥離の例は未だない。本発表では、Brodie 法により作製した酸化グラファイトの単層剥離を行い、単層 GO を高収率で得ることに成功し、その詳細な構造を明らかにしたことを報告する[1]。また、ここで得られた GO を用いて、単一酸素官能基に制御した GO 分離膜の開発を目指す。

２．実験

Brodie 法により作製した酸化グラファイトをアンモニア水溶液中で剥離することで GO 分散液を得た(epGO)。また比較の為、一般的な Hummers 法を用いた GO 分散液を作製した(HGO)。それぞれの GO 分散液を吸引濾過することで GO 膜を作製し、イオンの透過特性の違いを調べた。金属イオンの透過実験は、2 つの区画を GO 膜で隔てた H 字型ガラスセルを用いて、片方の区画に金属イオン含有水溶液、一方に純水を入れ、純水側に透過してきた金属イオンを定量することで行った。水の透過速度は、透過側区画に密閉した塩化カルシウム粉末の重量変化から算出した。

３．結果および考察

Fig. 1(a)に epGO 分散液(2.5g/L)の写真を示す。epGO 分散液は 1 ヶ月静止後も沈殿や不均一化は見られず、従来の HGO と同様に長期安定性を示すことがわかった。Fig. 1(b)には epGO 分散液をマイカ上に滴下したサンプルの AFM 画像を示しており、厚さ約 0.8nm の均一な GO ナノシートが観察された。Fig. 2 には C1sXPS スペクトルを示す。今回作製した epGO は多種類の酸素官能基(エポキシ基(C-O-C)、カルボニル基(C=O)、カルボキシ基(O=C-OH)、ヒドロキシ基(C-OH))を有する HGO とは異なり、ほぼ単一の酸素官能基(エポキシ基)から構成されることがわかった。また、HR-TEM により、HGO ではグラフェン格子に由来する格子縞が点々と存在する多結晶領域が観察されたのに対し、epGO では像全体にわたって格子縞が観察されたことから、単結晶領域が広範囲に広がり、欠陥密度が小さいことがわかった。XRD 測定からも HR-TEM を支持する結果が得られ、epGO が従来の HGO に比べて高い構造規則性をもつことが明確に示された。透過特性の実験では、従来の HGO に比べて、epGO においても水の透過速度はほとんど同じ値を示しながら、Na^+の透過速度は明らかに小さかった。従って、epGO の Na^+に対する水選択性は HGO に比べ約 10 倍高い値を示した。逆浸透膜として注目されている HGO より高い選択性能を示したことから、epGO は今後の膜分離への応用展開が期待できる。

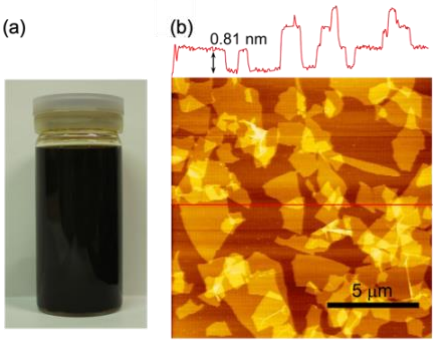


Fig. 1 (a)Photograph of epGO water dispersion, (b)AFM image of epGO nanosheets on mica substrate

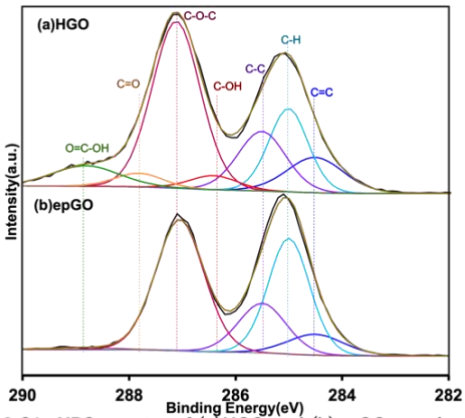


Fig. 2 C1s XPS spectra of (a)HGO and (b)epGO membranes

(1) T. Tsugawa, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **Just Accepted,** doi:10.1246/bcsj.20210169

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C15

還元性酸化グラフェンからなる球形構造体を触媒担体とする Pt 担持触媒の耐久性評価

○野原 裕人[1]，丸山 隆浩[1]，才田 隆広[1]（名城大学[1]）

Evaluation of Durability of Pt/CS Formed by Spherical Structure Core and Reduced Graphene Oxide Wall

Yuto Nohara,[1] Takahiro Maruyama,[1] and Takahiro Saida[1] (Meijo Univ.[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池の電極触媒には，一般的に Pt 担持カーボン(Pt/C)が用いられている。しかし，触媒担体であるカーボンブラック(CB)には，起動停止(高電圧負荷)時の耐久性が低い，また細孔構造が複雑なために Pt 利用率が低いという問題点がある。低い耐久性を改善するために本研究では、酸化グラフェン(GO)に注目した。GO を触媒担体として用いることで Pt 粒子の高分散担持が可能になる多く報告がなされている。また，GO を還元処理した還元性酸化グラフェン(rGO)は，表面官能基が除去されることで電子伝導性が付与され，耐久性の向上も期待できる。実際に rGO を触媒担体に用いた Pt 担持触媒(Pt/rGO)が Pt/C と比較して耐久性が向上した報告がなされている。また，低い Pt 利用率を改善するために本研究では，球形構造体に注目した。CB と比較して大きいサイズ(0.4-0.6 μm)の球体が並んだ構造は，どのような配列であっても球同士の間に均一な細孔が形成される。これにより，物質拡散性が大幅に向上し Pt 利用率の向上が期待できる。また，その構造体壁を GO とすることで Pt 粒子が固定され高分散担持が可能になるだけでなく，還元処理を行うことで耐久性にも優れた Pt 担持触媒となることが期待できる。

本研究では，我々は rGO 壁を有する球形構造体を触媒担体として用いた Pt 担持触媒(Pt/CS)を合成した。また，合成した触媒の活性，耐久性を評価することによりカソード触媒としての有用性を検討した。

２．実験

既報[1]に従い rGO 壁からなる球形構造体(CS)を合成した。なお，rGO の積層回数は 10 回とした。CS への Pt ナノ粒子の担持は，含浸法により行った。まず，0.1 M NaOH 水溶液により pH=7 に調整したジニトロジアンミン白金錯体エタノール分散液と CS エタノール分散液を作製した。次に，これらを混合し 60°C で蒸発乾固することで得られた粉末を洗浄・乾燥した後，水素流通下 200°C で焼成還元を行い，生成物（Pt/CS）を回収した。Pt/CS は，SEM により形態観察を行い，XRD により結晶構造，XPS により表面電子状態を調査した。電気化学測定は，回転ディスク電極を用いて行い，参照極として Ag/AgCl 電極，対極として Pt 線を用いた。また，電気化学測定は 60°C の 0.1 M $HClO_4$ 中で全て行った。なお，電極上の Pt 量は，7.23 $\mu g_{\text{-Pt}}\,cm^{-2}$ とした。

３．結果および考察

CS の SEM 像からコア材であるシリカビーズ由来の球形を維持していることが確認された。また，Pt/CS 表面に Pt 粒子がナノサイズで担持されている様子が観察された。Pt/CS の XRD パターンから算出された Pt の結晶子サイズは約 5.7 nm であった。Pt/CS の起動停止耐久性試験前後の対流ボルタモグラムの結果を Fig.1 に示した。Pt/CS は市販触媒と比較すると，高い初期活性を示した。また，耐久試験前後の活性保持率は約 33.2%であり，市販触媒(約 0.7%)より高い値となった。よって，Pt/CS は高い活性と耐久性を示すことからカソード触媒として十分な性能をもつことが判明した。

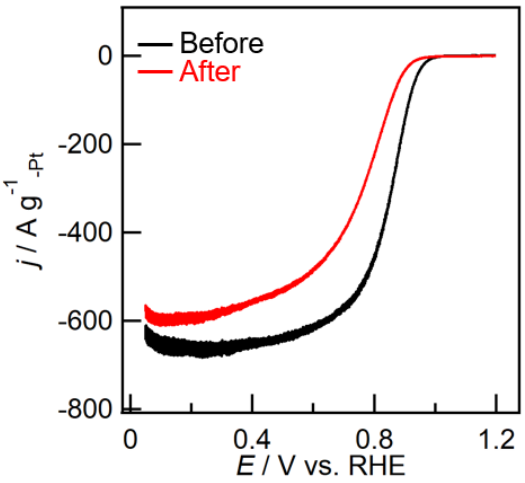


Fig. 1 Hydrodynamic voltammograms of Pt/CS, before and after durability test in 0.1 M $HClO_4$. Ω = 1600 rpm;

(1) T. Saida, T. Kogiso and T. Maruyama, Chemistry Letter, Vol. **45**, pp. 330-332 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C16

銀および酸化銀ナノシートの作製と光活性評価

○鯉沼 陸央 1、西川 凛太郎 1、中尾 果南 1、畠山 一翔 1、伊田 進太郎 1（1. 熊本大学）

Preparation and photoactivity of silver and silver oxide nanosheets
Michio Koinuma,[1] Rintato Nishikawa,[1] Kana Nakao,[1] Kazuto Hatakeyama,[1] and Shintaro Ida[1] (Kumamoto Univ.,[1])

1．目的

銀イオン(Ag^+)は、0.01 ppm 程度の低濃度でも微生物（ウイルス・細菌・真菌等）の細胞内に取り込まれて微生物に障害を与えることができるため、抗菌、抗ウイルス剤として幅広く利用されている。一方、酸化銀を還元して得られる銀は導電性デバイスとしての利用や、局在表面プラズモン共鳴による多色性物質、バイオセンサーなどへの応用が可能である。また、酸化銀または銀と酸化チタン光触媒と複合化させたハイブリッド材料は、酸化チタンの光触媒性を利用することで、酸化銀または銀を効率よく銀イオンへ変換できることから、非常に高い抗菌性を持つことが期待される。したがって、比表面積の大きくなる酸化銀および金属銀層状体のナノシート化は、酸化銀や銀がもつ特性を微量でより有効に利用できるものと考えられるが、イオン化傾向の小さい銀では、安定な（水）酸化銀が形成できないため、厚さがナノメートルスケールのナノシートは作製されていない。

そこで、本研究では、モノカルボン酸を鋳型として層状酸化銀を、その層状酸化銀を剥離することで層状酸化銀ナノシートをその後化学還元して銀ナノシートを作製したので報告する。また、酸化銀および酸化チタンナノシートのハイブリッド化合物の作製にも成功した。

2．実験

水またはエタノールに溶解した種々のモノカルボン酸溶液に硝酸銀を加え、さらに水酸化リチウム水溶液を追加すると層状銀酸化物が生成した。その層状酸化銀をドデシル硫酸ナトリウム水溶液中に加え、超音波処理を行うと、一部が層剥離し、酸化銀ナノシートが生成した。酸化銀ナノシートをヒドラジン水溶液中で還元すると銀ナノシートに変化した。酸化銀ナノシート分散液と酸化チタンナノシート分散液を混合するだけで、酸化銀／酸化チタンハイブリッド体が作製できた。組成分析は FT-IR、XRD、TEM, SEM, AFM, XPS、および Auger で行った。光触媒特性は、Rhodamine B の光分解反応の濃度変化を UV-Vis で評価した。

3．結果および考察

Fig.1 は、鋳型のモノカルボン酸として、ウンデカン酸を用いて作製した酸化銀ナノシート(a)とヒドラジン処理後の銀ナノシート(b)の AFM 像を示している。ともに厚さが 3 nm 程度であり、これは、酸化銀にウンデカン酸イオンが結合している長さとほぼ一致している。また、XPS および FT-IR 分析結果から、銀とモノカルボン酸の両方が存在していること、Auger スペクトルからヒドラジン処理によって、0 価の金属銀が生成したことが分かった。電子線の回折像によると、作製した銀ナノシートは単結晶であることも分かった。

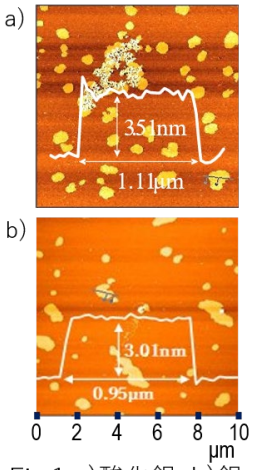


Fig.1 a)酸化銀, b)銀ナノシートのAFM像

Fig.2 は、作製した酸化銀ナノシートと酸化チタンナノシートとのハイブリッド体を用いた Rhodamine B の光分解反応の反応時間依存性を示している。光照射しないと全く Rhodamine B の分解反応は進行しなかったが、酸化銀ナノシートに紫外線を照射すると分解がかなり速く進行することが分かった。この分解反応は酸化チタンナノシートよりも速いため、これは、光照射によって、銀ナノシートの金属イオン(Ag^+)が生成し、Ag^+が光分解反応を促進しているためであると考えられる。

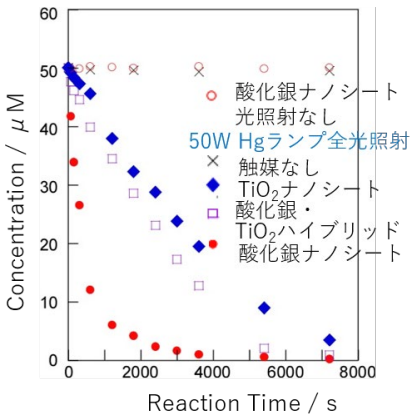


Fig.2 酸化銀ナノシートおよび酸化銀/TiO_2ハイブリッドの Rhodamine Bの光分解反応

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション1（一般講演1）

座長:篠原 寛明(富山大学)

2021年9月8日(水) 08:30 〜 09:30 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[1D01] Electrochemical sensor for continuous monitoring of L-glutamine using L-glutamine-binding protein

髙松 祥平[1,2]、李 鎭熙[1]、浅野 竜太郎[2]、津川 若子[2]、池袋 一典[2]、○早出 広司[1] （1. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University、2. 東京農工大学大学院工学研究科生命工学専攻）

08:30 〜　08:45

[1D02] Stabilization of DET-type glucose dehydrogenase complex by introducing inter-subunit disulfide bonds

○島﨑 順子[1]、吉田 裕美[2]、早出 広司[1] （1. ノースカロライナ大学チャペルヒル校　ノースカロライナ州立大学、2. 香川大学）

08:45 〜　09:00

[1D03] ポリマーモノリスへの無電解金めっきによる多孔質マイクロニードル電極とグルコースセンサの開発

○甲斐 洋行[1]、熊谷 明哉[1,2,3,4] （1. 東北大学 材料科学高等研究所、2. 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点、3. 東北大学大学院 環境科学研究科、4. 東北大学 先端スピントロニクス研究開発センター）

09:00 〜　09:15

[1D04] Engineering of D-Amino Acid Oxidase to Achieve Quasi-Direct Electron Transfer Type D-Serine Sensor

○畑田 実香[1]、Boyer Allie[1]、Le Thy[1]、島﨑 順子[1]、早出 広司[1] （1. The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:15 〜　09:30

©公益社団法人 電気化学会

1D01

Electrochemical sensor for continuous monitoring of L-glutamine using L-glutamine-binding protein

Shouhei Takamatsu[1,2], Jinhee Lee[1], Ryutaro Asano[2], Wakako Tsugawa[2],
Kazunori Ikebukuro[2] and ○Koji Sode[1]
(The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[1], Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering Tokyo University of Agriculture and Technology[2])

---

1. Objectives

In situ, real-time, continuous measurement of nutrients and metabolites, where the continuous measurement system is inserted/placed directly into the environment where the target analytes exist, is ideal because it allows for more effective feedback control. However, there are still limited availabilities of biosensors, except the ones using for the continuous glucose monitoring (CGM) systems for the control of blood glucose levels in diabetic patients. The electrochemical glucose sensing is achieved by combining an excellent and gold standard enzyme, glucose oxidase. Among various biosensing molecules, periplasmic binding proteins (PBPs), which are naturally associated with ATP-binding cassette (ABC) transporters and play a role in the cellular uptake of various molecules, have been extensively studied and utilized in the construction of biosensing systems. PBPs are composed of two binding domains linked via a hinge region that dynamically changes its conformation upon ligand binding. In this study, a continuous L-glutamine monitoring system is developed for future bioprocess control, using one of the PBPs, L-glutamine-binding protein (QBP), which recognizes L-glutamine specifically, with the combination of an electrochemical principle, an intermittent pulse amperometry (IPA).

2. Method

Recombinantly prepared bacterial L-glutamine-binding protein (QBP), was used in this study. QBP was immobilized on gold disk electrode using self assembled monolayer (SAM). Thus immobilized QBP was then modified by 1-[3 (succinimidyloxycarbonyl) propoxy]-5-ethylphenazinium trifluoromethanesulfonate (arPES).

3. Result and Discussion

The specificity of QBP toward various amino acids were investigated using intrinsic fluorescence change based on conformation change of QBP upon the binding of target, revealing that QBP is strictly specific for L-glutamine. Using square wave voltammetry, the successive modification of QBP by PES was confirmed by detecting its identical redox peak. In addition, the L-glutamine concentration-dependent redox peak current change was observed by SWV, in the presence of various concentrations of L-glutamine. Then, the IPA measurements revealed that L-glutamine concentration-dependent Current was observed for both reduction and oxidation currents. Both reduction and oxidation Δcurrents showed linearity with logarithmic L-glutamine concentrations. The continuous monitoring of L-glutamine concentration was also successively achieved when L-glutamine concentration was changed (increased and decreased) continuously, using a flow cell-based sensing system. These results revealed that the continuous monitoring of increase and decrease in L-glutamine concentration was achieved using electrodes with PES-modified QBP, based on the IPA sensing principle.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D02

Stabilization of DET-type glucose dehydrogenase complex by introducing inter-subunit disulfide bonds

○Junko Okuda-Shimazaki[1], Hiromi Yoshida[2], Koji Sode[1] (Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[1]., Life Science Research Center and Faculty of Medicine, Kagawa University[2])

1. Objective

The direct electron transfer (DET) type flavin adenine dinucleotide glucose dehydrogenase (FADGDH) is a heterotrimeric enzyme, which is composed of three subunits; a small subunit working as hitchhiker protein, a catalytic subunit harboring FAD/3Fe4S cluster, and a three heme *c*s containing electron transfer subunit. This heterotrimeric structure is very unique among GMC oxidoreductase family. The presence of electron transfer subunit makes this enzyme capable to transfer electron directly to the electrode which is recognize as a DET-type enzyme.

Our former achievement revealed that the catalytic/small subunits complex structure (PDB:6a2u)[1] harbors the intrinsic disulfide bond between catalytic/small subunits, which contributes the stabilization of this enzyme. Besides, DET type FADGDH showed two phase thermal inactivation, where the first phase is due to the dissociation of electron transfer subunit from heterotrimer complex[2]. This was confirmed by the chemical crosslinking of heterotrimer complex with glutaraldehyde brought the high thermal stability. Therefore, the stability of this heterotrimeric enzyme is strongly dependent on the interaction of electron subunit with catalytic/small subunits complex. These observations suggested that introduction of the inter-subunit disulfide bonds may improve the stability of this enzyme. In this study, the stabilization of heterotrimeric FADGDH is reported, which was achieved by designing and introducing inter-subunit disulfide bonds.

2. Methods

Amino acid substitution to cysteine residues were carried out by predicting the residues existing on the surface of each subunit, to form inter-subunit disulfide bonds. Recombinantly prepared FADGDH mutant complexes were purified by affinity chromatography. The catalytic activity and thermal stability were investigated. Then DET-type sensors were constructed by immobilizing mutant FADGDH on the gold electrode with self-assembled monolayer (SAM) layer, and investigated their DET ability.

3. Results and Discussion

From the constructed several mutants, we identified the positions where cysteine residues should be introduced. These mutants with additional cysteine residues were recombinantly prepared as the soluble heterotrimer complex, without losing their catalytic activities. The designed and prepared cysteine-substituted FADGDHs showed drastic increase in the thermal stability, which was not inactivated under 65℃ of incubation for more than 30 min. Electrochemical investigation suggested that the cysteine-substituted FADGDHs kept their characteristic DET ability to the electrode, indicating that the designed engineered DET type FADGDHs give promise the future application for the continuous glucose monitoring system.

1) H. Yoshida, K. Kojima, M. Shiota, K. Yoshimatsu,T. Yamazaki, S. Ferri, W. Tsugawa, S. Kamitori and K. Sode, *Acta Cryst.* **D75**, 841 (2019).
2) T. Yamazaki, W. Tsugawa and K. Sode, *Biotechnology Letters* **21**, 199 (1999).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

09:00 〜 09:15 (2021年9月8日(水) 08:30 〜 09:30 D会場(S4))

[1D03] ポリマーモノリスへの無電解金めっきによる多孔質マイクロニードル電極とグルコースセンサの開発

○甲斐 洋行[1]、熊谷 明哉[1,2,3,4] （1. 東北大学 材料科学高等研究所、2. 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点、3. 東北大学大学院 環境科学研究科、4. 東北大学 先端スピントロニクス研究開発センター）

©公益社団法人 電気化学会

1D04

Engineering of D-Amino Acid Oxidase to Achieve Quasi-Direct Electron Transfer Type D-Serine Sensor

Mika Hatada, Allie Boyer, Thy Le, Junko Shimazaki, and Koji Sode
(The Joint Department of Biomedical Engineering,
The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University)

1. Objective

D-serine exists in the mammalian brain and is a potential coagonist for the N-methyl-D-aspartate (NMDA) glutamate receptor. It likely has a major role of modulation in NMDA receptor-mediated neurotransmission, neurotoxicity, synaptic plasticity, and cell migration. D-Ser is also focused as a biomarker related to the development of cognitive disorders such as Schizophrenia, age-related cognitive decline, Alzheimer's disease, depression, and anxiety[1]. A D-Ser sensor will be useful in predicting the onset of cognitive disorders, improving treatment outcomes, and monitoring dosage for the treatment of cognitive disorders. D-amino acid oxidase (DAAO) has been used as a biorecognition molecule for D-Ser measurement, and the development of electrochemical sensors for D-Ser using DAAO have been reported. Regarding the principle of enzyme based electrochemical sensor, direct electron transfer (DET) based principle is ideal, however, DAAO does not have DET ability. In this study, we report the engineering of DAAO to be converted into the "quasi-DET type" enzyme by the modification of amine-reactive phenazine ethosulfate (arPES)[2], by designing and introducing Lys residue at the proper position for electron transfer. Then, we evaluated the engineered enzymes electrochemically to investigate the electron transfer ability to the electrode via modified arPES.

2. Method

The designing of engineered DAAO was carried out by observing the 3D structure of DAAO using PyMOL molecular Graphics System, Version 2.3.3 Schrödinger, LLC. According to the design, we constructed expression vector for engineered DAAO, and mutant enzymes were prepared using *Escherichia coli* as the host microorganism. The dye-mediated dehydrogenase activity of prepared enzymes was evaluated. Then, arPES modified enzymes are immobilized on the electrode and the chronoamperometry measurement was performed to evaluate the quasi-DET ability of engineered enzymes.

3. Result and discussion

First, we designed engineered DAAO by introducing Lys residue to be modified with arPES at the proximity of FAD, the cofactor of DAAO, from its 3D structure. We selected three residues to be substituted with Lys according to the criteria that they do not interact with the substrate or FAD, they are not important for catalytic reaction, they are on the surface of the enzyme, they are located within 20 Å from N5 of FAD, and they are around the substrate pocket, according to our previous designing strategies[3,4]. The control enzyme and Lys introduced mutants (mutant 1-3) are produced recombinantly and purified. As the results of enzymatic activity evaluation, all three mutants kept comparable activity compared with the control enzyme. Therefore, all three mutant enzymes were modified by arPES and evaluated electrochemically. As the result of chronoamperometry measurement of various concentration of D-Ser using arPES modified enzyme immobilized electrode, all electrodes with control and three mutant enzymes showed the increasing of the resulting current depend on the D-Ser concentration. Especially, mutant 3 showed highest resulting current for all D-Ser concentration range (0.025-30 mM). Therefore, arPES modified mutant 3 showed the improved quasi-DET ability.

(1) M-A. B. MacKay, M. Kravtsenyuk, R. Thomas, N.D. Mitchell, S.M. Dursun, and G.B. Baker, *Frontiers in Psychiatry* **10,** 25 (2019)
(2) M. Hatada, N. Loew, Y. Inose-Takahashi, J. Okuda-Shimazaki, W. Tsugawa, A. Mulchandani, and K. Sode, *Bioelectrochemistry* **121**, 185 (2018)
(3) K. Hiraka, K. Kojima, W. Tsugawa, R. Asano, K. Ikebukuro, and K. Sode, *Biosens. Bioelectron.* **151**, 111974 (2019)
(4) M. Hatada, S. Saito, S. Yonehara, W. Tsugawa, R. Asano, K. Ikebukuro, and K. Sode, *Biosens. Bioelectron.* **177**, 112984 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション2（一般講演2）

座長:井上 久美(山梨大学)

2021年9月8日(水) 09:30 〜 10:30 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[1D05] TEMPO酸化セルロースナノファイバー(TOCN)フィルムを用いた血漿中コルチゾールバイオセンサの構築

○中山 晴菜[1]、坂元 博昭[1]、北村 武大[2]、森田 祐子[2]、髙村 映一郎[1]、末 信一朗[1] （1. 福井大学大学院、2. 第一工業製薬）

09:30 〜 09:45

[1D06] The development of an electrochemical biosensor for assessment of traumatic brain injury

○Khanwalker Mukund[1]、李 鎭熙[1]、Nguyen Napoleon[1]、早出 広司[1] （1. The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:45 〜 10:00

[1D07] ダイヤモンド電極を用いた分子標的薬パゾパニブ血漿中濃度の測定

○緒方 元気[1,2]、齋木 琢郎[3]、澤村 晴志朗[2]、ラズビナ オリガ[4]、渡邊 航太[4]、加藤 理都[4]、浅井 開[1]、松本 吉史[3]、森山 雅人[3]、西條 康夫[3]、楠原 洋之[5]、栄長 泰明[1]、日比野 浩[2] （1. 慶應義塾大学理工学部化学科、2. 大阪大学大学院医学系研究科統合薬理学、3. 新潟大学大学院医歯学総合研究科腫瘍内科学分野、4. 新潟大学医学部、5. 東京大学大学院薬学系研究科分子薬物動態学教室）

10:00 〜 10:15

[1D08] 金ナノ粒子/セルロースナノファイバ複合膜を用いた汗成分のセンシング

○松井 響平[1]、保田 聖二[1]、定永 靖宗[1]、椎木 弘[1] （1. 大阪府立大学）

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1D05

TEMPO 酸化セルロースナノファイバー(TOCN)フィルムを用いた血漿中コルチゾールバイオセンサの構築

○中山晴菜[1]，坂元博昭[1]，北村武大[2]，森田祐子[2]，髙村映一郎[1]，末信一朗[1]
（福井大院　工[1]，第一工業製薬株式会社[2]）

Construction of biosensor for detecting cortisol levels using TEMPO oxidation cellulose nanofiber films

Haruna Nakayama[1], Hiroaki Sakamoto[1], Takeo Kitamura[2], Yuko Morita[2], Eiichiro Takamura[1], and Shin-ichiro Suye[1] (Univ of Fukui[1], DKS Co., Ltd.[2])

1．目的

ストレスとは人間が外部からの刺激に対し引き起こす心身の応答であり、コルチゾールの分泌と正の相関をもつ。コルチゾールはストレスホルモンと呼ばれており、従来は酵素免疫測定をもちいた検出が一般的であった。しかし、コルチゾールには日内変動があることから連続的なモニタリングが必要となる。そこで本研究では電気化学測定による検出を目指した。

本研究室ではこれまでに直径 4 nm の TEMPO 酸化セルロースナノファイバー(TOCN)を架橋することで比表面積の高く、生体分子拡散可能なナノ細孔分離フィルターを開発してきた。本研究では、この TOCN ナノ細孔分離フィルター表面へ抗コルチゾール抗体を固定化することにより、分子認識機能を新たに付与した。このフィルターを、電極表面上で成膜することで、夾雑物を除去し、選択性の高い電気化学的なコルチゾールバイオセンサを構築した(Fig. 1)。本要旨ではモデル実験として抗原にウシ血清アルブミン(BSA)を用いた結果を示す。

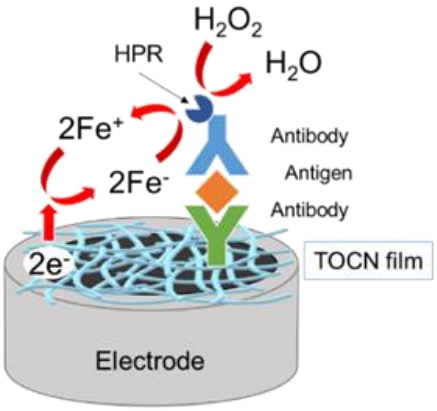


Fig.1 Schematic image of modified electrode

2．実験

TOCN 水分散体と抗 BSA IgG 抗体を混合し、1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide Hydrochloride と N-Hydroxysuccinimide を用いた TOCN 表面のカルボキシ基の活性化により TOCN と抗体とを架橋し、抗体修飾 TOCN 分離膜を作製した。架橋後の水分散体をグラッシーカーボン(GC)電極上に滴下、乾燥させた。作製した修飾電極上で抗原、HRP(Horseradish peroxidase)標識抗 BSA IgG 抗体の順に反応させた。作製した電極を作用電極とし、対極に白金、参照極に Ag/AgCl を用いた 3 電極系によってセンサ評価を行った。メディエーターであるフェロセンの酸化電位である+0.3 V vs. Ag/AgCl 印加し、クロノアンペロメトリーを行った。本要旨では検出対象抗原モデルとして BSA を用いた系について報告する。

3．結果および考察

作製した電極のセンサ応答プロファイルを Fig. 2 に示す。抗原存在下で反応を行った電極(Fig.2(a))では、基質である過酸化水素を電解液中へ 50 µL 滴下した際(右図 100 秒)、およそ 0.03 µA の還元電流が確認された。一方で、抗原非存在下および異なる抗原(Lyz)存在下では還元電流が確認されなかった。また、コントロールとして緩衝液を滴下した際(右図 50 秒)にも還元電流は確認されなかった。以上より、センサ電極上における HRP の触媒活性を用いた過酸化水素の還元反応および選択性が明らかとなった。従って、抗体により架橋された TOCN フィルムを用いることで抗体の高感度・高選択性を有した電気化学バイオセンサの構築が可能であることが示唆された。本要旨では抗原に BSA を用いているが、当日にはコルチゾールを用いた結果も報告を行う。

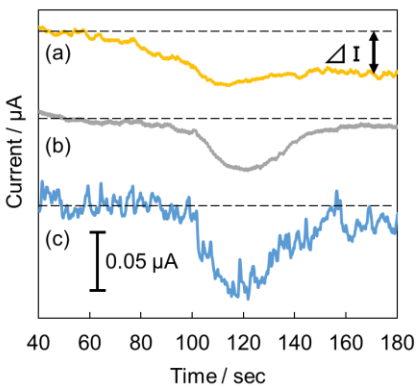


Fig.2 Amperometric curve on modified electrode. Each sample was used different levels of BSA solution, and Lysozyme solution. (a)6 µg/ml BSA, (b)0 µg/ml BSA, (C)6 µg/ml Lysozyme.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D06

The development of an electrochemical biosensor for assessment of traumatic brain injury

○Mukund Khanwalker, Jinhee Lee, Napoleon Nguyen, Koji Sode
Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University, Chapel Hill, NC, USA

１．Objective

Traumatic brain injury (TBI) is defined as a neurotrauma caused by a mechanical force applied to a head and is crucial to have an appropriate clinical therapy. To diagnose TBI, cranial computer tomography (CT) is commonly used, however, CT sometimes fails to find mild TBI (mTBI). Recently, a blood-based biomarker, glial fibrillary acidic protein (GFAP) and ubiquitin C-terminal hydrolase L1 (UCH-L1) have been regarded a promising marker for mTBI, as they become present in serum soon after TBI cause. Since GFAP and UCH-L1 display their peak concentrations within a few hours of the incident, it is essential that measurement occurs in a rapid, on-site manner. However, there are still limited availabilities for the handheld diagnostic device for onsite uses. In this study, electrochemical sensors, based on faradaic electrochemical impedance spectroscopy (EIS), were developed for TBI biomarkers, using anti-GFAP antibody or anti-UCH-L1 antibody functionalized gold electrodes.

２．Method

Gold disk electrodes were functionalized with anti-UCHL1 IgG and anti-GFAP IgG using self-assembled monolayer (SAM). Protein A-G molecules were also incorporated within the complex to attain more site-directed immobilization of IgG antibody due to binding of the Fc region. EIS was performed with potassium ferricyanide as the redox probe with a biased potential of 0.2mV vs Ag/AgCl.

３．Result and discussion

EIS provides fast and reliable measurement which can account for the separate time courses of each marker. The value of impedance is dependent on the frequency at which the sinusoidal voltage input is applied. Therefore, an optimized frequency can be used to best represent binding or interaction of a target molecule to a molecular recognition element. The optimal binding frequency (OBF) is dependent on the size of the antigen-antibody complex. The molecular size of the antigen-antibody complex will influence steric hindrance and close packing factor near the electrode. As a result, the conductivity or the way electrons flow through the complex is affected, further influencing the resistance and response at each frequency. The unique molecular structure of each target/recognition element led to a distinct optimal binding frequency. After determining the optimal binding frequency, a calibration curve was plotted for GFAP and UCH-L1. It was found that impedance increased logarithmically with concentration for both markers. The results indicated that simultaneous measurement would be possible using EIS for the mTBI biomarkers.

References:

[1] A. Goyal et al., J. Neurotrauma, 30, (11), 946–957, Jun. 201.
[2] L. Papa et al., J. Neurotrauma, 31, (22), 1815–1822, Nov. 2014.
[3] P. Bishop, et al., Biochem. J., 473, (16), 2453–2462, Aug. 2016.
[4] T. Ostendorp, et al., Biochim. Biophys. Acta Mol. Cell Res., 1813, (5), 1083–1091, May 2011.
[5] B. Kim, et al., Biochem. Biophys. Res. Commun., 503, (4), 2899–2905, Sep. 2018.
[6] C. Das et al., Proc. Natl. Acad. Sci., vol. 103, (12), 4675–4680, Mar. 2006.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D07

ダイヤモンド電極を用いた分子標的薬パゾパニブ血漿中濃度の測定

○緒方元気[1,2]，齋木琢郎[3]，澤村晴志朗[2]，ラズビナ オリガ[3]，渡邊航太[3]，加藤理都[3]，浅井開[1]，
松本吉史[3]，森山雅人[3]，西條康夫[3]，栄長泰明[1]，日比野浩[2]
（慶應大[1]，大阪大[2]，新潟大[3]）

Electrochemical Measurement of Plasma Concentration of Molecular Target Drug Pazopanib Using Boron-Doped Diamond Electrodes

Genki Ogata[1,2], Takuro Saiki[3], Seishiro Sawamura[2], Razvina Olga[3], Kota Watanabe[3], Rito Kato[3], Kai Asai[1], Yoshifumi Matsumoto[3], Masato Moriyama[3], Yasuo Saijo[3], Yasuaki Einaga[1], and Hiroshi Hibino[2]
(Keio Univ.,[1] Osaka Univ.,[2] Niigata Univ.[3])

１．目的

経口分子標的薬の抗がん剤は、従来の殺細胞薬に比べ毒性が軽微とされるが、それでもなお、投与開始後の早期から有害事象に遭遇することが少なくない。これらの薬剤は、体表面積などによる患者ごとの投与量調節をせずに固定用量で投与される。一方、患者間の血漿中濃度の多様性や、濃度と治療効果・有害事象との関連が、近年、着目されている。これらの知見から、患者一人ひとりに対し、血漿薬物濃度に基づいて投与法を個別化・最適化することが重要と考えられるようになってきた[1]。しかし、現在、薬物濃度測定の主流である高速液体クロマトグラフ質量分析計(HPLC-MS/MS)は、高価であるため、多くの医療施設では設置できない。外注の場合、検査結果を得るまで 1〜2 週間を要する。以上より、分子標的薬のモニタリングとその迅速な活用は、臨床の現場において不十分である。この課題にアプローチするため、本研究では、先端素材ダイヤモンドセンサを駆使した電気化学的測定法を創出した。

２．実験

測定対象として、経口分子標的薬パゾパニブを選定した。電気化学測定には、ホウ素濃度 1%ドープダイヤモインド電極を作用電極とし、対極には白金線、参照極には銀/塩化銀電極を使用した。基礎実験として、採取したラット血漿に既知濃度のパゾパニブを添加し、測定法を検証した。除タンパクのために、薬を含む血漿サンプル 100 μL に対しアセトニトリルを添加した。続けて、サンプルを 20,000 G で 2 分間遠心し、上清 100 μL を測定に使用した。次に、パゾパニブをラットに経口投与したのちに採血し、同様の手順により血漿中濃度の時間経過をダイヤモンド電極により電気化学測定をした。

３．結果および考察

既知濃度のパゾパニブを含む血漿サンプル 100 μL に対しアセトニトリルを添加し､サンプルを 20,000 G で 2 分間遠心することにより血漿タンパク質を除去した。その後、上清 100 μL を用いてダイヤモンド電極を作用電極とし電気化学測定をした。その結果、推奨治療濃度域をカバーする 0~150 μM で定量が可能であった。測定は約 35 秒の短時間で、サンプル処理を含めても全工程が 10 分以内で完了した。次に、ラットにパゾパニブを経口投与したのちに採血し、同様の手順により血漿中濃度の経時変化を測定した。最高血中濃度到達時間 T_{max} は〜4 時間となり、先行研究における薬物動態の結果と類似していた。さらに、測定チャンバーの改良により、手のひらサイズのデバイスを作製した。これにより、測定感度は維持しつつ、ファラデーケージを必要としない省スペースでの測定が可能となった。迅速、簡便、安価な本計測法の展開により、経口分子標的薬のオーダーメイド治療が可能になると期待される。

1. Westerdijk, K. *et al.* Imatinib, sunitinib and pazopanib: From flat-fixed dosing towards a pharmacokinetically guided personalized dose. *Brit J Clin Pharmaco* **86**, 258–273 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D08

金ナノ粒子/セルロースナノファイバ複合膜を用いた汗成分のセンシング

○松井響平，保田聖二，定永靖宗，椎木　弘（阪府大院工）

Sensing of sweat components using gold nanoparticles/cellulose nanofiber composite membranes
Kyohei Matsui, Seiji Yasuda, Yasuhiro Sadanaga and Hiroshi Shiigi (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

金ナノ粒子（AuNPs）は，塩化金酸イオンをクエン酸塩などを用いて化学的に還元することで容易に形成でき，化学安定性や高い発色性など優れた特性を有することからバイオ分析の分野などで広く用いられている．一方，セルロースナノファイバ（CNF）は植物や微生物といったバイオマスから得られ，セルロース鎖が相互に水素結合して形成されたミクロフィブリルの束状構造からなっている．CNF からなる構造物は，軽量でありながら高い機械強度や柔軟性を持つなど優れた特性を有していることから，自動車や電子部品など様々な分野で応用され，天然由来の素材として注目されている．本研究グループでは，AuNPs と CNF を複合化させることで，導電性，柔軟性や高い機械強度といった AuNPs と CNF のそれぞれの特徴を併せ持つ導電材料を開発した．本研究では，この複合膜を電極として用いた汗成分のセンシングについて検討を行い，ウェアラブルデバイスへの適用を試みた．

２．実験

クエン酸ナトリウム水溶液にテトラクロロ金(III)酸四水和物を加え, 80 ℃で 20 分間撹拌することで AuNPs（粒径 30 nm）分散液を得た．AuNPs と CNF を混合して得られた複合液をろ過し，乾燥させることで複合膜を得た．グルコースオキシダーゼ（GOD），牛血清由来アルブミン，グルタルアルデヒドを含むリン酸緩衝液（pH 7.0）を複合膜上に塗布し，4 ˚C で一晩乾燥させることで酵素膜を形成させた．作製した酵素固定化電極を作用極として電気化学測定を行った．食事前後の汗を採取し，+0.6 V の定電位を印可して汗中に含まれるグルコース濃度の経時変化を測定した．

３．結果および考察

AuNP と CNF は混合溶液中において自発的に結合し，ろ過により水溶媒を除去することによって AuNP/CNF 複合膜を得た．この複合膜の比抵抗率は，AuNP 含有率 1 vol%以下では絶縁性（1.7×10^{7} Ω cm）であったが，AuNP 含有量の増加とともに大きく減少し，13 vol%では金板（2.9×10^{-6} Ω cm）と同等の導電性を示した. 複合膜を作用極として $K_3[Fe(CN)_6]$溶液中でサイクリックボルタンメトリーを行ったところ，AuNP 含有量が 3.8 vol%以上のとき，$[Fe(CN)_6]^{3-}$の酸化還元に基づく典型的な応答が見られた．また，ピーク電流より複合膜の有効表面積を見積もったところ，13 vol%では幾何面積の約 1.3 倍の大きさであった．

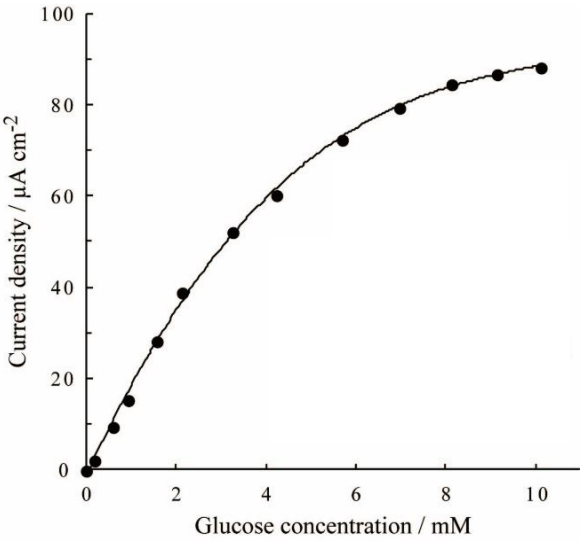


Fig.1 Dependence of the current response on glucose concentration obtained at GOD modified AuNPs/CNF electrodes.

この複合膜に GOD を固定した酵素電極を作製した．これを作用極として電解液中のグルコースに対する応答を調べた結果，グルコース濃度の上昇に伴い，電流値が上昇した．濃度に対して電流値をプロットすると Michaelis-Menten 式に基づく曲線が得られ, 0.01 mM～10 mM のグルコース濃度領域で電流応答が良好な濃度依存性を示した（Fig.1）．Lineweaver-Burk プロットによる解析の結果，酵素と基質の親和性を表す Michaelis-Menten 定数 K_m は 5.6 mM と算出され，酵素と基質の高い親和性が示された．このグルコースセンサを用いて，汗中に含まれるグルコース濃度を評価した．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション3（一般講演3）

座長:栄長 泰明(慶應義塾大学)

2021年9月8日(水) 10:45 ～ 11:30 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[1D09] ジメチルペリレンテトラカルボキシジイミドを cathodic電気化学発光基質に用いるバイポーラ電極系によるドーパミン検出および二次元イメージング

○小松 万葉[1]、岩間 智紀[1]、井上（安田） 久美[1,2]、伊野 浩介[3]、珠玖 仁[1,3] （1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 山梨大学大学院総合研究部、3. 東北大学大学院工学研究科）

10:45 ～ 11:00

[1D10] がん転移能評価指標としてのグルコースアナログの利用

○深谷 美優[1]、菅原 梨沙[1]、今村 美空[1]、斉藤 美佳子[1] （1. 東農工大・生命工学）

11:00 ～ 11:15

[1D11] 微小バイポーラ電極アレイを用いたアルカリホスファターゼの電気化学的定量評価に基づく細胞の分化状態の観察

○赤坂 理世[1]、伊野 浩介[2]、梨本 裕司[2,3]、珠玖 仁[2] （1. 東北大学大学院 環境科学研究科、2. 東北大学大学院 工学研究科、3. 東北大学 学際科学フロンティア研究所 ）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1D09

ジメチルペリレンテトラカルボキシジイミドを cathodic 電気化学発光基質に用いるバイポーラ電極系によるドーパミン検出および二次元イメージング

○小松万葉[1]，岩間智紀[1]，井上（安田）久美[1,2]，伊野浩介[3]，珠玖仁[1,3]（東北大院環境[1]，山梨大[2]，東北大院工[3]）

Dopamine detection and 2D imaging of its distribution using dimethyl-perylene-tetracarboxylic-diimide as a cathodic electrochemiluminescence substrate on bipolar electrode system

Mayo Komatsu,[1] Tomoki Iwama,[1] Kumi Y. Inoue,[1,2] Kosuke Ino[3] and Hitoshi Shiku[1,3] (Grad. Sch. Env., Tohoku Univ.,[1] Univ. Yamanashi,[2] Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.[3])

１．目的

バイポーラ電極（BPE）と電気化学発光（ECL）を組み合わせた分析法は、BPE のリード線が不要であるという構造的特長から、多点配置することで高時空間分解能を有する電気化学イメージング基盤として期待される[1]。我々は還元反応により発光を生じる cathodic ルミノフォアを BPE/ECL 系に用いることで、従来では検出できなかったドーパミン（DA）の検出を可能にした[2]。しかし、前報で用いたルミノフォアは発光に大きな電位（-1.6 V）を要するため BPE アノードにかかる電位が大きくなり、DA の酸化反応に伴って生じる水の酸化反応により S/N 比が低くなる課題があった。本研究ではより貴な電位（-0.4 V）で発光を生じる *N,N'*-dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylicdiimide（PDI-CH_3）を乾燥修飾した BPE カソードを用いることで DA 検出の S/N 比向上を行い、イメージングへの応用可能性を示した。

２．実験

〈DA 検出〉グラッシーカーボン電極（直径 1 mm）を BPE とし、BPE カソードには 27 mM PDI-CH_3 懸濁液を、BPE アノードには 1 mg/mL multi-walled carbon nanotube（MWCNT）分散液（in 1% Nafion を含む EtOH）をそれぞれ 4 µL 滴下し、乾燥した。Pt 駆動電極をパターニングしたガラス基板上にサンプルセルと ECL セルを設け、サンプルセルに DA のリン酸緩衝液（PBS, pH 7.4）溶液を、ECL セルに 0.1 M $K_2S_2O_8$ 溶液（in PBS）を充填した。BPE の両端を各セルに、参照電極（RE;Ag/AgCl sat. KCl）をサンプルセルに挿入し、0.0-2.5 V で電位掃引（50 mV/s）しながら CCD カメラで BPE カソード表面を撮影した（Fig. 1）。〈2D イメージング〉異方導電性シート（電極直径 3-20 µm）を BPE アレイとし、BPE カソードに PDI-CH_3 懸濁液を、BPE アノードに MWCNT 分散液をそれぞれ 8 µL 滴下し、乾燥した。サンプルセルに PBS を、ECL セルに $K_2S_2O_8$ 溶液を充填した。駆動電極（Pt 板）を各セルに、RE をサンプルセルに挿入して 2.0 V 印加し、2.1 mM DA 溶液（in PBS）50 µL を、シリンジを用いてサンプルセルに流入しながら CCD カメラで BPE カソード表面を撮影した。サンプルセル、ECL セル側の駆動電極をそれぞれポテンショスタットの対極（CE）端子、作用極（WE）端子に接続し、WE, RE 間に電位を印加した。

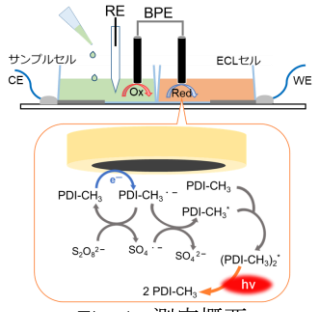


Fig. 1. 測定概要

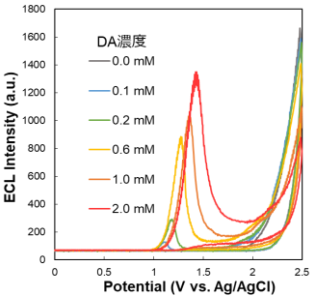


Fig. 2. DA 濃度変化による ECL 輝度変化

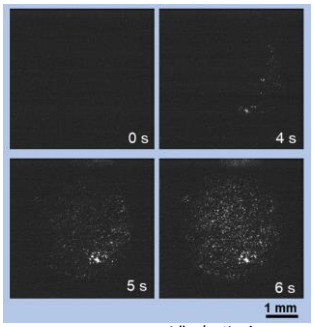


Fig. 3. DA の濃度分布イメージング

３．結果および考察

DA 検出実験では、DA 存在下における ECL 輝度が 1.1-1.4 V で極大値を示し、0.1-2.0 mM の範囲で DA 濃度と正の相関を示した（Fig. 2）。2D イメージング実験では BPE カソードで生じる発光により、DA の濃度分布を発光輝度分布として観察した（Fig. 3）。以上より、水の酸化反応の影響が少ない電位における DA 検出による S/N 比向上に成功し、イメージングへの応用可能性が示された。今後は神経細胞の DA 放出イメージングに向けた検討を行う。

(1) Tomoki Iwama *et al.*, *Analyst*, 2020, **145**, 6895–6900
(2) Tomoki Iwama *et al.*, *ChemElectroChem* 2021, DOI:10.1002/celc.202100675

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D10

がん転移能評価指標としてのグルコースアナログの利用

○深谷美優[1]，菅原梨沙[1]，今村美空[1]，斉藤美佳子[1]（東農工大・生命工学[1]）

Feasibility of glucose analog as an indicator of metastatic potential
Miyu Fukaya,[1] Risa Sugawara,[1] Miku Imamura,[1] and Mikako Saito[1] (Dept. Biotechnol. and Life Sci., Tokyo Univ. of Agricul. and Technol.[1])

１．目的

がんの診断における全身検査として、腫瘍細胞の高いグルコース取込みを利用した FDG-PET が普及している。しかし FDG は正常細胞にも取込まれるという欠点を持ち、その解決策として L-グルコースに蛍光分子を結合した L-グルコースアナログの利用が提案されている。L-グルコースは通常、解糖系での代謝に利用されず取込みも行われないが、一部のがん細胞で取込みが示され、その特異性を診断に利用するというものである[1, 2]。

我々はこの方法が悪性度の違うがん細胞間の評価にも応用できないかと考えた。マウスメラノーマ細胞株 B16-BL6 は、未分化維持に関する転写因子である Nanog の過剰発現により転移能の上昇が認められている[3]。よって、野生型 BL6(以下 WT BL6)、*Nanog* 過剰発現株(以下 *Nanog*$^+$BL6)を用いて L-グルコースアナログの取込みを比較し、取込み活性が腫瘍細胞の悪性度評価として有用であるかどうかを検討する。

２．実験

WT BL6、*Nanog*$^+$BL6 を 35 mm ガラスベースディッシュに 5×10^4 cells 播種し、37℃、5% CO_2 存在下で培養した。D-グルコースアナログ 2-NBDG、L-グルコースアナログ 2-NBDLG を KRB で 50 μM に調製し、培地を除いて KRB 洗浄を行なった細胞に添加した。遮光の上 37℃、5% CO_2 で 0.5, 1, 2 時間インキュベート後、グルコースアナログ溶液を除いて KRB 洗浄を行い、共焦点顕微鏡で観察した。

３．結果および考察

50 μM のグルコースアナログと 2 時間反応後の細胞観察結果を示した(Fig. 1)。まず D-グルコースアナログの取込みに関して、WT BL6 では *Nanog*$^+$BL6 と比較して高い蛍光強度を示した。次に L-グルコースアナログの取込みに関しては、WT BL6 と比較して *Nanog*$^+$BL6 でより多くの取込みが観察され、これは *Nanog*$^+$BL6 での D-グルコースアナログ取込みと比較しても高い蛍光強度であった。D-グルコースアナログは WT BL6、*Nanog*$^+$BL6 両方で取込まれるが、L-グルコースアナログの顕著な取込みは *Nanog*$^+$BL6 における特異的な現象であることが示唆された。

結果より、転移能の異なる細胞間の評価指標として、L-グルコースアナログ取込み量が利用できることが示唆された。過去に in vitro での 2-NBDLG 取込みが示されたがん細胞では、取込みを可能とする細胞の特徴について核の不均一化が挙げられている[1, 2]。よって、WT BL6、*Nanog*$^+$BL6 の核の状態観察も必要であると考えている。

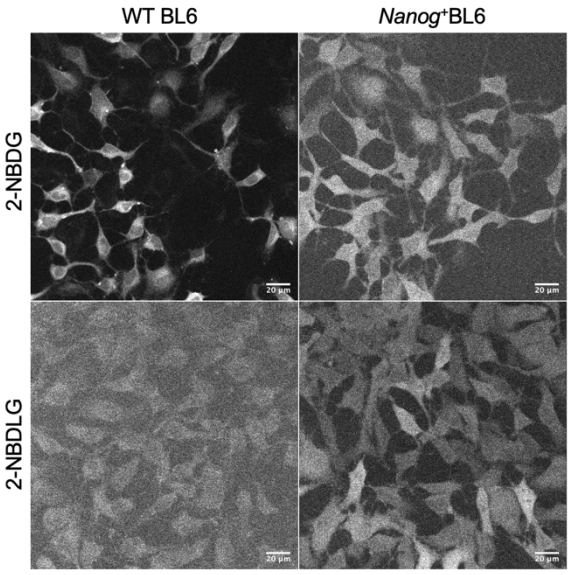


Fig. 1. Glucose analog uptake into each cell (2 h.).

(1) A. Sasaki, K. Nagatomo, K. Ono, T. Yamamoto, Y. Otsuka, T. Teshima, and K. Yamada, *Hum. Cell* **29**, 37-45 (2016).
(2) T. Ogawa, A. Sasaki, K. Ono, S. Ohshika, Y. Ishibashi, and K. Yamada, *Hum. Cell* **34**, 634-643 (2021).
(3) M. Saito, R. Kishi, T. Sasai, T. Hatakenaka, N. Matsuki, and S. Minagawa, *Mol. Cell. Biochem.* **476**, 2651-2661 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D11

微小バイポーラ電極アレイを用いたアルカリホスファターゼの電気化学的定量評価に基づく細胞の分化状態の観察

○赤坂理世[1]，伊野浩介[2]，梨本裕司[2,3]，珠玖仁[2]（東北大院環境[1]，東北大院工[2]，東北大学際研[3]）

Monitoring of cell differentiation based on electrochemical evaluation of alkaline phosphatase using bipolar microelectrode arrays

Rise Akasaka,[1] Kosuke Ino,[2] Yuji Nashimoto,[1,2,3] and Hitoshi Shiku[1,2]
(Grad. Sch. Env., Tohoku Univ.,[1] Grad. Sch. Eng, Tohoku Univ.,[2] FRIS, Tohoku Univ.[3])

1．目的

再生医療，薬剤評価のため盛んに研究されているものとして微小チップ上に様々な組織・臓器の機能を再現する Organ-on-a-chip という技術や，それらを簡便・迅速に評価するため，電気化学発光（ECL）や微小電極を組み合わせた電気化学的な評価手法の構築がある．ただその際，電極の位置が固定されることが多く，Organ-on-a-chip のような閉じた培養空間の任意の位置を評価する方法の報告は僅少である．一方で，例えば人工多能性幹細胞（iPSC）やヒト間葉系幹細胞（hMSC）では再生医療に応用するための課題として，未分化細胞が混入した際の奇形種の形成が挙げられ，それらの判別手法が種々考案されている．そこで本研究では，特に電流値のみで簡便に評価できることを目指し，微小なバイポーラ電極（BPE）とプローブ電極を組み合わせた測定系を考案し（Fig. 1A），hMSC の分化状態を評価可能か検討した．

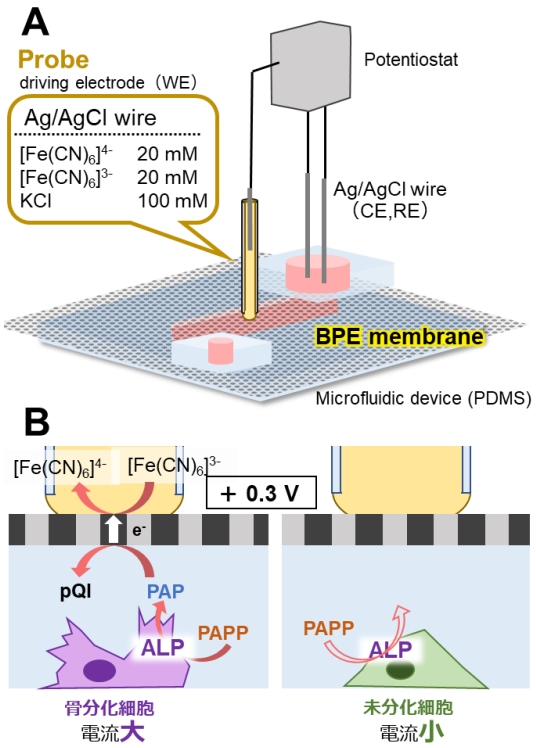


Fig. 1　(A) システムの全体像
(B) ALP 活性の測定原理

2．実験

微小 BPE（Φ8 μm カーボン電極）をランダムに大規模に並んだ薄膜を用いて，実験系を構築した（Fig. 1A）．駆動用の溶液を充填したガラスキャピラリをプローブとして WE 側に組み込んだ．これにより BPE 薄膜上を，プローブ先端の液滴が滑るようにして局所測定が可能になった．また Fig. 1B に示すスキームによりアルカリホスファターゼ（ALP）活性を評価した．ALP は種々の幹細胞の分化に関連するが，hMSC については骨分化の中途で ALP 活性が強く発現することが知られている．この系では酵素基質として加えられた *p*-アミノフェニルホスフェート（PAPP）を，ALP が *p*-アミノフェノール（PAP）に加水分解する．その後 PAP は BPE を介して *p*-キノンイミン（pQI）へ酸化される．その反応から，駆動溶液を介して電流を検出できるようになった．ここでは，単一のチャネルを持つチップ内で hMSC を骨分化培地，増殖培地（未分化のサンプル）それぞれを用いて培養し，Day 5, 8, 15 にクロノアンペロメトリーにより測定を行った．

3．結果および考察

Fig. 2 に測定結果を示した．電流値は測定ごとのプローブの接触面積の変化・装置やシステムの測定回ごとの差を考慮して規格化した．グラフからは培養日数が進むごとに電流が増加する傾向が見られ，本系で分化状態の経時変化・定量変化を観察可能であることが示唆された．発表では染色の状態および吸光度測定と比較した結果についても述べる．また，展望として，hMSC を人為的にコロニー状に培養したサンプルや iPSC のコロニーに対して，局所的な分化状態の評価を行うための ALP 活性検出系の検討についても触れる．

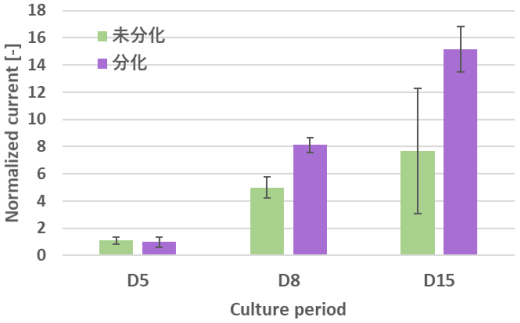


Fig. 2　hMSC に対する電流測定

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション4（一般講演4）

座長:坂元 博昭(福井大学)

2021年9月8日(水) 11:30 〜 12:15 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[1D12] ナノ秒高電界パルス印加による筋細胞からの神経突起伸長因子の分泌促進

○篠原 寛明[1]、鍛冶 優大、須加 実[1] （1. 富山大学学術研究部（工学系））

11:30 〜 11:45

[1D13] ダブルメディエーターを用いる大腸菌体内 NADHの電気化学測定と抗菌剤評価

○一柳 力太[1]、篠原 寛明[1]、須加 実[1] （1. 富山大学）

11:45 〜 12:00

[1D14] 電気化学，光学活性なナノ構造を標識とした微生物検出法の開発

○田邉 壮[1]、松井 響平[1]、板垣 賢広[1]、定永 靖宗[1]、椎木 弘[1] （1. 大阪府立大学）

12:00 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1D12

ナノ秒高電界パルス印加による筋細胞からの神経突起伸長因子の分泌促進

○篠原寛明[1]，鍛冶優大[1]，須加　実[2]（富山大[1]）

Enhanced Secretion of Neurite-Inducing Factor from Myocytes by Application of Nanosecond High Electric Field Pulse

Hiroaki Shinohara,[1] Yudai Kaji,[1] and Minoru Suga[1]（Univ. Toyama[1]）

１．目的

ナノ秒高電界パルス印加による細胞内 Ca^{2+}濃度の上昇誘起とその応用が注目されている。当研究室でもこれまでに株化グリア細胞にナノ秒高電界パルスを印加し一過的な細胞内 Ca^{2+}濃度上昇を誘起することによって神経突起伸長因子(NIF)の合成分泌が促進されることを見出し報告した。本研究では、筋細胞のモデルとしてのラット大腿筋由来の L6 筋芽細胞株にナノ秒高電界パルスを印加し一過的な細胞内 Ca^{2+}濃度上昇を引き起こし、マイオカインの 1 つとしての神経突起伸長因子(NIF)の分泌が促進されるかどうかを検討した。

２．実験

10%FBS を含む α-MEM 培地を用いて L6 筋芽細胞を ITO 電極上に播種し一晩接着培養した後、細胞内 Ca^{2+}濃度を蛍光観測するため Fura2-AM を細胞に投与し導入した。洗浄後、細胞外液を HBSS に置換し、厚さ 30 μm のスペーサーを挟んでアルミ平板電極を ITO 電極と向かい合わせて倒立型蛍光顕微鏡のステージにセットし、細胞内 Ca^{2+}濃度を蛍光モニタリングしながら、パルス幅 140 ns、種々の電界強度のパルスを印加し、その際の細胞内 Ca^{2+}濃度上昇を観測した。

パルス印加後、細胞外液を HBSS から 10%FBS を含む α-MEM 培地に置換し、2 日間培養を継続したのち、この馴化培地(CM)を採取し、神経前駆細胞モデルとしての PC12 細胞の培地と交換した。PC12 細胞の神経突起伸長を観察し、突起の長さが細胞体の 2 倍以上になった細胞を神経分化したとみなし、分化率を求めた。

３．結果および考察

電界強度 79 kV/cm、140 ns の直流パルスを L6 筋芽細胞に印加した際の細胞内 Ca^{2+}濃度上昇を観測した結果を図 1 に示す。L6 筋芽細胞でもナノ秒パルス印加により一過的な細胞内 Ca^{2+}濃度の上昇を誘起できることが明らかになり、またその細胞内 Ca^{2+}濃度の上昇量は電界強度に依存し、閾値は 32kV/cm であった。

さらに 79 kV/cm のナノ秒パルス印加を行った L6 細胞の CM を採取し、PC12 細胞の培地と交換して培養を行ったところ、図 2 の写真に示す通り、パルス印加なしの L6 細胞の CM(a)に比べて、パルス印加ありの L6 細胞の CM(b)では PC12 細胞の分化率が 2 倍以上になり、NIF の分泌が促進されたことが明らかとなった。

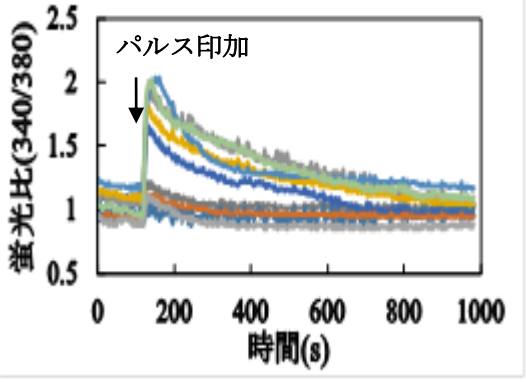


図 1　電界強度 79 kV/cm、140 ns のパルス印加による L6 筋芽細胞内の Ca^{2+}濃度上昇

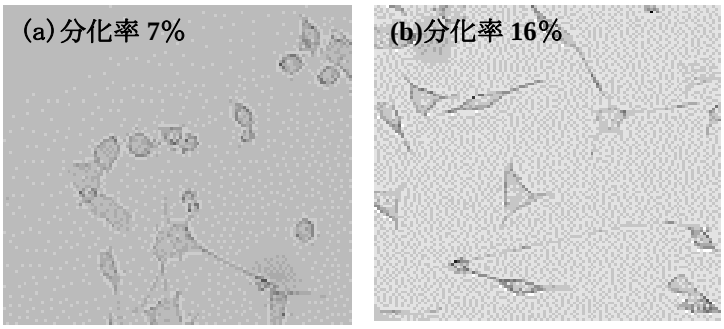


図 2 パルス印加なし(a)、あり(b)の L6 筋芽細胞の CM で 5 日間培養した PC12 細胞の神経突起伸長

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D13

ダブルメディエーターを用いる大腸菌体内 NADH の電気化学測定と抗菌剤評価

○一柳力太[1]，篠原寛明[1]，須加 実[1]（富山大[1]）

Electrochemical measurement of NADH in *Escherichia coli* using double mediators and evaluation of the action of antibacterial agents

Rikita Hitotsuyanagi,[1] Hiroaki Shinohara,[1] and Minoru Suga[1] (Univ. Toyama[1])

1．目的

従来、大腸菌の生死判定を調べる方法として、核や細胞を蛍光色素で染めて顕微鏡で観察する方法、寒天培地で増殖能を調べるコロニー計数法が良く用いられる。前者は染色試薬が有害であったり、後者は培養時間が長く操作が複雑であったりした。また、最近よく使われる ATP 測定法は溶菌が必要であり、高価である。

また、今では大腸菌内の NADH 量を測定する WST(Water Soluble Tetrazolium salts)法により細菌の代謝活性を調べる方法がよく用いられるが、WST 法ではテトラゾリウムがホルマザンに還元され、十分測定可能な吸光度に達するために 1 時間以上待つ必要があるため、ライブモニタリングには不向きであった。

そこで本研究では、当研究室で開発した 1-mPMS と$[Fe(CN)_6]^{3-}$の 2 つのメディエーターを組み合わせた電気化学測定法により、菌体内の NADH 量を測定することで細菌の代謝活性を調べ、菌体計数およびカナマイシンの大腸菌に対する抗菌作用について検討した。

2．実験

LB 培地を用いて大腸菌 DH5α 株をOD_{600}が 2.0 になるまで約 16 時間培養した。遠心で菌体をペレット化後、LB 培地を取り除き、HBSS を 10 mL 加えて攪拌し基準濃度の大腸菌/HBSS 懸濁液を作った。それを順次、HBSS で系列希釈して 1~128 倍に希釈した菌体液を 96 ウェルプレートに 120 µL ずつ入れた。そこにダブルメディエーターとして 1-mPMS 溶液と $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 溶液がそれぞれ終濃度 10 µM および 500 µM になるよう添加して液量を 150 µL で一定にして、10 分間遮光静置後、WE が約 1㎟ のスクリーン印刷カーボン電極を挿入してすぐに 0.5 V（vs.Ag）にステップするクロノアンペロメトリー（CA）を行い、5 秒後の電流値を読み取った。

また、希釈前の大腸菌懸濁液を用い、終濃度 410 µM のカナマイシンを添加して、0 分後、10 分後、1 時間後に上記と同様の濃度、体積になる様ダブルメディエーターを添加して 10 分間遮光後、CA 測定を行った。

3．結果および考察

図 1 に示す通り、ダブルメディエーターを用いた CA では菌体濃度に依存した酸化電流値が観測された。また、その直線性から 0.5×10^9 CFU/mL 以上の菌体濃度の測定が可能であることが示された。

また図 2 の通り、カナマイシン添加の時間とともに CA の酸化電流値の低下が観測され、1 時間内における大腸菌に対するカナマイシンの代謝活性抑制効果をモニターできることが示された。

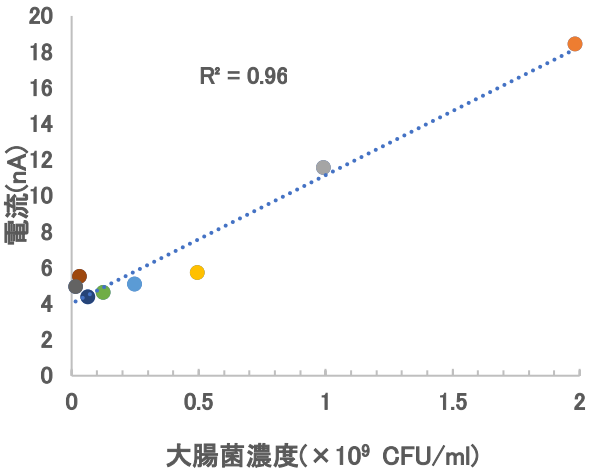


図 1 大腸菌濃度と CA5 秒後の酸化電流値の関係

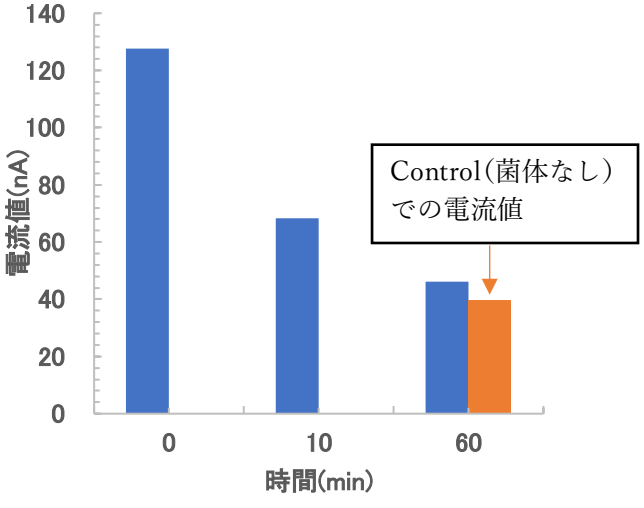


図 2 カナマイシン添加後の時間と CA5 秒後の電流値

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D14

電気化学，光学活性なナノ構造を標識とした微生物検出法の開発

○田邉　壮[1]，松井響平[1]，板垣賢広[1]，定永靖宗[1]，椎木　弘[1]（大阪府立大学[1]）

Development of bacterial detection method labeled with electrochemical and optically active nanostructures
So Tanabe,[1] Kyohei Matsui,[1] Satohiro Itagaki,[1] Yasuhiro Sadanaga,[1] and Hiroshi Shiigi[1] (Osaka Prefecture Univ.[1])

１．目的

細菌は生態系の形成に不可欠な構成要素であるが、その一部は食中毒や感染症の要因となる。特に腸管出血性大腸菌は腹痛や出血性下痢を引き起こし、人体に悪影響を及ぼす食中毒原因菌として知られている。これらの細菌による食中毒防止のために、食品工場では出荷前に細菌検査が行われている。現行の培養に基づいた検査手法では正確な検査が可能である一方で、培養に数日を要するため、消費者が口にした後に検査結果が判明するという深刻な問題が生じている。本研究では、培養を必要としない迅速な微生物検出原理の開発として、電気化学的かつ光学的検出法に着目している。本研究では、多数の金ナノ粒子をポリアニリン粒子で内包したナノ構造体を作製し、アニリンの酸化電流に基づいた細菌数の定量や、金ナノ粒子の散乱光特性に基づいた細菌の可視化を目的に、細菌の標識機能について評価した。

２．実験

アニリンの重合反応中に塩化金酸イオンを共存させ，80℃で 20 分攪拌することで、ポリアニリン粒子中に多数の金ナノ粒子（粒径 5 nm）を内包した粒径 100 nm のラズベリー状のナノ構造体（ナノラズベリー）を作製した。この分散液に架橋剤としてグルタルアルデヒドを添加し 2 時間攪拌後、抗 O157 抗体を加えることで抗 O157 抗体修飾ナノラズベリーを作製した。ITO 電極に各種大腸菌（O157，O26，O-Rough）分散液を 3 μL ずつ滴下し、自然乾燥により細菌を固相化した。これらの ITO 電極を抗 O157 抗体修飾ナノラズベリー分散液に 10 分間浸漬後、電極表面の暗視野顕微鏡観察を行った。さらに、pH2.5 リン酸緩衝液中で微分パルスボルタンメトリー（DPV）測定も行った。

３．結果および考察

暗視野顕微鏡下、弱い散乱光として観察された大腸菌 O157 を、抗体修飾ナノラズベリー分散液に浸漬して再度観察したところ、強い散乱光として明確に観察された（図 1）。しかし、大腸菌 O26 や O-Rough は弱い散乱光として観察された。これは、抗体修飾ナノラズベリーが大腸菌 O157 に特異結合し、ナノラズベリーを構成する金ナノ粒子が強い散乱光を生じるためであり、これによって標的細菌の可視化が可能になった。

大腸菌 O157 に結合した抗体修飾ナノラズベリーの電気化学応答を評価するために、DPV 測定を行った。大腸菌 O157 を固相化した電極には電流応答が見られなかったが、この電極を抗体修飾ナノラズベリー溶液に浸漬して再度 DPV 測定を行ったところ、+0.12 V（vs. Ag|AgCl sat.KCl）にアニリンの酸化に基づく電流応答が観察された（図 2）。一方、大腸菌 O26 や O-Rough など他種を固相化した電極を抗体修飾ナノラズベリー分散液に浸漬して DPV 測定しても電流応答がみられなかった。細菌が固相化されていない電極を抗体修飾ラズベリー分散液に浸漬して DPV 測定を行っても応答を示さなかった。これらの結果は、抗体修飾ナノラズベリーが非特異的に電極に結合することなく標的細菌にのみ結合するため、特異検出できることを示している。また、電極に吸着した細胞数に基づいた電流応答が得られたことから、菌数の定量が可能であることが示唆された。

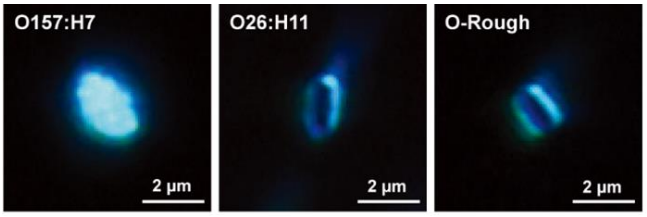


図 1. 各種細菌固相化電極の抗 O157 抗体修飾ナノラズベリー分散液浸漬後の暗視野顕微鏡

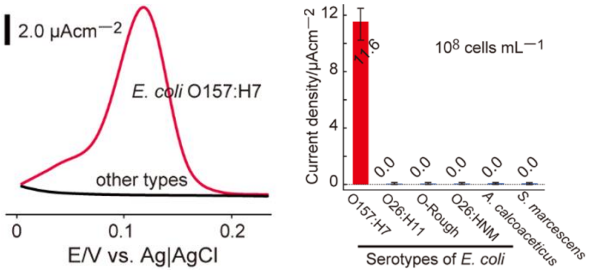


図 2. DPV 測定結果と細菌種による電流密度の比較

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション5（特別講演1/一般講演5）

座長:辻村 清也(筑波大学)

2021年9月8日(水) 13:45 ～ 15:00 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[1D15] 特別企画「生物電気化学的視点から CO_2問題について考える」企画趣旨説明

○中西 周次[1]（1. 大阪大学）

13:45 ～ 14:00

[1D16] 微生物電気化学を利用した二酸化炭素固定技術

○加藤 創一郎[1]（1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

14:00 ～ 14:30

[1D17] 地下圏に生息する電気メタン合成菌を使用した CO2と電気からのメタン生成

○石井 俊一[1]（1. 海洋研究開発機構）

14:30 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1D15

特別企画「生物電気化学的視点から CO_2 問題について考える」企画趣旨説明

〇中西周次（大阪大）

The objective for the Special Session, "CO_2 problems viewed from bio-electrochemistry perspectives"
Shuji Nakanishi (Osaka Univ.)

今回の生物工学研究会主催の特別企画「生物電気化学的視点から CO_2 問題について考える」では，CO_2 の資源化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，「CO_2 問題と生物電気化学」のインターフェースに関する研究の動向について紹介し，本企画の趣旨・意義を説明いたします。また，最新のご研究として 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。今回は、特に、主な活躍の場を生物学に置いておられる講師の先生方から、生物電気化学に対する期待を語って頂きます。その上で、ご参加いただいている皆様からのご意見・ご質問を集め，それらを基に活発な総合討論を進めたいと思います。

ぜひご協力賜りますようお願いいたします。

特別企画　ご講演者

「微生物電気化学を利用した二酸化炭素固定技術」
加藤　創一郎　先生　（産業技術総合研究所）

「地下圏に生息する電気メタン合成菌を使用した CO_2 と電気からのメタン生成」
石井　俊一　　先生　（海洋研究開発機構）

「“生きている光合成”から学ぶこと　～光合成の反応制御と活性酸素生成抑制システム～」
嶋川　銀河　先生　（関西学院大学）

「バイオとデジタルの技術融合によるスマートセルの創出」
蓮沼　誠久　先生　（慶應義塾大学）

企画担当者

中西　周次（大阪大）
辻村　清也（筑波大）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D16

微生物電気化学を利用した二酸化炭素固定技術

○加藤創一郎[1,2,3]（産総研[1]，大阪大[2]，北海道大[3]）

Technologies for carbon dioxide fixation using microbial electrochemistry

Souichiro Kato[1,2,3] (AIST,[1] Osaka Univ.,[2] Hokkaido Univ.[3])

地球規模の気候変動を抑制するため、二酸化炭素の排出および大気中濃度の削減が喫緊の課題とされている。とりわけ、二酸化炭素の回収や貯留にとどまらず、二酸化炭素を固定し燃料、化成品、構造材となる有用有機物を生産する、いわゆる二酸化炭素資源化技術の開発が大きな注目を集めている。二酸化炭素資源化技術の急先鋒は、植物や藻類といった光合成生物の利用、いわゆるバイオマス生産・バイオマス利用であろう。植物や藻類は確かに二酸化炭素から多様・複雑な有機物を生産可能であるが、致命的なデメリットも内包する。1 つには二酸化炭素固定の反応速度、効率が極めて低い点である。一般的な栽培作物の場合、施肥等で多大なエネルギー投入をしているにもかかわらず、太陽光エネルギーから有機物の化学エネルギーへの変換効率はせいぜい 0.2%程度である。加えてその栽培には広大な耕作可能地や淡水を必要とし、燃料や構造材の生産にあたっては食料生産との競合という課題も解決されていない。これは耕作可能地が限られている我が国においては特に大きな問題である。実際、我が国で生産されているバイオ燃料やバイオポリマーの大部分は、国外から輸入したスターチやパーム油を使用しているのが現状である。これに対し、マテリアルサイエンス（触媒化学や電気化学）の分野でも、人工光合成に代表される二酸化炭素資源化の研究が精力的に行われている。マテリアル利用の大きなメリットはその反応速度、効率の高さにある。例えば無機半導体をベースとした太陽光発現は、栽培作物より二桁高い約 20%のエネルギー変換効率を有している。しかし現状、無機の触媒や電気化学反応で二酸化炭素を還元し多様・複雑な有機物を生産することはできていない。以上の通り、マテリアルもしくはバイオのどちらかを使用した技術は、互いに相補的ともいえるメリット・デメリットを有している。本講演では、電気化学の知見を活用しマテリアルとバイオのもつ優位性を補完しあうことで効率的な二酸化炭素固定を可能にするシステムの実現に向けた取り組みを紹介する。

マテリアルとバイオの融合による二酸化炭素固定技術は、マテリアルが得意とするエネルギー変換反応とバイオが得意とする有機物生産反応のカップリングにより成立する。本技術は、マテリアルとバイオの反応をどのように接続するか、言い換えるとバイオに対してどのような形でエネルギーを供給するか、で大きく 2 種類に大別できる。1 つは太陽光発電などにより得られた電力を使用しカソードの電極触媒反応により水素や一酸化炭素を生成し、それら低分子（すなわち化学エネルギー）を生物（例えば水素利用細菌）に供給する手法である。この手法では、実験室レベルではあるがすでにエネルギー変換効率として約 10%で電力から有機物を生産可能なシステムが報告されている。もう 1 つは電力をそのまま利用可能な微生物（電気合成微生物）を使用する手法であり、ここでは生物に供給されるのは電気エネルギーの形態である。本講演では、この両者について実際の研究例を交え現状を紹介したい。後者については、現在講演者らが取り組んでいる、遺伝子操作による合成生物学的手法により高活性な電気合成微生物を創出する取り組みについて特に詳細な説明をしたい。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D17

地下圏に生息する電気メタン合成菌を使用した CO2 と電気からのメタン生成

○石井俊一（海洋研究開発機構）

Methane production from CO2 and electricity using subsurface electro-methanogenic microbes

Shun'ichi Ishii (Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, JAMSTEC)

１．目的

鉱物で満たされた地下圏には、固体と電子授受をして生きる多様な電気活性微生物が生息している。生物起源メタンが濃集している沿岸の天然ガス帯水層、海底泥火山、メタンハイドレートの地下圏にはメタン生成古細菌が生息することが知られており、その中には鉱物から電子を受け取り、CO2 を還元してメタンを生成する電気メタン合成微生物が存在すると考えられている。本研究では、水溶性天然ガス田の地下圏に生息する電気メタン合成菌を用いた電気メタン生成反応を行うことを目的とし、電極を用いたリアクター培養により電気メタン合成微生物群集を集積した。その後、マルチメタオミックス解析により、電極上の微生物機能を同定した。さらに、電気メタン合成微生物を利用した CO2 の資源化が、Carbon Capture & Utilization（CCU）の一要素技術となり得る可能性を検討した。

２．実験

水溶性天然ガス田における鉱物を電子源としたメタン生成プロセスを刺激するため、陽極と陰極の間に電圧を印加する生物電気化学システム（Bioelectrochemical System: BES）を構築した。その 1 槽式 BES に陸上の天然ガス井から採取した海水由来の地下水を満たし、酢酸 10 mM を繰り返し添加し、電極間に 600mV の電圧をかけて 5 年間運転した。電気活性微生物が集積された電極の電気化学活性を Linear Sweep Voltammetry（LSV）で解析すると共に、両電極上に形成されたバイオフィルムを回収した。それぞれの電極から DNA と RNA を共抽出し、微生物群集構造解析、マルチメタオミックス解析（DNAseq と mRNAseq）を用いて、陽極に発電性の電気活性微生物、陰極に電気メタン合成微生物の微生物群集機能を解析した。その後、帯水層の地下水のみを用いて同様の解析を行うと共に、スケールアップ試験を行った。

３．結果および考察

BES の長期運転の結果、地下圏微生物群を植種源として、酢酸を用いた電気メタン合成反応を行うことが可能であることが分かった [1]。BES では、約 200 mA/m^2 の安定した電流が得られ、電子収率は 90%以上であった。16S rRNA 遺伝子を用いた微生物群集構造解析とメタゲノム解析の結果、*Methanocalculaceae* 科と *Methanobacteriaceae* 科に属するメタン生成古細菌が、主に単層で覆われた陰極バイオフィルムに多く存在し、これらが電気メタン生成の主要な担い手であることが分かった（Figure 1）。一方陽極では、運転初期には *Desulfuromonadaceae* 科、運転後期には *Geobacteraceae* 科（主に *Geoalkalibacter* 属）に属する微生物が、線毛を大量に形成した厚いバイオフィルム中で優占し、これらの微生物が発電反応と関係していることが示唆された（Figure 1）。

その後、帯水層の地下水のみを用いて同様の BES 運転を行ったところ、地下圏に残存する難分解性有機物のみを利用した電気メタン合成反応が見られた。その電極上の微生物群集を解析したところ、酢酸添加時と同様に *Methanocalculaceae* 科、*Methanobacteriaceae* 科、*Geobacteraceae* 科に属する微生物が重要な機能を果たしていることが示唆された。これらの結果より、天然ガス田の地下圏に存在するメタン生成微生物群は、電気を用いて活性化する事が可能であり、その反応は、CCU 技術の一つとなりえることが分かった。

本研究は、関東天然瓦斯開発株式会社との共同研究の一環として行われました。

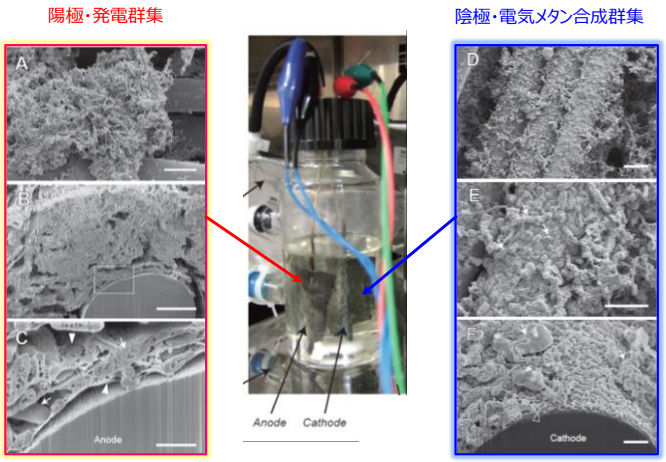


Figure 1. SEM images of electrically active biofilms in BES.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション6（特別講演2/一般講演6）

座長:中西 周次(大阪大学)

2021年9月8日(水) 15:15 〜 16:30 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[1D18] “生きている光合成”から学ぶこと〜光合成の反応制御と活性酸素生成抑制システム〜

〇嶋川 銀河[1]（1. 関西学院大学）

15:15 〜 15:45

[1D19] バイオとデジタルの技術融合によるスマートセルの創出

〇蓮沼 誠久[1]（1. 神戸大学）

15:45 〜 16:15

[1D20] 生物工学研究会特別企画：総合討論

〇辻村 清也[1]（1. 筑波大学）

16:15 〜 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1D18

“生きている光合成”から学ぶこと
～光合成の反応制御と活性酸素生成抑制システム～

○嶋川銀河（関学大，生命環境）

From the Side of “Living” Photosynthesis
~Regulation of photosynthesis to suppress the generation of reactive oxygen species~
Ginga Shimakawa (Kwansei Gakuin Univ., Life Environ. Sci.)

要旨

近年、生きた光合成微生物と電気化学系とのハイブリッドによる Semi-artificial photosynthesis の研究が活発化しているが、光合成の反応が本質的に孕む活性酸素の危険性がしばしば蔑ろにされている。光合成において光エネルギーは二酸化炭素の固定に必要な化学エネルギーを生み出すソースであるが、光合成反応における過剰な光エネルギーや電子は、大気中に莫大に存在する酸素へと渡ってしまい有毒な活性酸素を生じる。光化学反応において励起エネルギーや電子を酸素へ渡さないためには、元来生き物が有する光合成反応制御の理解が不可欠である。本発表では、分子生物学が大きく発展した昨今において忘れられがちである生理学の視点から、光合成の反応制御と活性酸素生成を抑制するシステムについて紹介するとともに、電気化学と光合成研究の今後の展望について考える。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D19

バイオとデジタルの技術融合によるスマートセルの創出

○蓮沼誠久[1]（神戸大[1]）

Development of smart cells through the fusion of bio and digital technologies

Tomohisa Hasunuma[1](Kobe Univ.[1])

2015 年, 国連は 2030 年までに極度の貧困を解消し, 持続可能な社会を実現するための国際目標として SDGs を掲げた。17 の開発目標の中で，貧困，飢餓，健康・福祉，水，エネルギー，気候変動，海の豊かさ，陸の豊かさなど少なくとも 10 項目以上はバイオテクノロジー分野が貢献できる課題である。たとえば環境・資源の観点からは，循環型社会を形成するためにバイオマスをはじめとする再生可能な資源を用いることが期待されている。今日の石油由来の汎用化学品や, 人の生活を豊かにする機能素材のバイオ化が進むことにより，環境・資源の持続性は促進すると考えられる。

経済協力開発機構は「The Bioeconomy to 2030」の中で，2030 年における加盟国のバイオ産業の市場規模が 1.6 兆ドルに成長すると予測している。この予測を産業分野別にみると，39%が工業（モノづくり）分野で占められ，残りの 36%が農業分野，25%が健康分野となっている。生物資源とバイオテクノロジーを用いて地球規模の課題解決と経済発展の共存を目指す概念を「バイオエコノミー」とし，バイオエコノミーが工業製品の 35%，医薬品等の 80%，農業の 50%の生産に貢献すると予想している。実際，欧米諸国をはじめ，多くの国がバイオエコノミーの概念を導入し，国家的なバイオ産業の振興と社会問題の解決に向け，戦略的な取り組みを開始している。

バイオエコノミーの形成が国際的な潮流になっている背景としてはバイオテクノロジーと情報解析技術における革新がある。特に，次世代シーケンシングシステムの登場，質量分析装置の高感度化，遺伝子・タンパク質配列解析等のバイオインフォマティクスの進展により，バイオデータ（ゲノム配列情報，遺伝子発現情報，タンパク質情報，代謝物情報等）が爆発的に増加したことが大きい。その結果，バイオデータに基づいて，構築したい細胞株の設計図がデザインできるようになってきた。一方で，DNA 合成も安価となり，CRISPR/Cas9 に代表される遺伝子工学ツールが数多く開発され，細胞株の設計図を具現化するための手段が増えてきた。さらに，細胞の培養やアッセイを自動で行うロボティクスの開発も行われ，短期間に大規模なデータを取得することが可能になってきた。

持続可能な物質製造プロセスの構築に向け, 微生物による低分子化合物生産技術の開発が求められている。その中で，計算科学的手法による代謝経路の設計，ロボティクスによる組換え微生物株の大量生成とハイスループット評価，メタボロミクスによる代謝メカニズム解析，機械学習による有効遺伝子の絞り込み等を可能にする技術開発が進められている。本講演ではこうした先端バイオ技術の開発動向と演者らの取組みを紹介する。また，将来性ある技術として，CO_2を細胞内で有用有機化合物に変換できるシアノバクテリアを用いた物質生産についても触れ，光合成電子伝達経路の改変が酸素発生や ATP 生産，光合成能力を向上させた研究成果を紹介する。

参考文献

(1) M. Takenaka, T. Yoshida, Y. Hori, T. Bamba, M. Mochizuki, C.J. Vavricka, T. Hattori, Y. Hayakawa, T. Hasunuma, * and A. Kondo, *Talanta* **222**, 121625 (2021).
(2) C.J. Vavricka, T. Hasunuma and A. Kondo, *Trends in Biotechnology* **38**, 68-82 (2020).
(3) T. Bamba, T. Yukawa, G. Guirimand, K. Inokuma, K. Sasaki, T. Hasunuma, T.* and A. Kondo, A. *Metabolic Engineering* **56**, 17-21 (2019)
(4) G. Guirimand, K. Inokuma, T. Bamba, M. Matsuda, K. Morita, K. Sasaki, C. Ogino, J.G. Berrin, T. Hasunuma, and A. Kondo, *Green Chemistry* **21**, 1795-1808 (2019)
(5) C.J. Vavricka, T Yoshida, Y. Kuriya, S. Takahashi, T. Ogawa, F. Ono, K. Agari, H. Kiyota, J. Li, J. Ishii, K. Tsuge, H. Minami, M. Araki*, T. Hasunuma*, and A. Kondo, *Nature Communications* **10**, 2015 (2019)
(6) T. Hasunuma, M. Matsuda, Y. Kato, C.J. Vavricka and A. Kondo, *Metabolic Engineering* **48**, 109-120 (2018)
(7) T. Kono, S. Mehrotra, C. Endo, N. Kizu, M. Matsuda, H. Kimura, F. Mizohata, T. Inoue, T. Hasunuma, A. Yokota, H. Matsumura and H. Ashida, *Nature Communications* **8**, 14007 (2017)
(8) T. Hasunuma*, M. Matsuda, Y. Senga, S. Aikawa, M. Toyoshima, G. Shimakawa, C. Miyake and A. Kondo, *Biotechnology for Biofuels* **7**: 493 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D20

生物工学研究会特別企画：総合討論

〇辻村清也（筑波大）

Special session: General discussion
Seiya Tsujimura (Univ. Tsukuba)

今回の生物工学研究会主催の特別企画「生物電気化学的視点から CO_2 問題について考える」の 4 名の講師の先生方と，講演の内容を踏まえて，SDGs 目標達成にむけて，生物機能を活用したアプローチについて，現状と今後の課題等について議論を行いたい．さらに，電気化学会会員との連携の可能性について意見交換をしたいと考えている．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション7（一般講演7）

座長:椎木 弘(大阪府立大学)

2021年9月8日(水) 16:30 〜 17:15 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[1D21] 導電性高分子修飾電極を用いた細菌膜電位の電気刺激制御系の開発

○長峯 邦明[1]、牧野 大輝[1] （1. 山形大学）

16:30 〜 16:45

[1D22] シアノバクテリア*Synechocystis* sp. PCC6803の外膜剥離による光電流生成能の飛躍的向上

○草間 翔子[1,2]、児島 征司[2]、嶋川 銀河[1]、田中 謙也[1]、奥村 泰章[2]、中西 周次[1] （1. 阪大院・基礎工附属太陽エネC、2. パナソニック株式会社）

16:45 〜 17:00

[1D23] シアノバクテリア*Synechocystis* sp. PCC6803における光電流と酸化的ペントースリン酸経路の関係

○畑野 二郎[1]、嶋川 銀河[2]、中西 周次[1] （1. 大阪大学、2. 関西学院大学）

17:00 〜 17:15

©公益社団法人 電気化学会

1D21

導電性高分子修飾電極を用いた細菌膜電位の電気刺激制御系の開発

○長峯邦明，牧野大輝（山形大院有機材料シ）

Conducting Polymer-Based Electrical Stimulation System for Regulation of Bacterial Membrane Potential

Kuniaki Nagamine, Taiki Makino (Grad.Sch.Org.Mat.Sci.,Yamagata Univ.)

１．目的

細菌は化学物質を介した相互作用により互いの機能（代謝活性，遊走，毒性発現等）を制御している。特に枯草菌では K^+イオンをシグナル伝達物質とした膜電位依存的な代謝活性制御、及びシグナル伝達物質としての K^+イオン分泌の膜電位依存的制御が明らかにされ、細菌の電気生理研究が加速しつつある [1]。ここで膜電位とは，細菌の細胞内膜に蓄積された電位差ある。本研究では基礎研究として、導電性高分子を用いた低侵襲な電気刺激による枯草菌の膜電位制御の可能性を検討した。

２．実験

本実験で用いた *Bacillus subtilis*（*B. subtilis*、枯草菌）は -140 mV~-75 mV の静止膜電位を有する。この静止膜電位より負に帯電することを過分極、より正に帯電することを脱分極と呼ぶ。膜電位はカチオン性蛍光膜電位プローブ Thioflavin T で可視化した。過分極では Thioflavin T が細菌内に蓄積し細菌から発せられる蛍光輝度が増加、脱分極では細菌外に放出され蛍光輝度が減少する。Fig. 1(a)に実験系の概略図を示す。電気刺激用電極には、通電時の水の電気分解による溶液 pH 変化を抑えるために高電気二重層容量の導電性高分子 poly(ethylene dioxythiphene (PEDOT)を修飾した炭素電極対（電極間距離 1 mm）を用いた。枯草菌を付着させた Thioflavin T 含有寒天ゲルを電極対の表面に貼付し、矩形パルス電流印加（電流 10 mA、パルス幅 9.9 ms、周波数 100 Hz、印加時間 2.5 s）を 3 回繰り返した時の蛍光輝度変化を 30 秒間隔で撮影した。予備実験において、このパルスを PEDOT 被覆電極および bare 炭素電極に通電したところ、bare 炭素電極では水の電気分解により気泡が発生したが、PEDOT 修飾電極では既報の発生が見られなかった。これより PEDOT 修飾電極は電極近傍の pH 変化を誘導しない低侵襲な電気刺激に有効であることが示された。

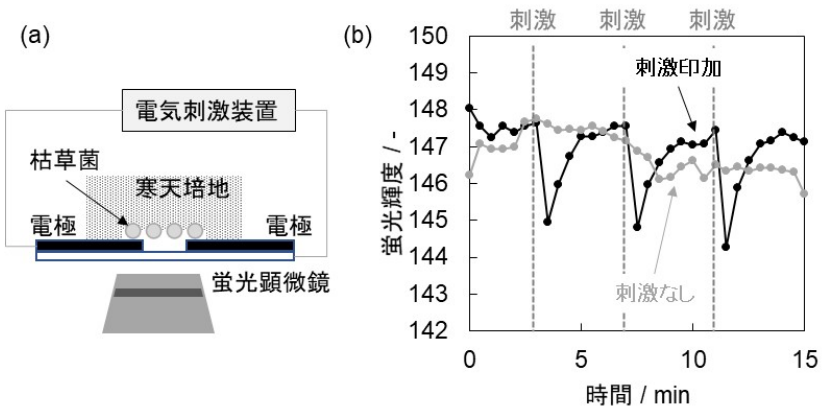


Fig. 1 (a) Experimental setup. (b) Time-course of the fluorescent intensity upon applying electrical stimulation to *B. Subtilis*.

３．結果および考察

Fig. 1(b)に，繰り返し電気刺激印加時の蛍光輝度変化を示す。刺激印加により膜電位の過分極を反映した一過的かつ可逆的な蛍光輝度の増加が得られた。この過分極応答は生細菌でのみ得られ、細菌非存在下，及びオートクレーブ処理細菌や脱共役剤カルボニルシアニド m-クロロフェニルヒドラゾン（CCCP）処理細菌では蛍光輝度はほとんど変化しなかった。現在，膜電位制御における電気刺激条件の閾値や長期刺激の影響を調べている。

参考文献
[1] A. Prindle et al., Nature, 2015, 527, 59-63.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D22

シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC6803 の外膜剥離による光電流生成能の飛躍的向上

○草間 翔子[1,2]，児島 征司[2]，嶋川 銀河[1]，田中 謙也[1]，奥村 泰章[2]，中西 周次[1]
（阪大院・基礎工附属太陽エネ C[1]，パナソニック株式会社[2]）

Enhancement in photocurrent-generating capacity of cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 by deprivation of outer membrane

Shoko Kusama,[1,2] Seiji Kojima,[2] Ginga Shimakawa,[1] Kenya Tanaka,[1] Yasuaki Okumura,[2] and Shuji Nakanishi[1]
(Grad. Sch. Eng. Sci. RCSEC, Univ. Osaka,[1] Panasonic Corp.[2])

１．目的

微生物の光合成によって生成する還元力を細胞外に取り出し活用する技術開発が盛んである。中でも、細胞外への電子伝達 (EET) を利用した微生物太陽電池 (BPV) は近年注目を集めている[1]。シアノバクテリアは、常温好気環境下で光合成を行うことや遺伝子改変が容易なことから、BPV に適した微生物種として期待されているが、一般に EET 活性が著しく低いことが知られている。本研究では、低 EET 活性の一因が外膜の低い透過性にあるとの仮説のもと、外膜が剥離した *Synechocystis* sp. PCC 6803 変異株・slr0688i 株[2] を用いてシアノバクテリア EET 活性の向上を目ざした。

２．実験

EET 活性の各種測定では、液体培養した外膜剥離株・slr0688i 株、および、野生株・dCas9 株の培養液を用いた。細胞からの光電流の計測は、培養上清とともに細胞を作用極 (酸化インジウムスズ (ITO)) 上へ注入・積層して、参照極 (銀/塩化銀)、対極 (白金) からなる 3 電極系にて行った。細胞から人工電子受容体への電子供与速度の評価は、培養液を $K_3[Fe(CN)_6]$溶液と混合し、$K_3[Fe(CN)_6]$が持つ 420 nm の吸収変化を測定することにより行った。培養上清から異種微生物への還元力供給能の評価は、培養上清添加時の *Bacillus cereus* 細胞の膜電位の経時変化を測定することにより行った。

３．結果および考察

平坦 ITO 電極を用いた定電位測定 (+0.25 V vs. Ag/AgCl) の結果、slr0688i 株 (0.096 ± 0.070 μA/cm^2 (n=28)、平均 ± 2 SEM) は dCas9 株 (0.003 ± 0.002 μA/cm^2 (n=18)) の 35 倍の光電流生成能を有することが明らかとなった (Fig. 1)。この光電流は、細胞由来の分泌物を除去した場合には観測されなかったことから、何らかの酸化還元種により細胞-電極間の電子移動が媒介される”mediated EET”によるものであることが示唆された。さらに、一連の光合成阻害剤を用いた実験から、光電流生成における細胞内の電子供与体は、光合成電子伝達鎖の末端である光化学系 I よりも下流の経路に含まれていることが示唆された。次に、平坦 ITO 電極による光電流測定よりも感度よく EET 活性を評価する目的で、細胞による人工電子受容体・フェリシアン化カリウムの還元速度を測定した。その結果、フェリシアン化カリウムの還元は、光照射下において slr0688i 株で 2.3 μM/OD min の速度で進行したが、dCas9 株では観測されず (Fig. 2)、外膜剥離が EET 活性向上に寄与することが裏付けられた。さらに、細胞を除いた培養上清の、異種微生物への還元力の供給能は、slr0688i 株では dCas9 株の 2 倍に向上していた。以上より、外膜剥離がシアノバクテリアの EET 活性の向上に有用な手段であることが明らかとなった。

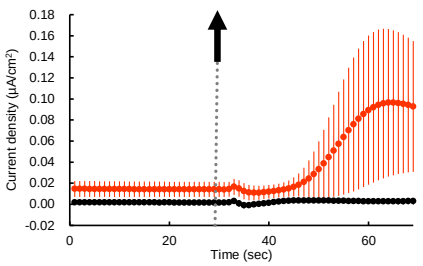


Fig. 1. Amperometric i-t curves of slr0688i (red) and dCas9 (black).

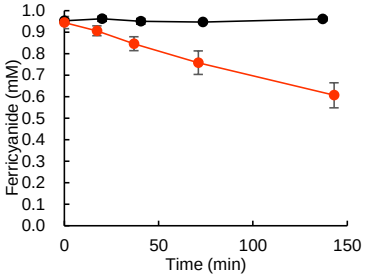


Fig. 2. Time-dependent reduction of ferricyanide by slr0688i (red) and dCas9 (black).

(1) McCormick, A. J. et al. *Energy Environ. Sci.* 8, 1092–1109 (2015).
(2) Kojima, S. & Okumura, Y. *bioRxiv* (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D23

シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC6803 における 光電流と酸化的ペントースリン酸経路の関係

○畑野二郎[1]，嶋川銀河[2]，中西周次[1]（大阪大[1]，関西学院大[2]）

The relationship between photocurrent and oxidative pentose phosphate pathway in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC6803

Jiro Hartano,[1] Ginga Shimakawa,[2] and Shuji Nakanishi[1] (Osaka Univ.,[1] Kwansei-Gakuin Univ.[2])

１．目的

光合成微生物シアノバクテリアは外部からの光照射に応答し、細胞外電子移動を介した電流（光電流）を生成することが知られている。この現象は、環境発電や環境浄化といった観点から関心を集めているが、光電流生成の基礎的な知見不足や微生物代謝機構の複雑さから、その生成メカニズムの全貌は未だ解明されていない。本研究では、シアノバクテリア *Synechocycsis* sp. PCC6803 をモデル種として採用し、野生株および変異株において光電流に加えて NAD(P)H 蛍光を測定することで、細胞内の NAD(P)H 還元状態と光電流の関係について調査した。

２．実験

Synechocystis sp. PCC6803 細胞は BG11 培地で培養後、透明電極 tin-doped-In_2O_3（ITO, 作用極）と Ag/AgCl (KCl sat.)（参照極）、白金線（対極）を備えた電気化学セルに導入した。電気化学測定は、作用極上に濁度を規定したシアノバクテリア細胞を沈着させた状態で行った。またパルス変調 NAD(P)H 蛍光測定器を用いて光照射前後の細胞内 NADPH 酸化還元レベルの変化を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 には NAD(P)H 蛍光の光照射に対する応答を示す。野生株では光照射後の蛍光レベルが光照射前に比べ過渡的に低下するのに対し、酸化的ペントースリン酸経路（以下 OPP 経路）を欠損した変異株（Δ*zwf* および Δ*gnd*）では光照射前後でそのような変化がみられなかった。これは野生株では暗条件で NAD(P)H プールが還元的であり、OPP 経路が細胞内のレドックス状態に重要な寄与をしていることを示している。

また Fig. 2 には同様の光照射に対する微生物電流の応答を示す。野生株は光を照射すると即時に光電流を生成したのに対し、変異株では光照射後の光電流生成は緩慢であり、またその電流値も非常に小さかった。これは、暗条件における OPP 経路の存在が光電流生成に寄与すると考えることで説明できる

以上の結果から、OPP 経路に由来する暗条件における細胞内のレドックス状態が、光電流の誘導および電流値に影響すること、ならびに光合成微生物が生成する光電流の観測を通して暗条件における細胞内レドックス状態が推測可能であることが示唆された。

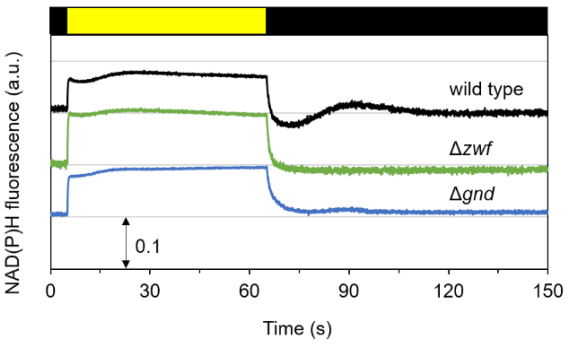


Fig. 1 NAD(P)H 蛍光の光照射に対する応答。

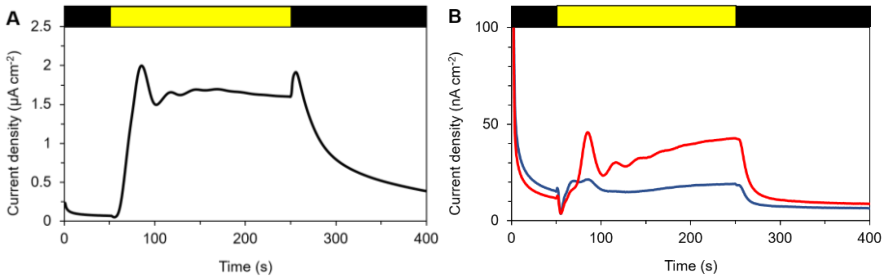


Fig. 2 (A)野生株における微生物電流の光照射に対する応答。(B)変異株における微生物電流の光照射に対する応答。赤線は Δ*zwf*、青線は Δ*gnd* を示している。いずれも電位 ：+0.25V vs. Ag/AgCl, 光強度: 100 μmol photons m^{-2} sec^{-1} 。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | Ｓ４．生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション8（一般講演8）

座長:長峯 邦明(山形大学)

2021年9月9日(木) 08:30 〜 09:30 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[2D01] 酵素修飾金多孔質電極からの酵素除去及び電極再生

○中西 聖嗣[1]、北隅 優希[1]、宋和 慶盛[1]、白井 理[1] （1. 京都大学大学院農学研究科）

08:30 〜　08:45

[2D02] Poly-GMA修飾多孔質炭素とキトサン膜を用いた汗中乳酸センサの開発

○大曽根 優朗[1]、吉原 由布子[1]、Noya Loew[1]、美川 務[2]、元祐 昌廣[3]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学　理工、2. 理化学研究所、3. 東京理科大学　工）

08:45 〜　09:00

[2D03] The development of a miniaturized chloride sensor based on bipolar electrode

○Probst David[1]、李 仁榮 [1]、早出 広司[1] （1. The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

09:00 〜　09:15

[2D04] PQQ依存性 ALDHと1-Methoxy PMSを用いたアセトアルデヒドセンサの作製と評価

○押本 大誠[1]、吉原 由布子[1]、渡辺 日香里[1]、Noya Loew[1]、元祐 昌廣[1]、美川 務[2]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学、2. 理化学研究所）

09:15 〜　09:30

©公益社団法人 電気化学会

2D01

酵素修飾金多孔質電極からの酵素除去及び電極再生

○中西聖嗣[1]，北隅優希[1]，宋和慶盛[1]，白井　理[1]（京都大院農[1]）

Potential-controlled Desorption of Enzymes from Enzyme Modified Porous Gold Electrodes and Reproduction of Electrodes

Seiji Nakanishi,[1] Yuki Kitazumi,[1] Keisei Sowa,[1] and Osamu Shirai[1] (Graduate School of Agriculture, Kyoto Univ.,[1])

１．目的

酵素修飾電極表面から電気化学的に酵素を除去することは，酵素の電気化学特性に関する連続的な測定を可能にする．しかしながら，電極表面に吸着した酵素の完全な除去は容易でなく，測定前に電極表面を物理的に研磨して電極作製を繰り返しているのが現状である．直接電子移動 (DET) 型酵素修飾電極の基盤電極として優れた特性をもつ金多孔質電極は，金電極を電気化学的に多孔質化することで得られる．金電極の多孔質化は電極表面の溶解を伴うため，電極表面に修飾した酵素を効率的に除去できる可能性がある．本研究では，DET 型酵素の連続的で網羅的な検討を目指し，酵素修飾金多孔質電極の陽極酸化処理による酵素の除去を試みた．また，酵素を除去後の金多孔質電極への酵素の再吸着についても検討した．

２．実験

半径 1.5 mm の金電極を 0.5 M KCl (M = mol dm^{-3}) を含む 1.0 M リン酸緩衝液中 (pH 7.0) において+1.19 V の定電位を 150 s 印加することで陽極酸化を行い，電極表面に多孔質構造を形成した[1]．作製した金多孔質電極を 1 mg mL^{-1} ビリルビンオキシダーゼ (BOD) を含む 100 mM リン酸緩衝液中 (pH 7.0) に 5 分間浸漬することで，BOD 修飾金多孔質電極表面を作製した．本電極の DET 型酸素還元触媒活性を，回転電極を用いたリニアスイープボルタンメトリ (LSV) にて評価した後，電極を再び陽極酸化し，電極からの BOD の除去を試みた．また，再度陽極酸化した電極を，BOD を含む 100 mM リン酸緩衝液中 (pH 7.0) に 5 分間浸漬することで，BOD の電極への再吸着を試み，その DET 型触媒活性を測定した．

３．結果および考察

(a) 金多孔質電極作製後，(b) BOD 修飾後，(c) 陽極酸化後及び (d) 再吸着後に記録された LSV の結果を Fig. 1 に示す．多孔質化直後の電極を用いた LSV (a) では−0.05 V (vs. Ag|AgCl) より負電位側で，金多孔質表面における酸素の還元電流が観測された．BOD を修飾させた金多孔質電極によって記録された LSV (b) では，酸素の直接還元に加えて，BOD の DET 型酵素電極反応に由来する酸素還元触媒電流が+0.5 V より負電位側で観測された．本修飾電極を再度陽極酸化すると，BOD 由来の酸素還元触媒電流が消失した (c)．本電極を BOD 溶液に再び浸漬させたところ，BOD 由来の酸素還元触媒電流が記録された (d).

以上の結果から，金多孔質電極を BOD 溶液に浸漬して作製した BOD 修飾金多孔質電極は，高い DET 型電極反応活性を示すこと，本修飾電極の再度の陽極酸化によって，多孔質金電極表面から BOD が除去されること，さらに，BOD の除去を行った多孔質金電極表面には BOD が再吸着し，高い DET 型電極反応活性を示すことが明らかとなった．本知見は，金多孔質電極を繰り返し多孔質化することで作製した電極表面が，新規に作製した金多孔質電極と同等の電気化学特性を持つことを示唆している．当日は，LSV の速度論解析に基づく酵素電極間の相互作用の評価や，BOD 修飾と再多孔質化を繰り返した場合の電気化学特性についても報告する．

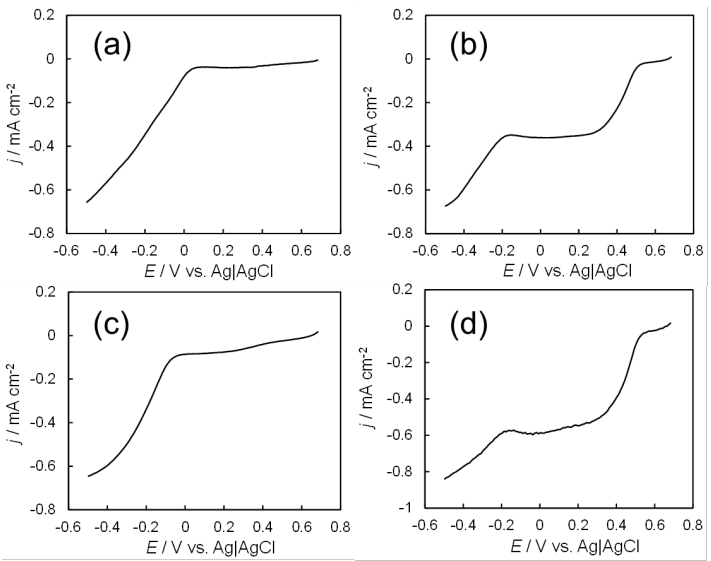


Fig. 1: 金多孔質電極を用いた LSV の結果

(1) M. Miyata, K. Kano, O. Shirai and Y. Kitazumi, *Electrochemistry,* **88**, 444 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D02

Poly-GMA 修飾多孔質炭素とキトサン膜を用いた汗中乳酸センサの開発

○大曽根優朗[1]，吉原由布子[1]，Noya Loew[1]，美川務[2]，元祐昌廣[3]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]
（東理大 理工[1]，理化学研究所[2]，東理大 工[3]）

Development of the lactate sensor during the sweat using the Poly-GMA modified porous carbon and chitosan film
Yuro Ozone,[1] Yuko Yoshihara,[1] Noya Loew,[1] Tsutomu Mikawa,[2] Masahiro Motosuke,[3] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1] (Tokyo University of Science,[1] RIKEN,[2] Tokyo University of Science[3])

1．目的

体液中の乳酸値から運動強度や疲労度といった健康状態を判断できるバイオセンサが注目されている．我々は，MgOC 鋳型炭素(MgOC)にグラフト重合によってポリグリシジルメタクリレートを修飾した GMgOC を電極材料として，スクリーン印刷を用いた乳酸センサを作製してきた [1)]．また，流路と組み合わせたウェアラブル乳酸センサを試作した．これまでは GMgOC 上に LOx を共有結合によって固定化し，メディエータには未修飾の 1,2-ナフトキノンを用いてきた．一方で，乳酸濃度を長時間検知するには，酵素及びメディエータの溶出を抑え駆動安定性を向上させる必要がある．また，汗中の乳酸値をリアルタイムで検知するために古い汗が排出され常に新しい汗が電極に供給される必要がある．本研究では，GMgOC 上にチオニンを固定化し，キトサン膜により LOx の溶出を抑制した新たな乳酸センサの作製をおこなった．また，汗の供給と排出を担う PDMS 流路を組み合わせた印刷型乳酸センサの作製と評価をおこなった．

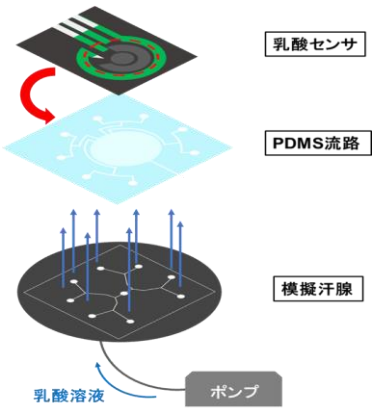


Fig. 1 流路付き乳酸センサでの応答評価の模式図

2．実験

GMgOC インクは既報を参考に調製した [1]．ポリイミドフィルム基板上に，リード部として銀インクを印刷した．さらに，GMgOC インクを印刷することで作用極を作製した．作用極上にチオニン 3.0 μL, LOx (15 U)を滴下して，酵素修飾電極を作製した．さらに，キトサン膜を滴下することでキトサン膜付酵素修飾電極を作製した．乳酸センサの濃度相関性についてはクロノアンペロメトリーにて評価した．測定は 0～25 mmol dm^{-3} 乳酸を含む 1 mol dm^{-3} リン酸緩衝液(pH7.0)中にて 3 電極系で行った．参照極に印刷型 Ag/AgCl 電極，対極には印刷型カーボン電極を用いた．

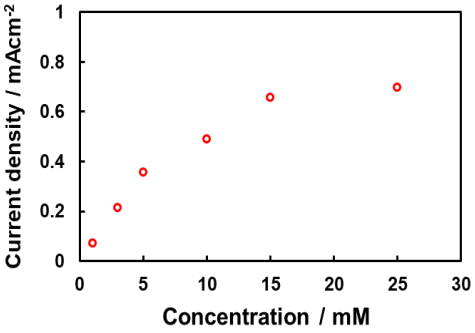


Fig. 2 乳酸濃度と電流密度の関係

3．結果および考察

図 1 は，PDMS 流路付き乳酸センサに模擬汗腺を通じて乳酸溶液をポンプで送液しながらセンサの応答評価をおこなったときの模式図である．ポンプから送液された乳酸溶液が，模擬汗腺を通じて流路内に流れ込み中央の円形状のリザーバーへと収集され，その後流路の外に排出される．図 2 に，PDMS 流路付き乳酸センサ乳酸濃度相関性評価の結果を示す．乳酸 0.1～25 mmol dm^{-3} の範囲で濃度に応じて電流が増加していることが確認された．また直線領域は 0.1～10 mmol dm^{-3} であった．図 3 に，図 2 のクロノアンペログラムにより得られた電流密度の逆数と乳酸濃度の逆数をとったラインウェーバー・バークプロットを示す．このプロットでは，乳酸 1~25 mM 範囲において線形性を示しているため汗中乳酸を検出できることが示唆された．現在，作製したセンサを用いて実装試験を行っている．

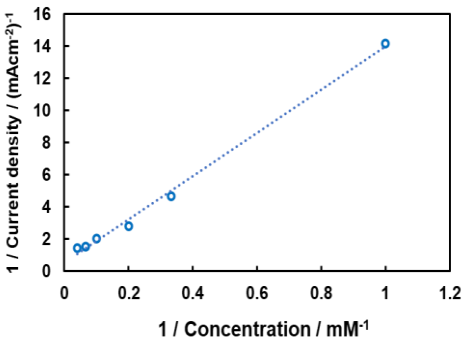


Fig. 3 ラインウェーバー・バークプロット

(1) I. Shitanda et al, *Electrochimica Acta*. **368**, 137620 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D03

The development of a miniaturized chloride sensor based on bipolar electrode

○David Probst, Inyoung Lee, and Koji Sode
The Joint Department of Biomedical Engineering,
University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University

1. Objective

Bipolar electrochemistry is quickly gaining attraction as a viable detection method of ions, and metabolites due to the various benefits it possesses over traditional electrochemical schemes. These include separation of the analyte compartment, and the detection compartment, as well as being able to use different solvents in each compartment. Most bipolar designs used take advantage of electrochemiluminescence to measure changes in the analyte compartment. We propose a much simpler method, employing open circuit potential (OCP) to detect changes across the bipolar electrode. By applying a known potential over the entire 2 compartment cell, we can measure perturbations in equilibrium caused by changes occurring on one end of the bipolar electrode. Using OCP also allows the signal to be transduced independent of electrode surface area, while maintaining the same slope of response. In this study we demonstrate the use of a closed bipolar scheme to monitor changes in chloride ion concentration using both micro gold, and platinum electrodes. The various electrode sizes range from 3mm in diameter down to 10μm and can be employed in an array improving the accuracy of the overall system.

2. Method

Deposition of Prussian blue was carried out using 1mL volume of 2.5mM FeCl3, and 2.5mM ferricyanide, in a supporting electrolyte of 0.1M hydrochloric acid and 0.1M KCl solution. An overpotential of 0.4V vs Ag/AgCl was applied to the working electrode for 3 cycles of 4 minutes while monitoring the current. After deposition, the electrode was vigorously rinsed in MQ water and activated using cyclic voltammetry. This procedure was carried out on both the gold and platinum electrodes.

For proof of concept, the chloride ion sensitive electrode was fabricated by taking a single junction Ag/AgCl electrode and removing the silver wire. This wire was then anodized using a positive potential of 0.4V vs Ag/AgCl was held against a platinum counter electrode in 1M KCl solution. The electrode was stored in 1M KCl until further use.

The various potentials applied across the entire cell were chosen by running cyclic voltammetry in 10mM potassium phosphate buffer with pH 7. The oxidation and reduction peaks were then selected, as well as the formal potential, which we calculated by taking the average of the 2 peaks.

3. Result and discussion

Gold and platinum micro electrodes were tested in a closed bipolar format to monitor chloride ion concentration in a reversible system. The impact of temperature was tested on both the sample and measurement compartment, as well as the impact of altering the applied overpotential across the entire cell. Each electrode was fit to give a linear range, limit of detection, and was compared to an ideal Nernstian model. These results show the ability to monitor changes across a bipolar electrode independent of surface area, and in an easily designed array format.

References:

1) Park, J. H.; Zhou, H.; Percival, S. J.; Zhang, B.; Fan, F.-R. F.; Bard, A. J. Open Circuit (Mixed) Potential Changes Upon Contact Between Different Inert Electrodes–Size and Kinetic Effects. Anal. Chem. 2013, 85 (2), 964–970.
2) Smith, L. A.; Glasscott, M. W.; Vannoy, K. J.; Dick, J. E. Enzyme Kinetics via Open Circuit Potentiometry. Anal. Chem. 2020, 92 (2), 2266–2273.
3) Jansod, S.; Cherubini, T.; Soda, Y.; Bakker, E. Optical Sensing with a Potentiometric Sensing Array by Prussian Blue Film Integrated Closed Bipolar Electrodes. Anal. Chem. 2020, 92 (13), 9138–9145.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D04

PQQ 依存性 ALDH と 1-Methoxy PMS を用いた アセトアルデヒドセンサの作製と評価

○押本 大誠[1]，吉原 由布子[1]，渡辺 日香里[1]，Noya Loew[1]，元祐 昌廣[2]，美川 務[3]，
四反田 功[1]，板垣 昌幸[1]（１．東理大理工，２．東理大工，３．理研）

Fabrication and Evaluation of Acetaldehyde Biosensor using PQQ-ALDH and 1-Methoxy PMS
Taisei Oshimoto,[1] Yuko Yoshihara, [1] Hikari Watanabe, [1] Noya Loew,[1] Masahiro Motosuke,[2] Tsutomu Mikawa,[3]
Isao Shitanda, [1] and Masayuki Itagaki[1]
(Faculty of Science and Technology of TUS[1], Faculty of Engineering of TUS[2], RIKEN[3])

１．目的

アルコール代謝の中間生成物であるアセトアルデヒドは，アルコールフラッシング，嘔吐，頭痛などの症状の原因物質である [1]．このため，これらの症状の管理のためのアセトアルデヒド濃度をリアルタイムモニタリングする手法が求められている．そこで本研究では，ピロロキノリンキノン依存性アセトアルデヒド脱水素酵素（PQQ-ALDH）を用いた印刷型バイオセンサの作製を行った．酵素の固定化には，ポリメタクリル酸グリシジル基を有する MgO 鋳型炭素（GMgOC）[2]を用いた．GMgOC をスクリーン印刷した作用極上に PQQ-ALDH を修飾したアセトアルデヒドバイオセンサを作製し，アセトアルデヒドを含む 1-Methoxy PMS 溶液を滴下して電気化学評価を行った．

２．実験

MgO 鋳型炭素（MgOC）の表面に電子線照射によってラジカルを発生させた．その後，エポキシ基を有するメタクリル酸グリシジル（GMA）を MgOC 表面にグラフト重合させることで GMgOC を調製した．GMgOC と PVdF を NMP と混練することで多孔質炭素インクを調製した．調製した多孔質炭素インクを用いてスクリーン印刷により作用極を作製し，PQQ-ALDH を滴下修飾してアセトアルデヒドバイオセンサを作製した．作製したアセトアルデヒドバイオセンサの評価はクロノアンペロメトリーにて行った．0 ~ 10 mmol dm^{-3} のアセトアルデヒドと 100 mmol dm^{-3} の 1-Methoxy PMS を含む 0.1 mol dm^{-3} リン酸緩衝液（pH 8.0）を電極上に 100 µL 滴下しクロノアンペロメトリーを行うことにより，基質濃度依存性を評価した．

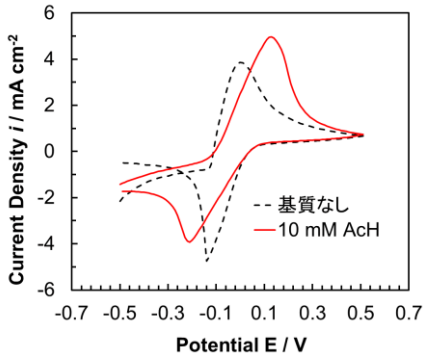


Fig. 1 Cyclic voltamogram of the acetaldehyde sensor

３．結果および考察

図 1 に作製した電極のサイクリックボルタモグラムを示す. 10 mmol dm^{-3} の基質存在下では酵素触媒反応によって酸化ピーク電流値が増加していることがわかる．

また，図 2 に測定電位 0.3 V で行ったクロノアンペロメトリーから得られた検量線を示す．測定した 0.1 ~ 10000 µmol dm^{-3} の範囲で基質濃度依存性が確認されたが，10 µmol dm^{-3} より低い低濃度域では誤差範囲が大きくなった．検出下限付近の検量線の傾きとブランクの標準偏差から定量下限は 0.56 µmol dm^{-3} と算出できた．皮膚ガス中に含まれるアセトアルデヒドガス濃度は 0.60 ~ 15 µmol dm^{-3} 程度であるため [3]，本センサを用いて皮膚ガス中のアセトアルデヒドをモニタリングできることが示唆された．現在は，実際に皮膚ガスをモニタリングするためにガス系での測定方法を確立し，アセトアルデヒドガスを用いた測定を行っている．詳細は当日報告する．

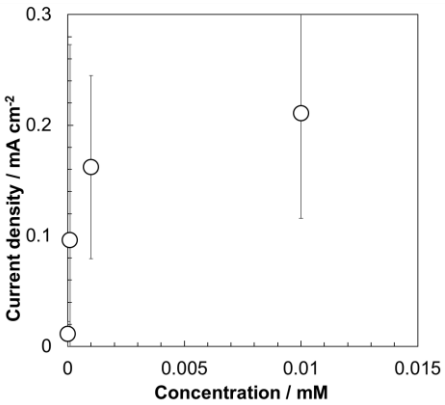


Fig. 2 Calibration curve of the acetaldehyde sensor

４．参考文献

1) S. Harada, D. P. Agarwal, and H. W. Goedde , *Lancet*, **318** (1981),982.
2) I. Shitanda, T. Kato, R. Suzuki, T. Aikawa, Y. Hoshi, M. Itagaki, and S. Tsujimura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **93** (2019), 32-36.
3) P. Mochalski, J. King, K. Unterkofler, H. Hinterhuber. and A. Amann, *Journal of Chromatography B*, **959** (2014), 62-70.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | Ｓ４．生命科学と電気化学

セッション9（一般講演9）

座長:白井 理(京都大学)

2021年9月9日(木) 09:30 ～ 10:30 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[2D05] The development of the bevacizumab sensor using anti-idiotype aptamer

○永田 まどか[1]、李 鎭熙[1]、塚越 かおり[2]、池袋 一典[2]、早出 広司[1] （1. The University of North Carolina at Chapel Hill、2. 東京農工大学）

09:30 ～ 09:45

[2D06] 転写印刷型塩化物イオンセンサの開発および人汗中のイオンモニタリング

○村松 直季[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学）

09:45 ～ 10:00

[2D07] The continuous 3 month operation of open circuit potential based 3rd generation glucose sensor

○李 仁榮[1]、島崎 順子[1]、津川 若子[2]、池袋 一典[2]、早出 広司[1] （1. The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University、2. 東京農工大学）

10:00 ～ 10:15

[2D08] 汗中グルコース計測を志向した酸化酵素型センサの高感度化

○齋藤 柚希[1]、長峯 邦明[1] （1. 山形大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2D05

The development of the bevacizumab sensor using anti-idiotype aptamer

○Madoka Nagata[1], Jinhee Lee[1], Kaori Tsukakoshi[2], Kazunori Ikebukuro[2], Koji Sode[1]
(The Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University,[1] Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology[2])

１．Objective

Therapeutic monoclonal antibodies (mAbs) are the current most effective and expected medicines for a wide range of diseases, owing to their specificity and efficiency compared with conventional small-molecule pharmaceutical, and are now being actively developed for many unmet clinical needs including a wide range of cancers, autoimmune diseases, and rheumatoid arthritis. To avoid adverse side effect, controlling the dose for the patient is the most crucial, although there is no continuous sensing system to monitor therapeutic mAbs in vivo. In this study, aiming its future application to the wearable and continuous monitoring system, we report our challenge in the development of a therapeutic mAb sensor using anti-idiotype aptamer.

As a model, we focused on a therapeutic mAb, bevacizumab, a recombinant humanized monoclonal antibody and inhibits the angiogenesis by binding to vascular endothelial growth factor (VEGF). Including bevacizumab, most of therapeutic mAbs are designed based on human immunoglobulin G (hIgG), which is naturally present in large quantities in human blood and differs only in residues at the complementarity determining region (CDR). In this study, we developed an electrochemical sensor for bevacizumab using anti-idiotype aptamer, which recognize CDR of bevacizumab, based on the square wave voltammetry (SWV) method.

２．Methods

Anti-bevacizumab idiotype aptamer (aBiA) was modified by amine reactive phenazine ethosulfate (arPES). PES-modified aBiA was immobilized on Au planar electrode. Electrochemical measurements were performed using three-electrode cell using platinum counter electrode, Ag/AgCl reference electrode and constructed aptamer electrode as working electrode. Potential range was -0.4 to 0 V and Step potential was 25 mV. The frequency was 5, 10, 25, 50, 100, 250 and 500Hz.

３．Result and discussion

The aBiA was selected against bevacizumab by several rounds of Systematic evolution of ligands by exponential enrichment (SELEX), using hIgG as the competitive target. The characterization of aBiA revealed that aBiA specifically binds and recognizes bevacizumab, but not hIgG by plate assay. The modification of aBiA by PES, as well as the immobilization of PES-modified aBiA were confirmed by SWV by detecting PES specific redox-peaks. The results of bevacizumab monitoring thus prepared PES-modified aBiA immobilized electrode via SWV will be presented.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D06

転写印刷型塩化物イオンセンサの開発および人汗中のイオンモニタリング

○村松直季[1]，渡辺日香里[1]，四反田功[1,2]，板垣昌幸[1,2]
（東理大理工[1]，東理大総研院[2]）

Development of Chloride Ion Sensor by Heat Transfer Printing and Monitoring Chloride Ion in Sweat
Naoki Muramatsu[1], Hikari Watanabe[1], Isao Shitanda[1,2], and Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science[1], RIST TUS[2])

１．目的

現在，運動している人の汗中に含まれる電解質をモニタリングするための，ウェアラブルイオンセンサが注目されている．スクリーン印刷は大量に高精度な電極パターンの形成が可能であるため，ウェアラブルセンサの作製方法として期待されており，これまでに基板上に直接スクリーン印刷することによりイオンセンサを形成したものが報告されている[1]．しかし，直接基板上に電極を印刷するとセンサが皮膚に触れてしまうことによって，かぶれが生じる可能性がある．また，人汗がセンサと皮膚の間に滞留することで，古い人汗が残ってしまう可能性がある．この問題を解決するために，転写印刷によるナトリウムイオンセンサが開発されている[2]．不織布にセンサを転写印刷することで，皮膚に触れないで測定ができる．また不織布が流路の役割を果たす．本研究では，新たに転写印刷による塩化物イオンセンサの開発を行った．また，実際に人体に着装した試験を行った．

２．実験

PET 基板上に，スクリーン印刷を用いて作用極としてカーボン電極，参照極として銀塩化銀電極を印刷した．作用極上に陰イオン選択膜を修飾することでイオン選択性電極を作製した．参照極上には，既報を参考に[2]，固体参照極膜を形成することで，2 電極式の塩化物イオンセンサを作製した．本研究ではまずコンディショニング時間の検討を行った．コンディショニング溶液を 0.1mmol dm^{-3} の塩化カリウム溶液とし，センサの電位が安定するまでセンサを浸漬させた．また，連続濃度変化試験を行った．0.1, 1, 10, 100 mmol dm^{-3} の塩化カリウム溶液を滴下により連続的に濃度を変化させ，イオン選択性電極と参照電極間の電位差測定を行うことにより，センサの応答性評価を行った．最後に，運動している人の身体上での実装試験を行い，センサの応答性評価を行った．

３．結果および考察

転写印刷により作製した塩化物イオンセンサを 0.1mmol dm^{-3} の塩化カリウム溶液に長時間浸漬ながら開回路電位を測定したところ，電位は測定開始から約 1 時間で安定した．このことからセンサのコンディショニング時間を 1 時間に決定した．0.1, 1, 10, 100 mmol dm^{-3} の塩化カリウム溶液を滴下により連続的に濃度を変化させた時のセンサの開回路電位測定の結果を図 1 に示す．センサは溶液の濃度が変わると迅速に応答し，各濃度に応じた電位を示した．また，濃度を折り返しで連続的に変化させたところ，前の濃度の履歴が残ることなく，各濃度に応じた一定の電位を示した．200 s, 500 s, 800 s, 1250 s の時の電位の値をその時の濃度の対数に対してプロットして検量線を作成した．

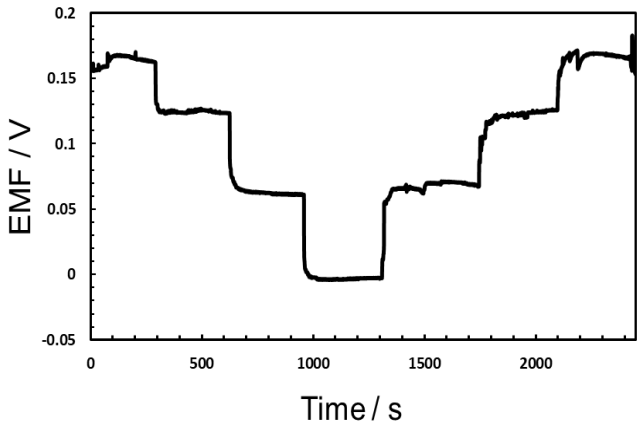


Fig. 1 Response of ion-selective electrode to [Cl^-]

検量線の傾きは−56.5 mV/log [Cl^-]となり，ネルンスト応答に近い挙動を示した．このことから，作製したセンサは人汗のように濃度が連続的に変わる状況で使用可能であることが示唆された．最後に，身体上での実装試験を行った結果，発汗してから運動終了までセンサの電位は減少した．これは，運動により汗中の塩化物イオン濃度が上昇しているためと考えられた．詳細は当日報告する．

(1) M. BaRiya, et al., *Nature Electoronics*, **1**, 160-171 (2018).
(2) K. Watanabe et al., *Chemical Sensors*, **33(**Supplement A), 67-69 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D07

The continuous 3 month operation of open circuit potential based 3rd generation glucose sensor

○Inyoung Lee[1], Junko Okuda-Shimazaki[1], Wakako Tsugawa[2], Kazunori Ikebukuro[2], Koji Sode[1]
(The Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[1], Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology[2])

---

1. Objectives

To control glycemic levels of patients with type 1 diabetes, continuous monitoring of blood glucose levels is inevitable for the subsequent infusion of insulin. Current commercially available sensors for continuous glucose monitoring (CGM) employing amperometric enzyme sensor principles, which are operated under continuous potential application to the glucose oxidoreductases and oxygen or redox mediator as the electron acceptors, with continuous turn-over of the catalytic reaction. Under such harsh conditions, inactivation of enzymes and mediators are unavoidable during the continuous operation. Additionally, the potential application to the system may easily cause the oxidation of interfering substances directly on electrode surface. To overcome these limitations of current technologies, we have reported open circuit potential (OCP) based on the direct electron transfer (DET) type enzyme glucose sensing principle, the 3rd generation glucose sensor. The OCP measurement principle greatly improved sensor stability by minimizing enzyme inactivation with OCP sensing principle without being affected by interferences such as ascorbic acid and acetaminophen[1]. In this study, we demonstrated a long-term operation of DET-type 3rd generation OCP based glucose sensor for real-time monitoring through 3 month continuous operation.

2. Method

Recombinantly prepared bacterial DET-type glucose dehydrogenase, was used in this study, and the enzyme was immobilized onto gold electrode by self-assembled monolayer. OCP of the enzyme electrode was monitored continuously toward the sample containing various concentration of glucose, against Ag/AgCl reference electrode. We calculated the ΔOCP as difference between the OCP value at each glucose concentration and the OCP value in presence of 0.1 mM glucose, and then calibration curve was prepared based on plotting ΔOCP versus glucose concentration. Continuous operation was carried out in 100 mM phosphate buffer (pH 7.0) including 20 mM glucose for 108 days.

3. Result and Discussion

ΔOCP increased depending on glucose concentration (0.1 mM~20 mM) without being affected by ascorbic acid and acetaminophen which are representative interference of glucose sensors. This sensor was operated continuously for 108 days without showing any significant decrease on the slope of calibration curve. Since there were no current flow during open circuit state, the turnover number of enzyme reaction could be significantly minimized. Consequently, stable OCP signal could be obtained for 108 days without significant decrease of OCP signal. These results revealed that 3rd generation glucose sensor based on OCP principle prevented enzyme inactivation during continuous operation, thereby lead to improve long-term stability of sensor.

(1) I. Lee, N. Loew, W. Tsugawa, K. Ikebukuro, K. Sode, Development of a third-generation glucose sensor based on the open circuit potential for continuous glucose monitoring, *Biosensors and Bioelectronics* (2019) **124-125**, 216-223

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D08

汗中グルコース計測を志向した酸化酵素型センサの高感度化

〇齋藤柚希，長峯邦明（山形大院有機材料シ）

Development of the highly sensitive oxidase type of biosensor for sweat glucose measurement

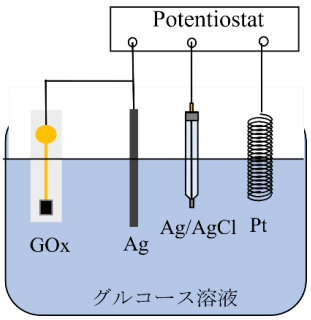
Yuzuki Saito and Kuniaki Nagamine (Grad. Sch. Org. Mat. Sci., Yamagata Univ.)

１．目的

当研究室では、触るだけで汗成分を採取・検出可能なハイドロゲル被覆バイオセンサを開発している。その検出対象の 1 つである汗中グルコースは血糖値との相関性が示唆されているが [1]、極低濃度のため従来の血中グルコース用酵素センサでは感度が不足する。そこで私達は変換ストリッピング法に着目した [2]。この測定法は塩橋で接続された 2 つの電気化学セルを準備し、一方のセルで起こる酸化反応を、他方のセルで起こる金属イオンの還元反応として蓄積させる高感度検出法である。しかし本測定系は 2 セル必要であり、上記ハイドロゲル被覆バイオセンサに組み込むと構造が複雑になる。そこで本研究ではこの変換ストリッピング法を 1 セル中で実現する新たな測定法を検討した。

２．実験

Fig.1 に測定原理を示す。測定溶液であるリン酸緩衝液（130 mM Cl^-含有。pH 7.4）に Glucose oxidase（GOx）修飾電極、Ag 線、Pt 対極、及び Ag/AgCl 参照極を設置した。最初に GOx 修飾電極と Ag 線を接続し、グルコース存在下、GOx 修飾電極表面ではグルコースの酸化に伴い過酸化水素を局所的に生じる。この時、短絡されている GOx 修飾電極と Ag 線では、過酸化水素と Ag の標準電極電位の差を利用して、過酸化水素の還元反応と、溶液中 Cl^-を利用した Ag の酸化反応（$Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-$）が自発的に進行し、徐々に AgCl を蓄積させていく。その後、Ag 線と GOx 修飾電極の接続を断ち、AgCl 蓄積 Ag 線、Pt 対極、Ag/AgCl 参照極の 3 極式に切り替えた。AgCl 蓄積 Ag 線に対し-0.2 V vs. Ag/AgCl の電位を印加し、蓄積した AgCl の還元電流を計測しグルコース濃度との相関性を調べた。



GOx 修飾電極

$C_6H_{12}O_6 + O_2 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_7 + H_2O_2$

$H_2O_2 + e^- \rightarrow H_2O + OH^-$

Ag 線

$Ag + Cl^- \rightleftarrows AgCl + e^-$

Fig.1 Experimental setup and operational principle of the present glucose sensor.

３．結果および考察

Fig.2 に、10 mM グルコース存在下、非存在下で Ag 線に蓄積した AgCl の還元電流を示す。グルコース存在下では還元電流が生じ、約 3 秒かけて減衰した。一方、グルコース非存在下では還元電流がほとんど計測されなかった。以上の結果から、グルコース存在下では上述の原理に基づいて AgCl の蓄積反応が進行したことが示唆された。一方で、グルコース存在下での還元電流が図のように 2 段階で減衰していく原因はまだ不明である。現在、応答のメカニズム、及び本測定法の感度を調べている。

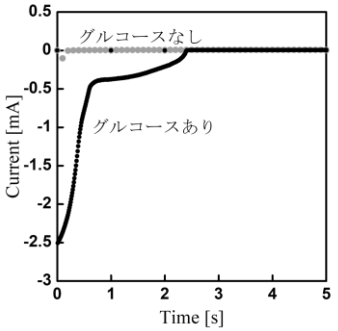


Fig.2. Time-course of the reduction current of AgCl accumulated on the Ag wire.

参考文献
(1) H. Lee, T. Kyu, Y. Bum, H. Rim, R. Ghaffari, L. Wang, H. Jin, T. Dong, N.Lu, T. Hyeon, S. Hong, and D. Kim, Nat. Nanotechnol., 11, 556-572 (2016).
(2) T. Horiuchi, O. Niwa, M. Morita, and H. Tabei, Anal Chem., 64, 3206-320 (1992).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション10（一般講演10）

座長:池袋 一典(東京農工大学)

2021年9月9日(木) 10:45 ～ 12:00 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[2D09] 疎水性イオン添加時の脂質二分子膜を介したイオン透過ボルタモグラムの波形解析

成瀬 徹[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、○白井 理[1] （1. 京都大学）

10:45 ～ 11:00

[2D10] アセチル基転移酵素を用いた電気化学カルニチンセンサのチオール・ジスルフィド交換反応による高感度化の検討

○丹後 良太[1]、肥田 あや[1]、長峯 邦明[1] （1. 山形大学）

11:00 ～ 11:15

[2D11] 直接電子移動型酵素電極反応の pH応答に関する速度論的検討

二階堂 貴文[1]、○北隅 優希[1]、宋和 慶盛[1]、白井 理[1] （1. 京都大学）

11:15 ～ 11:30

[2D12] Local Variation of Diffusion Layer and its Influence on Electrochemical Impedance of Mediator Enzyme Electrodes in Simulations

○Loew Noya[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学）

11:30 ～ 11:45

[2D13] 電気化学的手法に基づいた銀イオンによる酵素活性変化の速度論的解析とその抑止策の提案

○槇塚 太紀[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1] （1. 京大院農）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2D09

疎水性イオン添加時の脂質二分子膜を介したイオン透過ボルタモグラムの波形解析

成瀬 徹[1]、宋和慶盛[1]、北隅優希[1]、○白井 理[1]（京都大院農[1]）

Analysis of Cyclic Voltammograms for the Ion Transport Across the Bilayer Lipid Membrane in the Presence of a Hydrophobic Ion

Tohru Naruse,[1] Keisei Sowa,[1] Yuki Kitazumi,[1] and Osamu Shirai[1] (Kyoto Univ.,[1])

１．目的

脂質二分子膜（BLM）は細胞膜の基本構造を形成しており，さまざまな細胞膜機能を発現する場として存在している．親水性イオンは BLM を介してほとんど透過しない．しかし，テトラフェニルボレート（$TPhB^-$）のような疎水性イオンを水相に 10^{-6} mol dm^{-3}（M）程度添加すると，0 V 付近の膜電位においてイオン透過による対称な陽極波および陰極波が明確に観察される．従来は，このイオン透過電流は添加した疎水性イオン自体の透過あるいはイオン対の吸脱着によるものと考えられてきた[1]．一方，演者らは，定電位印加時に生じる定常電流は $TPhB^-$の対イオンとして膜内に分配した親水性カチオン（Na^+）が透過することで生じることを明らかにした[2]．しかし，サイクリックボルタモグラム（CV）で現れる 0 V 付近の対称な電流ピークおよびその波形については明確に説明されていない．近年，疎水性イオンを添加した際は，BLM 表面に疎水性イオンの吸着層の形成が報告された[3]．そこで，本研究では，対称な電流ピークについては膜表面での $TPhB^-$の吸脱着を考慮しながら，$TPhB^-$添加時の BLM を介したイオン透過ボルタモグラムについて波形解析を行った．

２．実験

直径 1 mm の孔を開けた厚さ 0.2 mm のテフロンシートを挟んだガラスセルの 2 室（W1，W2）に電解質溶液（0.1 M NaCl）を満たし，水溶液中で孔に脂質溶液を塗りつける刷毛塗り法で BLM を作製した．約 10 mg のフォスファチジルコリン，約 5 mg のコレステロールを溶解させた *n*-デカン溶液 (1 mL) を脂質溶液として用いた．電気化学測定は，W1 および W2 に，参照電極（Ag|AgCl）および対極（Pt）をそれぞれ挿入する 4 極式で行った．$TPhB^-$の添加によるイオン透過挙動を調べる際には，目的濃度になるように NaTPhB を高濃度に含む水溶液を W1，W2 に添加し，よく撹拌した後に CV およびアンペログラムを測定した．

３．結果および考察

両水相に 0.1 M NaCl を満たし，CV を測定した（Fig. 1）．イオン透過による電流はほとんど生じず，充電電流が記録された．W1 および W2 の $TPhB^-$濃度を 10^{-6} M にした場合，CV は原点 (0 V、0 A) に対称な波形となり，0 V 付近に対称なピークが現れた．この電流はの吸脱着に由来すると考えられる。なお，W1 のみに $TPhB^-$を添加した場合，電流値は 6~7 割程度となるが，波形は同じであった．電位掃引速度を下げるとシグモイド型の定常電流に近づいた．正電位側および負電位側で現れる定常電流は原点（0 V，0 A）に対して対称となった．これは，$TPhB^-$の対イオンとして BLM 内に分配した Na^+の透過電流と考えられる．また，アンペログラム測定によって，$TPhB^-$の脱着量と定常電流を評価した．これらに基づき，CV 波形の解析を行った．また，$TPhB^-$の添加濃度を上げていくと，波形が大きく変化した．これは，$TPhB^-$の吸脱着波と Na^+の透過電流だけでなく，$TPhB^-$の BLM を介した透過電流も加わるためと考えられる．

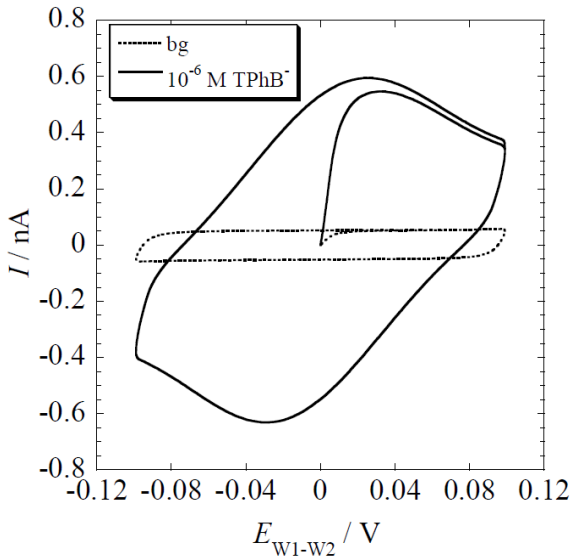


Fig. 1. Cyclic voltammograms for the ion transport across the BLM in the absence and presence of $TPhB^-$. W1, W2: 0.1 M NaCl. Potential scanning rate: 10 mV s^{-1}.

(1) C.J. Bender, *Chem. Soc. Rev.*, **17**, 317 (1988).
(2) O. Shirai, S. Ozaki, J. Onishi, N. Kozai, T. Ohnuki, and K. Kano, *Chem. Lett.*, **38**, 1038 (2009).
(3) K. Murakami, K. Hori, K Maeda, M. Fukuyama, and Y. Yoshida, Langmuir, 32, 10678 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D10

アセチル基転移酵素を用いた電気化学カルニチンセンサの チオール・ジスルフィド交換反応による高感度化の検討

○丹後良太[1]，肥田あや[1]，長峯邦明[1]（山形大院有機材料シ[1]）

Development of the highly sensitive acetyltransferase-based electrochemical carnitine sensor using thiol disulfide exchange reaction

Ryota Tango,[1] Aya koeda,[1] and Kuniaki Nagamine[1] (Grad. Sch. Org. Mat. Sci., Yamagata Univ.[1])

１．目的

ヒト血中カルニチン濃度の変化は，癌や 2 型糖尿病など様々な疾患と非特異的に関連することが報告されていることから，体調管理指標となる可能性が示唆されている [1,2]．当研究室では Carnitine acetyltransferase（CRAT）の酵素反応を利用した電気化学カルニチンセンサを開発している．本センサでは，カルニチン，アセチル CoA と酵素の反応生成物である CoA をプルシアンブルー修飾電極で検出するが, CoA の立体障害と，負電荷に起因する静電反発力のため感度が低くなるという課題があった [3,4]．そこで本研究では，チオール・ジスルフィド交換反応を利用し，CoA を低分子カチオン性チオールに交換することによるカルニチンセンサの高感度化を目的とした．

２．実験

Fig. 1 に，チオール・ジスルフィド交換反応を介したカルニチン酵素反応の原理図を示す．CRAT は Acetyl-CoA のアセチル基を Carnitine に転移させる過程でチオール化合物である CoA を生じる．上述のように CoA は電気化学的に検出が困難なため, 本研究では CoA とジスルフィド化合物 Cystamine のチオール・ジスルフィド交換反応により低分子チオール化合物を生じさせた．その後，低分子チオール化合物はセンサ電極表面にあらかじめ固定した Prussian Blue（PB）を還元する．この Carnitine 濃度依存的に生じる還元型 PB を電極で酸化することで Carnitine を電流応答として検出した．測定は，PB 修飾作用電極，白金対極，Ag/AgCl 参照電極を用いた 3 極式で行った．測定溶液には Acetyl-CoA，Cystamine，及び CRAT を溶解したリン酸緩衝液（pH 7.4）を用いた．作用電極に還元型 PB が十分酸化される+0.2 V vs. Ag/AgCl の電位を印加し，Carnitine 添加に伴う電流応答をモニタリングした．

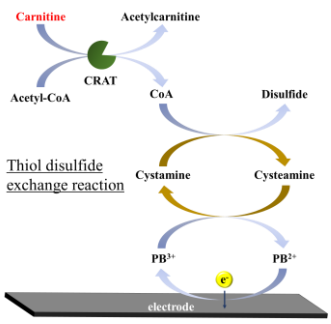


Fig. 1. Enzymatic reaction via thiol disulfide exchange reaction.

３．結果および考察

Fig. 2 に 50 μM（A），25 μM（B），10 μM（C）の Carnitine 添加に対する電流応答を示す．比較として，Cystamine 不含での 50 μM Carnitine に対する電流応答も示す（D）．測定開始 300 秒後に Carnitine を添加したところ，Carnitine 濃度依存的な電流増加が計測された．一方，Cystamine 不含溶液，つまり CoA を PB 修飾電極で直接検出した場合は電流応答がほとんど得られなかった．以上より，チオール・ジスルフィド交換反応による高感度化が示された．

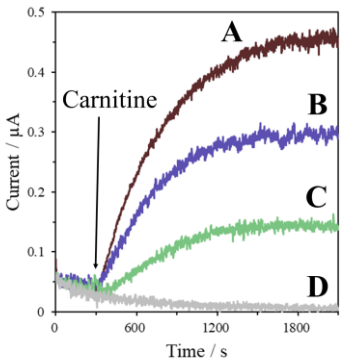


Fig. 2. Amperometric responses of the PB-modified electrode for (A, D) 50 μM, (B) 25 μM, (C) 10 μM of carnitine with (A, B, C) and without (D) cystamine.

参考文献
(1) Q. Qu, F. Zeng, X. Lui, Q. J. Wang and F. Deng, *Cell Death Dis.*, **7**, e2226 (2016).
(2) A. R. Rahbar, R. Shakerhosseini, N. Saadat, F. Taleban, A. Pordal and B. Gollestan, *Eur. J. Clin. Nutr.*, **59**, 592-596 (2005).
(3) P. Nagy, *Antioxid. Redox Signal.*, **18**, 1623-1641 (2013).
(4) F. Ricci, F. Arduini, A. Amine, D. Moscone and G. Palleschi, *J. Electroanal. Chem.*, **563**, 229-237 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D11

直接電子移動型酵素電極反応の pH 応答に関する速度論的検討

二階堂貴文，○北隅優希，宋和慶盛，白井 理（京大院農）

Kinetic Approach for the pH-dependence of the Direct Electron Transfer-type Bioelectrocatalysis

Takafumi Nikaido, Yuki Kitazumi, Keisei Sowa, Osamu Shirai (Kyoto Univ.)

１．目的

酸化還元酵素反応と電極反応の共役系は酵素電極反応と呼ばれ，酵素と電極間で直接電子の授受を行う場合を直接電子移動(DET)型酵素電極反応と呼ぶ．DET 型酵素電極反応では酵素が電極表面に局在するため，酵素電極反応における酵素の活性変化が電流に敏感に反映される．酵素内部の酸化還元中心と電極間の電子移動速度は電極表面に吸着した酵素の配向に強く依存し，電極表面における酵素の配向は酵素表面の電荷の影響を強く受けることが見出されている．[1]酵素の表面電荷は溶液の pH に強く影響を受けることから，溶液の pH を変化させることで，酵素活性の変化はもちろんのこと，電極表面における酵素の配向変化をもたらす可能性がある．そこで，本研究では電極表面に酵素を吸着させ，基質を大過剰に共存させた酵素電極反応律速の条件下の DET 型酵素電極反応について，pH 変化に対する応答を評価した．

２．実験

酢酸菌由来の D-fructose dehydrogenase(FDH)を金の平板電極上に吸着させ FDH 修飾電極を作製した．0.2 M のフルクトースを溶解した 0.1 M のクエン酸水溶液と 0.2 M のリン酸水素二ナトリウム水溶液の流量を制御しながら電解セルに流し込み pH を連続的に変化させた(M: mol dm^{-3})．対極として白金線，参照極として Ag|AgCl|飽和 KCl 電極を用いて 25 °C で電気化学測定を行った．溶液の pH は複合ガラス電極を用いて測定した．

３．結果および考察

pH を逐次変えながらフルクトース酸化の触媒電流を記録したところ，0.5 V における酸化電流は pH 5.1 において最大となった．この値は既報[2]とよく一致している．そこで，電解液量を 1.9 cm^3 に保ちつつ塩基性の溶液を添加することで pH を 3 から連続的に大きくし，0.5 V におけるフルクトース酸化の触媒電流を記録した．触媒電流は至適 pH に近づくほどに大きくなり，極大値(j_{max})を示し，至適 pH を通過すると徐々に低下した．pH の変化速度を様々に変化させて記録した触媒電流を Fig. 1A に示した．a から d の順に pH 変化が早い条件に対応する．

電解セルの体積に相当する液量が通過する時間を空間速度(S_V)と定義し，触媒電流が最大となった時間(t_{peak})と，至適 pH である pH 5.1 に到達する時間を比較したものが Fig. 1B である．pH の変化速度が大きくなるほど，最大の触媒電流が遅れて記録された．触媒電流の pH 依存性における時間遅れが観測されたことから，電極表面における酵素活性の pH 依存性の遅れあるいは酵素配向の pH 依存性の遅れが観測されたものと考えられる．

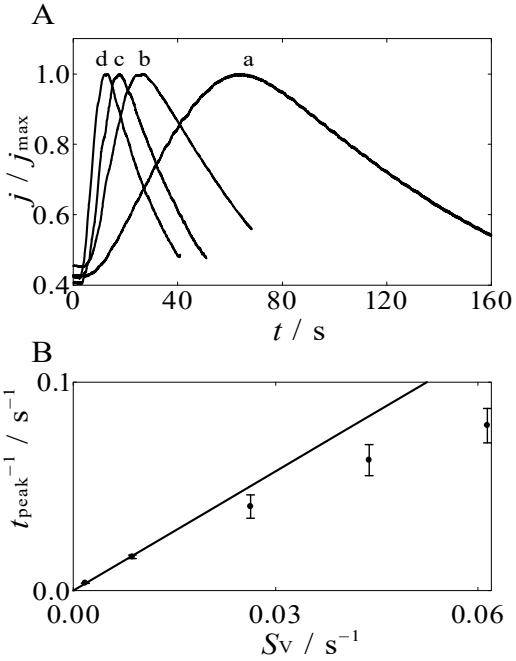


Fig. 1 (A) Time-dependence of the catalytic current at 0.5 V when the flow rate of (a) 1，(b) 3，(c) 5，(d) 7 cm^3 min^{-1} for the basic solution. (B)The relationship between space velocity and time of peak current. The solid line indicates the time reaching pH 5.1.

参考文献

(1) H.-Q. Xia, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano, *J. Electroanal. Chem.* **763**, 104 (2016).
(2) T. Ikeda, F. Matsushita, M. Senda, *Biosens. Bioelectron.* **6,** 299 (1991).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D12

Local Variation of Diffusion Layer Thickness and its Influence on Electrochemical Impedance Spectra of Mediator-type Enzyme Electrodes in Simulations using Finite Element Method

○LOEW, Noya[1], 渡辺 日香里[1], 四反田 功[1], 板垣 昌幸[1]（理科大[1]）

Local Variation of Diffusion Layer Thickness and its Influence on Electrochemical Impedance Spectra of Mediator-type Enzyme Electrodes in Simulations using Finite Element Method

Noya Loew,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1] (Tokyo Univ. of Science[1])

１．目的

A functioning, realistic simulation model enables a deeper understanding of electrochemical processes and thus is a useful tool in the development of new and improved electrochemical devices. We recently have developed a realistic model of mediator-type enzyme electrodes with which we can accurately simulate cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using the finite element method[1]. This model has very few boundary conditions, which leads to a high adaptability, and includes often overlooked influencing factors such as the charging current of the electrochemical double-layer, which leads to a high accuracy. In this study, we have used this model to investigate some phenomena occurring sometimes in EIS measurements of mediator-type enzyme electrodes.

２．実験

Using the software package COMSOL Multiphysics, we simulated electrochemical impedance spectra in one- and two-dimensional models as described in our previous work[1]. Enzyme, substrate, and mediator were allowed to diffuse freely in the electrolyte according to Fick's law, and the current generation due to the redox-reaction of the mediator at the electrode was calculated by the Butler-Volmer equation.

３．結果および考察

In our previous study[1], we showed that the enzyme reaction occurs in a "reaction plane" at a defined distance from the electrode, which was previously observed by Kitazumi et al.[2] At high substrate concentrations the reaction plane was close to the electrode, and the resulting Nyquist plot showed the characteristics of a finite diffusion layer.[1] At low substrate concentrations, the reaction plane was far from the electrode, and the resulting Nyquist plot was that of a semi-infinite diffusion layer.[1] Nyquist plots of simulations with a 1D model, which represent the local EIS in the middle of a large electrode, showed an (almost) semi-infinite diffusion layer for up to 10 mM substrate and a finite diffusion layer for 100 mM substrate (Fig. 1). Nyquist plots of simulations with a 2D model showed a similar behavior of the local EIS in the middle of a 1-mm-wide electrode (data not shown). However, Nyquist plots of the local EIS at the edge of the electrode showed a finite diffusion layer at 10 mM substrate (Fig. 2). At this concentration, the reaction plane was dome-like and close to the electrode at the edges and further away at the middle of the electrode. This discrepancy between the middle and the edge of the electrode led to a middle-frequency second semi-circle with a low-frequency straight line in Nyquist plots of the average EIS (Fig. 3). These results indicate that EIS measurements could be used for the investigation of reaction plane irregularities of mediator-type enzyme electrodes and thus might lead to improved electrode geometries.

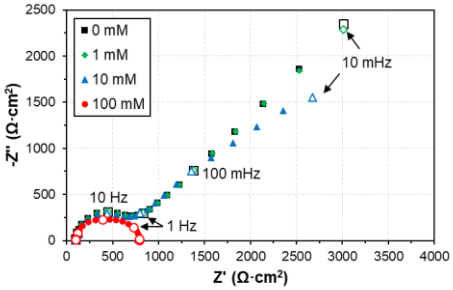


Fig. 1. EIS simulation at various substrate concentrations with 1D model (middle of large electrode).

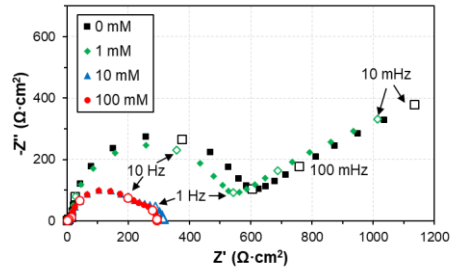


Fig. 2. Local EIS simulation with various substrate concentrations at edge of electrode in 2D model.

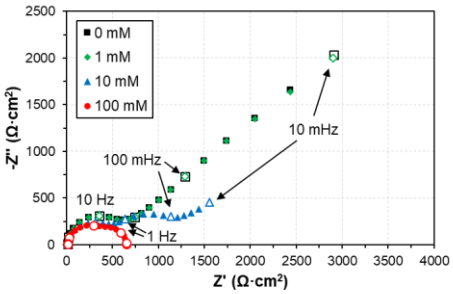


Fig. 3. Average EIS simulation at various substrate concentrations with 2D model.

(1) N. Loew, T. Ofuji, I. Shitanda, Y. Hoshi, Y. Kitazumi, K. Kano, and M. Itagaki, *Electrochim. Acta.*, **367**, 137483 (2021).
(2) Y. Kitazumi, T. Noda, O. Shirai, M. Yamamoto, and K. Kano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 8905 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D13

電気化学的手法に基づいた銀イオンによる酵素活性変化の速度論的解析とその抑止策の提案

○槇塚太紀[1]，宋和慶盛[1]，北隅優希[1]，白井　理[1]（京大院農[1]）

Kinetic analysis of the change in enzyme activity induced by silver ions based on electrochemical methods and its protective measures

Taiki Makizuka,[1] Keisei Sowa,[1] Yuki Kitazumi,[1]and Osamu Shirai[1] (Kyoto Univ.[1])

1．目的

酸化還元酵素による触媒反応と電極反応が共役した反応を「酵素電極反応」と呼ぶ．本反応を活用し，対象物質を電気化学的に定量するデバイスが電気化学バイオセンサである．本デバイスでは，酵素を修飾した酵素機能電極を作用電極として用いるが，電気化学測定の特性上，参照電極が必須である．一般的に，参照電極には銀塩化銀電極が用いられており，本電極から溶出する銀イオン（Ag^+）の影響が懸念される．特に実用の場面では，試料液量が微量になるため液絡を構築できず，作用電極である酵素機能電極と参照電極が近接し，参照電極からの溶出物の影響が大きくなると予想される．実際に，溶出物の影響で酵素活性が低下し，センサの性能が劣化するという課題が報告されている[1]．そこで，本研究では，酸素の四電子還元反応を触媒するビリルビンオキシダーゼ（BOD）による酵素電極反応をモデル系として，銀イオン（Ag^+）が酵素活性に与える影響を速度論的に解析し，解析結果に基づいて抑止策を提案する．

2．実験

多孔質炭素材料であるケッチェンブラック（KB）と結着材であるフッ素樹脂を混合し，炭素スラリーを調製した．本スラリーを，グラッシーカーボン（GC）電極上に塗布することで，KB/GC 電極を作製した．その後，BOD 溶液を KB/GC 電極上に滴下し，BOD を電極に吸着させることで，BOD 修飾電極を作製した．本電極を作用電極とし，回転電極法を用いて電気化学測定を行った．測定は 0.1 M MES 緩衝液（pH 7.0）で行い，25 °C，O_2 飽和条件で行った．

3．結果および考察

BOD 修飾電極に 0 V vs. Ag|AgCl|sat. KCl を印加すると，酸素の四電子還元に伴う定常的な触媒電流が得られた．本測定系において，Ag^+の終濃度が 2 μM，5 μM，10 μM になるように $AgNO_3$ を添加し，触媒電流の時間変化を記録した結果を図 1 に示す．$AgNO_3$ を添加した時刻（t）を 0 s とし，$t = 0$ における触媒電流によって，規格化した電流を示している．$AgNO_3$ の添加量に応じて，触媒電流の減少が促進したことから，BOD の活性が銀イオンにより阻害を受けたと判断した．なお，$AgNO_3$ 添加前後の可視吸収スペクトルを比較したところ，BOD の電極反応部位である Type I Cu に起因する 600 nm の吸収が消失していた．また，原子吸光分析法を用いて Ag^+の定量を行った結果，BOD 単分子に対して，複数の Ag^+が結合していることが分かった．

Type I Cu は，酵素電極反応に関与する反応中心であるため，本領域への Ag^+の結合が阻害の主要因だと考えられる．そこで， BOD が Ag^+との結合によって不活性化するという，見かけ上の一次反応を仮定した速度論的解析を実施し，触媒電流の時間変化（図 1 における $t = 0$ の傾き）から反応速度定数を算出した．また，本解析結果から，実用面において BOD の失活を抑止するためには，Ag^+濃度を 10^{-8} M 程度に抑える必要があると判明した．

Ag^+が様々なアニオンと難溶性塩を形成する特性を利用することで溶液中の Ag^+濃度を低下させ，阻害反応の抑止が可能かどうかを検討した．AgCl の溶解度積は $10^{-9.76}$（25 °C）であるため[2]，0.01 M の塩化物イオンが存在する場合，Ag^+濃度を 10^{-8} M 程度に制御できる．実際に，本条件では，BOD 触媒電流に対する Ag^+の阻害反応は確認されず，速度論的解析を支持する結果が得られた．

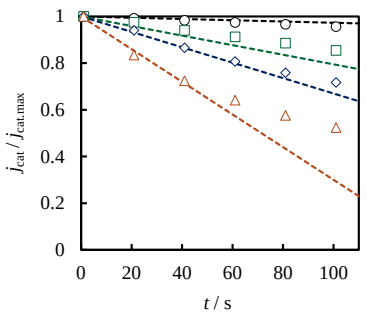


図 1　Ag^+が触媒電流に与える影響
j_{cat}　：時刻 t における触媒電流
$j_{cat.max}$：$t = 0$ における触媒電流
黒丸，緑四角，青四角，赤三角における Ag^+の終濃度はそれぞれ 0, 2, 5, 10 μM
各点線は $t = 0$ における接線を示す

(1) Y. Matsui et al., *Anal. Sci*. **34**, 1139 (2018).
(2) C. H. Gammons et al., *Chem. Geol*. **137** 162 (1997).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション11（一般講演11）

座長:北隅 優希(京都大学)

2021年9月9日(木) 13:30 ～ 14:15 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[2D14] 乳酸オキシダーゼ/ピルビン酸オキシダーゼを用いた乳酸バイオ燃料電池の電気化学インピーダンスによる評価

○平野 快[1]、渡辺 日香里[1]、Loew Noya[1]、美川 務[3]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院、3. 理化学研究所）

13:30 ～ 13:45

[2D15] ギ酸を燃料とする酵素型バイオアノードの作製

○小杉 始大[1]、坂井 駿[1]、戸田 瑠璃花[1]、多々良 涼一[1]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学）

13:45 ～ 14:00

[2D16] スクリーン印刷を用いた中性電解液型有機二次電池の作製および電気化学評価

○徳光 夏海[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2]、辻村 清也[3,2] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院、3. 筑波大学）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

2D14

乳酸オキシダーゼ/ピルビン酸オキシダーゼを用いた 乳酸バイオ燃料電池の電気化学インピーダンスによる評価

○平野 快[1]、渡辺 日香里[1]、Noya Loew[1]、美川 務[3]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2]
(1.東京理科大学、2.東京理科大学総合研究院、3.理化学研究所)

Evaluation of Lactate Biofuel Cell with Lactate Oxidase/Pyruvate Oxidase by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Kai Hirano[1], Hikari Watanabe[1], Noya Andrea Maren Loew[1], Tsutomu Mikawa[3], *Isao Shitanda[1,2], Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] RIST TUS,[2] RIKEN [3])

1．目的

MgO 鋳型炭素(MgOC)と高表面積なカーボンクロスを組み合わせた電極に，乳酸オキシダーゼ(LOx)を修飾した高出力な乳酸バイオ燃料電池の開発が行われている．乳酸バイオ燃料電池のさらなる高性能化のためには，多段階酵素反応を用いて燃料から複数の電子を得ることが有効である．我々は最近，乳酸の酸化反応によって生じたピルビン酸をピルビン酸オキシダーゼ(POx)によってさらに酸化する多段階酵素反応を利用することで，電池容量が向上することを報告した[1)]．本研究では，LOx/POx 修飾電極の電気化学インピーダンス測定を行った．また，ファラデーインピーダンス Z_F を算出し反応機構の解析を行った．

2．実験

カーボンクロス(TMIL, e-3-1)に UV オゾン処理を施した．次に，0.1 wt%の Tween 20 に 15 分浸漬させた．0.1 mol dm^{-3} の 1,2-ナフトキノンを含むアセトニトリル溶液を 25 mm^{-3} 滴下した後，2 時間減圧乾燥を行った．LOx を 50 unit, POx を 100 unit 修飾し，2 時間乾燥させた．POx の補因子である 0.01 mol dm^{-3} フラビンアデニンジヌクレオチド，0.01 mol dm^{-3} チアミンピロリン酸，0.02 mol dm^{-3} 塩化マグネシウムを含む溶液を 50 mm^{-3} 滴下し，2 時間減圧乾燥させることでバイオアノードを作製した．測定溶液は 0.1 mol dm^{-3} 乳酸塩を含む 1 mol dm^{-3} リン酸緩衝液(pH7.0)を用いた．作製したバイオアノードの単極評価は三電極法で行った．対極には白金メッシュを，参照極には飽和 KCl/Ag/AgCl 電極を用いた．電気化学測定システム(HZ-7000，北斗電工(株))により測定をおこなった．電気化学インピーダンス法による評価を行う前に，500 μA の定電流測定を行い，十分に電位が安定したのちに測定を行った．電流振幅は 50 μA とし，周波数範囲は 1 kHz-1 mHz，対数掃引一桁は 5 点とした．

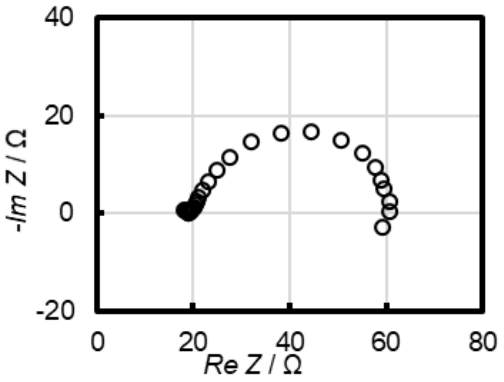


図 1 LOx/POx 修飾アノードの インピーダンススペクトル

3．結果および考察

3600 s 間の定電流を印加した後に測定した，インピーダンススペクトルを図 1 に示す．2 つの半円が確認された．高周波数側では LOx と POx の電荷移動反応に起因する容量性半円，低周波数側では中間体であるピルビン酸の生成に起因する誘導性半円であると考えられた．本挙動について Z_F を用いて考察した．

ファラデーインピーダンスのシミュレーションモデルを図 2 に示す． 反応機構は①乳酸の拡散，②乳酸の酸化によるピルビン酸の生成，③ピルビン酸の酸化によるアセチルリン酸の生成，④ピルビン酸の拡散が進行すると仮定する.なお，本モデルでは，メディエータの電極反応および酵素反応は十分に速いと仮定している．今回のシミュレーションでは，ピルビン酸のバルク濃度 $C_{\mathrm{pyr}}^{\mathrm{h1}}$ を変化させてシミュレーションを行った．反応物のバルク濃度が変化することで，低周波数側のスペクトルの挙動が大きく変化した．バルク溶液中にピルビン酸が十分に存在する場合は容量性半円が確認され，バルク溶液中にピルビン酸が存在しない場合は誘導性半円が確認された． これは，バルク溶液にピルビン酸が存在しない場合は，電位変調に伴って反応中間体であるピルビン酸が生成する反応が加速され，アセチルリン酸への酸化反応が起こりやすくなるためであると考えられた．

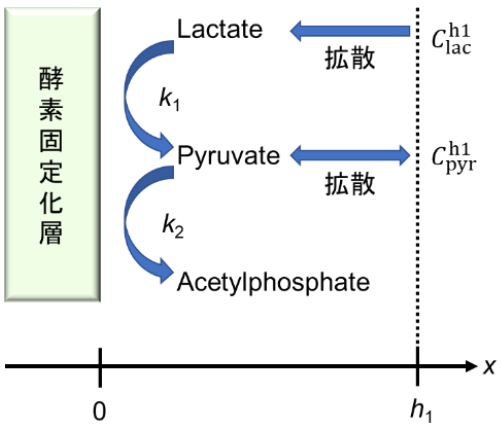


図 2 ファラデーインピーダンス の計算モデル

4．参考文献

1) I. Shitanda et al., *Journal of Power Sources*, **498**, 2021, 22993

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D15

ギ酸を燃料とする酵素型バイオアノードの作製

○小杉始大，坂井駿，戸田瑠璃花，多々良涼一，駒場慎一（東京理科大学）

Fabrication of Enzymatic Bioanode Utilizing Formic Acid as a Fuel

Motohiro Kosugi, Shun Sakai, Rurika Toda, Ryoichi Tatara, and Shinichi Komaba (Tokyo University of Science)

１．目的

酵素型バイオ燃料電池は、酵素の触媒作用による基質の酸化還元反応を利用した発電デバイスであり、温和な条件下(中性、室温、大気圧)で作動が可能である。また、酵素の持つ基質特異性によって糖やアルコールなどの様々な燃料を利用できる [1-3]。その中でもギ酸はギ酸脱水素酵素(FDH)によって酸化される際の反応電位が低く、高電圧なバイオ燃料電池の作製が期待できる。既報のギ酸を燃料とする燃料電池ではパラジウムや白金を用いるものが多く [4,5]、酵素を触媒として用いるものはほとんど報告されていないが、酵素を触媒として用いることで比較的安価に燃料電池の製作が可能になるという利点がある。そこで我々はニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NAD)を活性中心とする FDH に注目し、メチレンブルー(MB)、チオニン(Th)、アズール A(AA)の 3 種類のメディエータを使用した酵素型バイオアノードをそれぞれ作製し、その電気化学特性を調査した。

２．実験

カーボンフェルト(厚さ 2 mm、直径 11 mm)上に、カーボンナノチューブ分散液を滴下、乾燥させた後に各種メディエータをそれぞれ電極上に固定し、その後 FDH 溶液を滴下することで酵素型バイオアノードを作製した。三極式セル(作用極：バイオアノード、参照極：Ag/AgCl 電極、対極：白金線)を用い、0.15 mol dm^{-3} のギ酸ナトリウムと 10 mmol dm^{-3} の NAD を溶解させたリン酸緩衝液(0.1 mol dm^{-3}、pH7.0)中、25℃で電気化学特性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に NAD 依存性酵素を用いたバイオアノードにおける電子伝達メカニズムの模式図を示す。基質であるギ酸イオンが酵素 FDH によって酸化されると同時に補酵素である NAD が還元され NADH が生じる。この NADH のメディエーターによる再酸化が迅速に進行することを期待して電極作製を行った。Fig. 2 にカーボンフェルトを電極基板として作製した電極のサイクリックボルタモグラムを示す。基質を含む電解液中において、-0.05 V vs. Ag/AgCl よりも貴な電位でギ酸イオンの酸化に由来する酸化電流が得られた。これは電極上に固定した MB が NADH の再酸化を触媒するメディエーターとして機能し、酵素から電極への電子伝達が促進されたためであると考えられる。発表では MB と性質が似ている Th と AA をメディエーターとして利用した場合の電気化学特性との比較についても詳細に議論する。

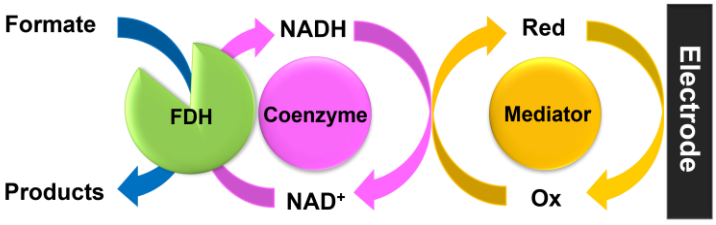


Fig. 1. Schematic representation of the bioanode system.

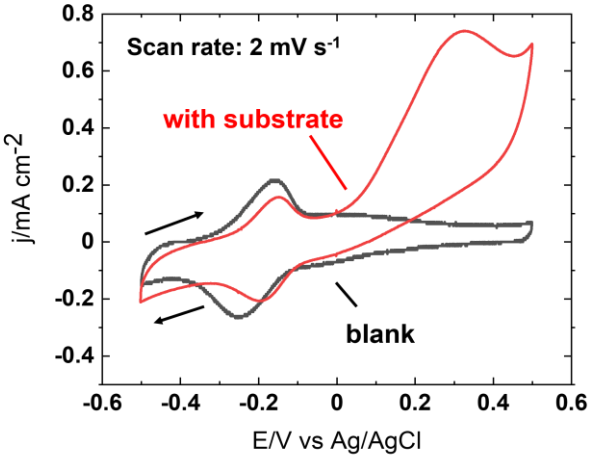


Fig. 2. Cyclic Voltammograms of the bioanodes using MB as a mediator examined in 0.1 mol dm^{-3} PBS (pH 7.0) containing 0.15 mol dm^{-3} sodium formate and 10 mmol dm^{-3} NAD at 25 °C.

(1) R. Yasujima, S. Komaba *et al*, *ChemElectroChem*, **5**, 2271 (2018).
(2) R. Toda, S. Komaba *et al*, *ChemElectroChem*, *in press* (2021).
(3) R. Tatara, S. Komaba *et al*, *J. Electrochem. Soc.*, *in press*, (2021)
(4) Y. Zhang *et al*. *Appl. Surf. Sci.*, **469,** 305 (2019).
(5) J. Zhang *et al*. *Nano Energy*, **44,** 127 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D16

スクリーン印刷を用いた中性電解液型有機二次電池の作製および電気化学評価

○徳光夏海[1]，渡辺　日香里[1]，四反田　功[1,2]，板垣　昌幸[1,2]，辻村　清也[2,3]
（東理大[1]，東理大総研院[2]，筑波大[3]）

Quinone-based Screen-printed Organic Secondary Battery using Neutral Aqueous Electrolyte
Natsumi Tokumitsu, [1]Hikari Watanabe, [1] Isao Shitanda, [1,2] Masayuki Itagaki,[1,2] and Seiya Tsujimura, [2,3]
(Tokyo University of Science,[1] RIST TUS,[2] University of Tsukuba,[3])

１．目的

近年，新たな蓄電デバイスとして，有機化合物を電極活物質に用いた有機二次電池への関心が高まっている．これまでに，多孔質炭素に有機化合物を担持させた電極と，電解液に希硫酸や有機溶媒を用いた有機二次電池が報告されている[1,2]．これらの電解液は発火の危険性や漏えいした際の安全性が低いことが課題である．本研究では，ウェアラブルデバイスの電源として用いるために，電解液として不燃・無毒な中性水溶液を用いた印刷型有機二次電池を開発した．キノン系有機化合物を活物質として用いた有機二次電池の動作検証を行った．また，リン酸緩衝液を電解液として電気化学評価を行った．

２．実験

正極活物質には Tetrachlorohydroquinone（TCHQ），負極活物質には 9, 10-anthraquinone（AQ）を用いた．電解液として pH 7.0 に調整した 1 mol dm^{-3} リン酸緩衝液を用いた．溶媒である N−メチル−2−ピロリドン（NMP）中に，ポリフッ化ビニリデン（PVdF），ケッチェンブラック（KB），MgO 鋳型炭素（MgOC）および有機活物質をそれぞれ超音波分散させることでインクとした．このインクを集電体アルミニウムフィルムにスクリーン印刷し，60 ℃で 24 時間乾燥させることで電極を作製した．

３．結果および考察

図 1（a）に，有機二次電池の 1 C-rate における充放電曲線を示す．カットオフ電圧は 1.0 V～0.2 V とし，電流値は電極の理論比容量から算出し 0.372 mA とした．また，参照極として用いた飽和 KCl/Ag/AgCl 電極（SSE）に対する TCHQ 正極および AQ 負極の電位の挙動を図 1（b）に示す．図 1（a）より，1 サイクル目の不可逆容量を除いて，サイクルごとのクーロン効率は約 85%となり，高いクーロン効率を示した．また，図 1（b）より，AQ 負極は-0.55 V vs. SSE 付近で，TCHQ 正極は 0.1 V vs. SSE 付近でプラトーを示した．以上より，キノン系有機活物質およびリン酸緩衝液を用いた有機二次電池のプロトン移動型反応による充放電が行われていることが示唆された．また，両極それぞれについて半電池での定電流充放電試験をしたところ，AQ 負極の結果にのみ 1 サイクル目の充電過程における不可逆容量が観察された．したがって，図 1 において見られた不可逆容量の原因は AQ 負極にあると考えられた．現在，インクのレオロジー評価や，サイクル特性の向上を目指した有機活物質の溶出抑制について検討している．詳細は当日報告する．

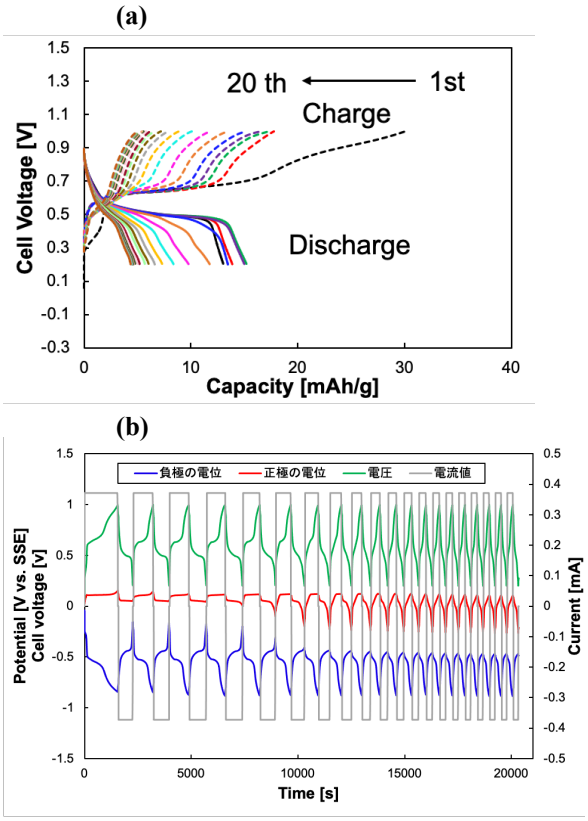


Fig.1 (a) Charge/discharge curve obtained by 1 C-rate constant current charge/discharge test of screen-printed organic secondary battery using neutral aqueous electrolyte and (b) Time behavior of each parameter.

(1) T. Tomai et al., *Scientific Reports*, **4**, 3591 (2014).
(2) B. Huskinson et al., *Nature*, **505**, 195-198 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション12（一般講演12）

座長:浅野 竜太郎(東京農工大学)

2021年9月9日(木) 14:15 〜 15:00 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[2D17] チオニンと酵素をグラフト重合により固定化した紙基板バイオ燃料電池の開発

○佐竹 泉紀[1]、 Loew Noya[1]、吉原 由布子[1]、渡辺 日香里[1]、美川 勤[3]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[2,1] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院、3. 理化学研究所）

14:15 〜 14:30

[2D18] マルチエンザイム型バイオ電池のための NAD-カーボンナノチューブ複合体を用いたバイオアノードの構築

○木村 美智子[1]、高村 映一郎[1]、坂元 博昭[1]、里村 武範[2,3]、櫻庭 春彦[4]、末 信一朗[1,2,3] （1. 福井大院・工、2. 福井大・工、3. 福井大・生命セ、4. 香川大農）

14:30 〜 14:45

[2D19] Poly-GMA修飾多孔質炭素を用いた紙基板おむつ電池の性能向上と電気化学インピーダンス評価

○石氷 航大[1]、横井 亨哉[1]、片山 昇[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学 理工）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2D17

チオニンと酵素をグラフト重合により固定化した紙基板バイオ燃料電池の開発

○佐竹 泉紀[1]，Noya Loew[1]，吉原 由布子[1]，渡辺 日香里[1]， 美川 務，
四反田 功[1,2]， 板垣 昌幸[1,2]
（東理大[1]，東理大総研院[2]，理化学研究所[3]）

Development of paper-based biofuel cell with thionine and enzyme immobilized by graft polymerization

Mizuki Satake,[1] Noya Loew,[1] Yuko Yoshihara,[1] Hikari Watanabe,[1]
Tsutomu Mikawa,[3] Isao Shitanda,[1,2] Masayuki Itagaki,[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] RIST TUS,[2] RIKEN,[3])

１．目的

我々はこれまでに，酵素の固定化に適した MgO 鋳型多孔質炭素(MgOC)を用いた紙ベースのバイオ燃料電池を開発してきた．また，グラフト重合を用いて，ポリメタクリル酸グリシジル修飾した炭素(GMgOC)を使用し，メディエータおよび酵素を固定化することで，安定性が向上することを報告した[1,2]．本研究では新たに GMgOC をインク化し，スクリーン印刷した紙基板バイオ燃料電池を作製した．メディエータにはチオニン，酵素には FAD 依存性グルコースデヒドロゲナーゼ(FAD-GDH)を用いた．また，更なる安定性の向上の為に FAD-GDH をポリエチレングリシジルエーテル (PEGDGE)の架橋反応により固定化した．

２．実験

MgOC は，東洋炭素製の平均細孔径 100 nm の粉末を用いた．電子線照射によるグラフト重合により glycidyl methacrylate (GMA)を MgOC に修飾することで GMgOC を合成した．作製した GMgOC にポリフッ化ビニリデン(PVdF)， N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えインクにし，和紙にスクリーン印刷することで電極を作製した．電極にチオニン，FAD-GDH を滴下し，乾燥させることでバイオアノードを作製した. PEGDGE を用いたバイオアノードは濃度を 1vol%として作製した(PGMgOC)．電極の安定性は，サイクリックボルタンメトリーを行うことにより評価した．測定は 100 mmol dm^{-3} のグルコースを含むリン酸緩衝液中(pH 7.0)にて三電極系で行った．バイオ燃料電池の出力評価では，PGMgOC を用いたバイオアノードとビリルビンオキシダーゼを修飾したバイオカソードを用いてリニアスイープボルタンメトリーにより評価した．

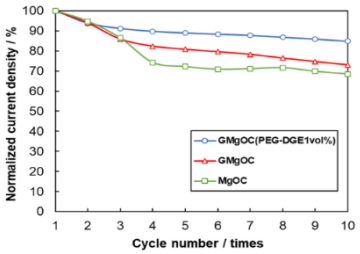


Fig.1 Change in the normalized current density per cycle number

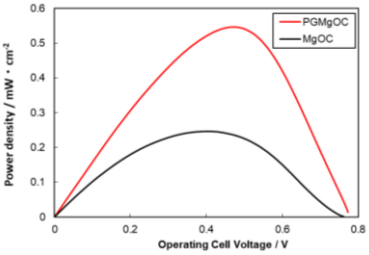


Fig.2 Cell voltage-power density curves of biofuel cell

３．結果および考察

図 1 に MgOC，GMgOC，PMgOC を用いた紙基板バイオアノードをサイクリックボルタンメトリーによる多重掃引したときの，サイクル数に対するピーク電流密度の変化率を示す．MgOC，GMgOC を用いた電極では 10 サイクル後の電流密度の維持率は 68%，73%であるのに対し，PGMgOC を用いた電極では 10 サイクル後でも 85%の維持率を示した．これはチオニンおよび酵素がエポキシ基と結合し，さらに酵素同士を架橋することで溶出が抑制されたためであると考えた．また， MgOC と PGMgOC を用いて作製した紙基板バイオアノードとバイオカソードを組み合わせた単セルの出力評価を図 2 に示す．グルコース溶液中で測定を行った結果，MgOC 電極では開回路電圧 0.76 V，最大出力密度 246 μW cm^{-2} が得られ，PGMgOC 電極では開回路電圧 0.77 V，最大出力密度 546 μW cm^{-2} が得られた．PMgOC 電極はメディエータが固定化されたことにより，メディエータ同士が隣接しやすくなることで電子ホッピングが生じ，効率の良い電子授受が可能となり，MgOC 電極と比べて非常に高い出力が得られたと考えた．現在，作製したバイオ燃料電池の長期安定性評価や自己駆動型ウェアラブル乳酸センサに向けた評価試験を行っている．詳細は当日報告する．

1) I. Shitanda et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, (2020) 32.
2) R. Suzuki et al., *Journal of Power Sources*, **479**, (2020) 228807.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D18

マルチエンザイム型バイオ電池のための NAD-カーボンナノチューブ複合体を用いたバイオアノードの構築

○木村 美智子[1]，高村 映一郎[1]，坂元 博昭[1]，里村 武範[1]，櫻庭 春彦[2]，末 信一朗[1]（福井大院[1],香川大[2]）

Construction of bioanodes based on NAD-carbon nanotube complex for multi-enzymatic biofuel cells
Michiko Kimura,[1] Eiichiro Takamura,[1] Hiroaki Sakamoto,[1] Takenori Satomura,[1] Haruhiko Sakuraba,[2] Shin-ichiro Suye,[1] (Univ. Fukui,[1] Kagawa Univ.[2])

1．目的

バイオ電池(BFC)は生化学反応に基づく酸化還元反応によって、有機物から電気エネルギーを得る装置である。BFC は一般的な燃料電池と比較して、温和な条件下で作動することから安全であり、また環境負荷が小さいという利点がある一方で、基質であるグルコースの食糧との競合や、グルコース 1 分子あたり 2 電子しか抽出できず、電池出力の低さが問題として挙げられる。

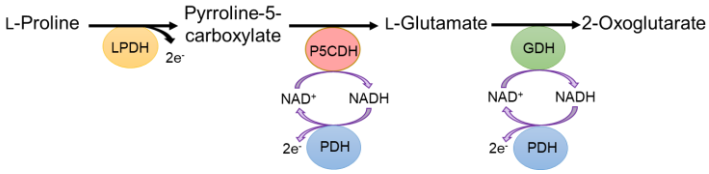


Fig.1 Scheme of cascade reaction

これらの問題を解決するために、食品廃棄物の主成分である L-プロリンを開始基質とし、4 種類の酵素を用いた多段階酵素反応を用いて、L-プロリン 1 分子から 6 電子抽出することにより電池の高出力化を目指した。この反応系では、NADH とメディエータを介して電極との電子伝達を行う。そこで本研究では、Fig.1 で示す反応系の 3 段階目の反応をモデルとして、高い比表面積と優れた導電性を有するカーボンナノチューブ（CNT）表面へ補酵素である NAD^+を固定化した複合体を設計・調製した。NAD^+を多層カーボンナノチューブ（MWCNT）に固定化するリンカーとしてポリエチレングリコール（PEG, n=24）を用いた。PEG は柔軟性が高いことから、NAD 固定化電極において、電極表面での NAD の移動が可能となり、酵素間での NAD の受け渡しが行われることから、NAD の循環が効率的に行えると考えられる。本研究では、超好熱菌由来 NAD 依存型グルタミン酸脱水素酵素(GDH)および還元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NADH)脱水素酵素をサブユニットに含むプロリン脱水素酵素複合体(PDH)の反応において、NAD-カーボンナノチューブ複合体を用いた、効率的な電子授受を行う BFC 用のアノード電極の構築を目的とした。

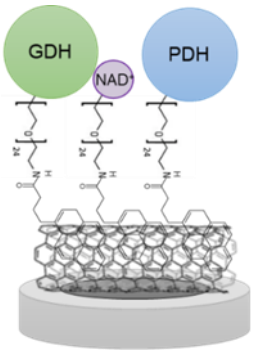


Fig.2 Schematic illustration of GC/MWCNT/PEG-NAD/GDH/PDH electrode

2．実験

N-Methyl-2-pyrrolidinone（NMP）に分散させた 2 mg/ml MWCNT（φ=20-40 nm, L=1-2 μm）溶液をグラッシーカーボン（GC）電極に滴下し、乾燥させた。その電極を 1-ピレン酪酸スクシンイミドエステル（PBSE）溶液に浸漬し、MWCNT 上に pyrene(NHS)を吸着させた。ポリエチレングリコール（PEG）溶液を滴下し、Pyrene(NHS)のスクシイミド基と PEG のアミノ基とを反応させ、MWCNT に PEG を修飾した。その後、EDC/NHS 溶液にて PEG の末端のカルボキシ基を活性化させ、GDH、PDH および NAD^+を滴下し、GC/WCNT/PEG-NAD/GDH/PDH 電極とした。

3．結果および考察

NAD^+固定化電極について、遊離のフェロセン (Fc) 存在下でサイクリックボルタンメトリー測定を行った結果、+0.26～+0.35 V 付近に Fc 由来の酸化還元波が確認された。さらに、基質であるグルタミン酸を添加すると、Fc の酸化波が増大した。これは、電極上の NAD^+が酵素電気化学反応によって循環再生されていることを示している。PEI-NAD^+は、酵素-電極間で補基質として作用し、電極への電子授受に関与していることが示唆された。

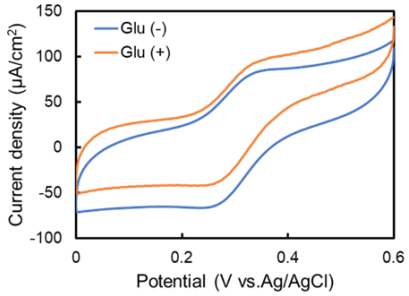


Fig.3 CVgrams of NAD^+ modified electrode

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D19

Poly-GMA 修飾多孔質炭素を用いた紙基板おむつ電池の性能向上と電気化学インピーダンス評価

○石氷航大[1]，横井亨哉[1]，片山昇[1]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]
（東理大理工[1]）

Performance improvement and electrochemical impedance evaluation of paper substrate diaper battery using Poly-GMA modified porous carbon

Kazuhiro Ishigoori,[1] Yukiya Yokoi,[1] Noboru Katayama,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1]and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science[1])

１．目的

我々は，紙基板を用いたスクリーン印刷型のグルコースバイオ燃料電池について報告してきた[1,2]．これは，介護用のおむつに搭載し，尿糖や尿量を管理するためのヘルスケアデバイスとして期待されている．本研究では，グルコースバイオ燃料電池の出力および安定性を向上するために，ポリジメチルグリシジル(Poly-GMA）修飾 MgO 鋳型炭素(GMgOC）を用いた印刷型グルコースバイオ燃料電池の作製と評価を行った．

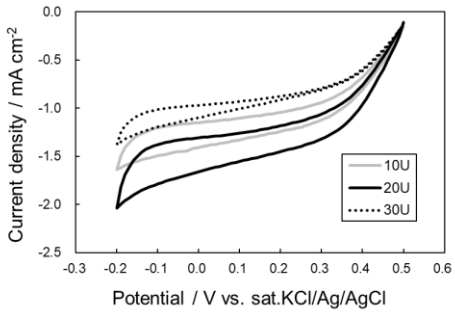


Fig.1 Examination of the amount of enzyme at the biocathode

２．実験

GMgOC は，既報[3]を参考に調製した．和紙に撥水剤を塗布した基板に，スクリーン印刷を用いてリード部としてカーボンインクを印刷し，24 h 乾燥させた．その後，印刷したカーボンの上に，GMgOC をインク化したものを 2 層印刷することで電極とした．電極には酵素とメディエータを修飾する前に UV-オゾン処理を施した．Azure A と FAD-グルコースデヒドロゲナーゼ（FAD-GDH）を修飾することでバイオアノードを調製した．ビリルビンオキシダーゼ(BOD)を修飾することでバイオカソードとした．作製したバイオアノードおよびバイオカソードの特性はサイクリックボルタンメトリー(CV)と電気化学インピーダンス法(EIS)によって評価した．測定は 3 電極式セルによって行い，対極には白金線，参照極には飽和 KCl/Ag/AgCl 電極を用いた．バイオアノードとバイオカソードを用いたバイオ燃料電池を作製し，2 電極式セルで評価した．測定溶液には，100 mmol dm^{-3} のグルコースを含むリン酸緩衝液(pH 7.0)を用いた．

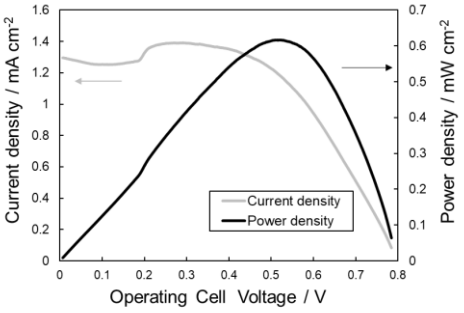


Fig.2 Linear sweep voltammetry

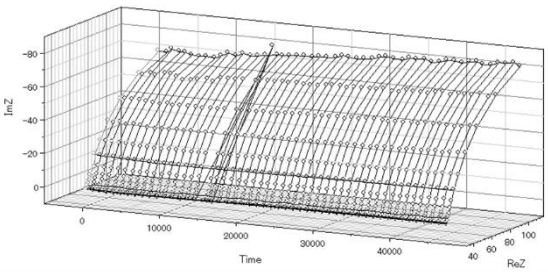


Fig.3 3D impedance(bioanode)

３．結果および考察

バイオ燃料電池の出力向上のために，バイオカソードについて酵素量検討を行った．Fig. 1 に，バイオカソードの CV を示す．BOD を 20 U 修飾した場合に，酵素触媒還元電流が最大となった．Fig. 2 に，バイオ燃料電池の出力曲線を示す．最大出力密度は 0.62 mW cm^{-2}，最大電流密度は 1.39 mA cm^{-2} となり，先行研究[1]と比較して出力密度は約 5 倍に向上した．Fig. 3 に，3D インピーダンスの結果を示す.測定条件は定電流印加(100 μA)によって行った．Fig. 3 より容量性半円が観測された．測定初期(0 s)と測定終期(約 50000 s)のナイキストプロットを比較すると，半円の大きさがほとんど変化していないことが分かった．これより，GMgOC を用いた電極については駆動安定性が高いと考えられる．現在，詳細な解析を行っている．結果は当日報告する．

1) I. Shitanda et al., *Journal of the Electrochemical Society,* **166** (2019) B1063.
2) I. Shitanda et al., *ACS Sensors*, in press.
3) I. Shitanda et al., BCSJ, **93(1)** (2020) 32-36

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション13（一般講演13）

座長:舟橋 久景(広島大学)

2021年9月9日(木) 15:15 〜 16:15 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[2D20] 低分子抗体と乳酸酸化酵素を用いた電気化学イムノセンシング素子の開発

○織田 美帆[1]、平賀 健太郎[1]、塚本 夏海[1]、早出 広司[2]、津川 若子[1]、池袋 一典[1]、浅野 竜太郎[1] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina State University）

15:15 〜　15:30

[2D21] 金ナノ粒子標識抗体の電気化学特性とイムノセンサ応用

○大崎 脩仁[1,2]、脇田 慎一[1,2]、民谷 栄一[1,3] （1. 産総研先端フォトバイオ、2. 大阪大学　工学研究科、3. 大阪大学　産業科学研究所）

15:30 〜　15:45

[2D22] 抗体酵素複合体を利用したヘモグロビンの迅速簡便かつ高感度な電気化学測定手法の開発

○三浦 大明[1]、木村 勇斗[1]、津川 若子[1]、早出 広司[2]、池袋 一典[1]、浅野 竜太郎[1] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

15:45 〜　16:00

[2D23] 分子量の異なる生体分子を固定化した微粒子の誘電泳動特性の評価

○松本 惇希[1]、鈴木 雅登[1]、安川 智之[1] （1. 兵庫県立大学大学院）

16:00 〜　16:15

©公益社団法人 電気化学会

2D20

低分子抗体と乳酸酸化酵素を用いた電気化学イムノセンシング素子の開発

○織田 美帆[1]，平賀 健太郎[1]，塚本 夏海[1]，早出 広司[2]，津川 若子[1]，池袋 一典[1]，浅野 竜太郎[1]
（東京農工大・院[1]，Joint Department of Biomedical Engineering,
The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2]）

Development of electrochemical immunosensing elements based on fragment antibodies and lactate oxidase
Miho Oda[1], Kentaro Hiraka[1], Natsumi Tsukamoto[1], Koji Sode[2], Wakako Tsugawa[1], Kazunori Ikebukuro[1], and Ryutaro Asano[1] (Grad. Sch., Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1], Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2])

1．目的

ELISA 法では、抗体酵素複合体を検出素子として用いて、酵素反応に基づく比色検出がしばしば行われるが、大型の装置を必要とするため、機器の小型化が可能な電気化学的な検出が望まれている。我々の研究室では、電気化学イムノセンシングへの応用を指向して、電極応答が可能な酸化還元酵素と抗体との融合を試みてきた。用いる抗体を IgG 抗体ではなく低分子抗体とすることで、酵素 1 分子に複数の抗体を融合させることができ、親和性の向上に伴う検出感度の向上が期待される。そこで本研究では、ホモ 4 量体を形成する乳酸酸化酵素と低分子抗体を融合することで 1 分子に 4 つの抗体を有するイムノセンシング素子の作製を試みた。我々の研究室では、これまでに酸素との反応性を低下させた *Aerococcus viridans* 由来乳酸酸化酵素 (LOx) 変異体の取得に成功している[1]。そこで、この LOx 変異体に低分子抗体を融合させ、電気化学イムノセンシング素子としての機能評価を行った (Fig.) 。

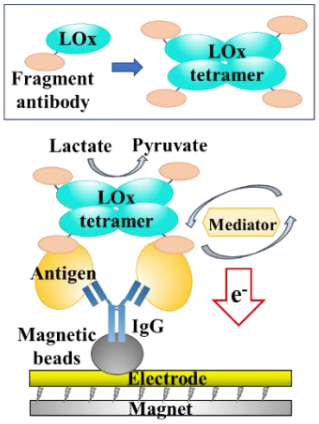


Fig. Strategy of electrochemical detection

2．実験

まず、当研究室でこれまでに、グルコース脱水素酵素と低分子抗体の融合に有効であった[2]、温和な条件でタンパク質間を連結可能な SpyCatcher/SpyTag システムを用いて LOx 変異体と低分子抗体の融合を目指した。LOx 変異体と、がんマーカーであるヒト上皮増殖因子受容体 (Epidermal Growth Factor Receptor; EGFR) を標的とした低分子抗体に、それぞれ SpyCatcher と SpyTag を付加させ、大腸菌を用いて組換え発現させた。精製した後に両者を等モル混合させることで融合させ、SDS-PAGE 解析により確認後、抗体融合 LOx の抗原結合能と脱水素酵素活性を評価した。また、LOx と低分子抗体を遺伝子工学的に直接融合させた分子の調製も行った。同様に、大腸菌を用いて調製し、抗原結合能と脱水素酵素活性を評価後に、LOx 活性を指標としたサンドイッチ ELISA を行うことで EGFR の検出を行った。さらに、磁気ビーズ上に捕捉抗体を固定し、抗体融合 LOx と EGFR の複合体を形成させた後に、磁石を用いて電極上に誘引し、LOx 活性を指標とした電気化学的検出を試みた。

3．結果および考察

SpyCatcher/SpyTag を介して均一な抗体融合 LOx が調製されたことが SDS-PAGE 解析により確認された一方で、融合による酵素活性の喪失が確認された。この原因として、SpyCatcher/SpyTag の付加がもたらした立体障害により基質がアクセスできなくなった可能性が考えられる。一方で、遺伝子工学的に融合させた分子は、抗体の結合能と酵素活性を維持していることが確認された。さらに、LOx 活性を指標としたサンドイッチ ELISA によって標的分子の濃度依存的なシグナル変化が見られた。続いて、磁気分離を組み合わせて電気化学検出を試みた結果、応答シグナルが得られた一方で、標的分子の濃度依存的なシグナル変化は見られなかった。この原因として、用いた抗 EGFR 低分子抗体の磁気ビーズに対する非特異吸着が疑われたため、現在は条件検討に加えて、異なる低分子抗体を用いた検討を進めている。

(1) K. Hiraka, K. Kojima, C.-E. Lin, W. Tsugawa, R. Asano, J. T. La Belle, K. Sode, *Biosens. Bioelectron.* **103**, 163-170 (2018).
(2) H. Kimura, R. Asano, N. Tsukamoto, W. Tsugawa, K. Sode, *Anal. Chem.* **90**, 14500-14506 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D21

金ナノ粒子標識抗体の電気化学特性とイムノセンサへの応用

○大崎 脩仁(D3, osaki@ap.eng.osaka-u.ac.jp)[1,2]、脇田 慎一[1]、民谷 栄一[1,3]
(1.産総研先端フォトバイオ　2.阪大工　3. 阪大産研)

Electrochemical properties of gold nanoparticle-labeled antibodies and its application in immunosensors

Shuto Osaki,[1,2] Shin-ichi Wakida,[1,2] and Eiichi Tamiya,[1,3]
(Photo-Bio OIL, AIST,[1] GSE Osaka Univ.[2] SANKEN Osaka Univ.[3])

１．目的

疾病の早期発見や簡易な健康診断を目的として、on-site でバイオマーカーを計測できるバイオセンサが近年盛んに報告されている。我々の研究グループでも on-site で使用できるバイオセンサの開発に取り組んでおり、Gold-Linked Electrochemical Immuno Assay (GLEIA)と称する免疫センサを報告した。本法は印刷電極上に固定した 1 次抗体と 2 次抗体修飾金ナノ粒子でイムノアッセイを行い、金ナノ粒子の酸化還元反応から抗原を定量する。本法を用いてイムノグロブリン A(IgA)を測定し定量範囲 0.06-1.88fM と通常の ELISA と同程度の高感度測定を達成した[1]。金ナノ粒子定量の際、本法は電気化学ストリッピング法を利用するため高感度に定量できたと推察している。一方で印刷電極上における金ナノ粒子の電気化学的定量方法については報告が少なく、その定量限界や拡散係数、印刷電極使用時の最適な電気化学測定条件については検討の余地がある。そこで本発表では金ナノ粒子と金錯体の電気化学測定を行い、その結果をイムノアッセイに応用することを目指したので報告する。

２．実験

電気化学測定では作用極、対極、Ag/AgCl 参照電極が一体となった印刷電極(DEN-EP-PP, (Biodevice technology, Japan)と小型のポテンショスタット(MiniSTAT100, Biodevice technology, Japan)を用いた。サイクリックボルタンメトリー(CV)を利用してフェリシアン化カリウムの拡散係数を算出し、印刷電極の性能を評価した。金錯体に対する検出限界は 0～100 μmol/L(μM)の金錯体(H[$AuCl_4$]･$4H_2O$)と電解質として 2M の KCl を含む溶液 20 μL を電極上に滴下し differential pulse voltammetry(DPV)を用いて求めた。金ナノ粒子の電気化学測定は直径 60 nm、粒子数 2.6×10^{10} particles/mL の金ナノ粒子(BBI solutions, UK)を作用極上に 2 μL 滴下、自然乾燥することで電極に物理吸着し、2M, KCl 溶液中で電気化学測定を行った。電気化学測定では 1200 mV, 40s の事前酸化を行ってから DPV で定量性を評価した。そのほか金錯体及び金ナノ粒子に対して Cyclic Voltammetry(CV)による評価も行った。金ナノ粒子を利用するイムノアッセイは既報[1]と同じ条件を用いた。

３．結果および考察

様々な掃引速度でフェリシアン化カリウムの CV 測定を行い、酸化ピークの電流値と掃引速度の平方根でプロットした結果から拡散係数を求めると 4.99×10^{-6} cm^2/s となった。この結果は多くの先行研究[2]とおおむね一致しているため、印刷電極であっても通常の電気化学セルと同等の測定が行えると判断した。

Fig.1 は金錯体(a)及び金ナノ粒子(b)の DPV 測定結果である。金錯体はバルク濃度、金ナノ粒子は希釈倍率でプロットした。それぞれの検量線を作成し Limit of Detection (LOD)を 3σ 法で算出したところそれぞれ 0.27μM 及び **3.0×10^3**particle であった。このままでは比較できないので、金ナノ粒子の粒子数を体積と密度、反応溶液 20μL を加味して濃度に換算すると LOD は 0.18nM となった。これは電極上の金ナノ粒子がすべて酸化したと仮定した場合のバルク金錯体濃度である。実際には金ナノ粒子は表面近傍のみで反応するため表面濃度が μM 程度となりこれらの結果が得られたと考えられる。

現在、金錯体や金ナノ粒子の拡散係数の評価に取り組んでおり拡散層の厚さや半値幅などの電気化学における諸要素の解明に取り組んでいる。発表当日は金ナノ粒子の電気化学とイムノアッセイについて報告する。

(1) S. Osaki, M. Saito, S. Wakida, and E. Tamiya, *Appl. Biochem. Biotech.*, **193**, 1311–1320 (2021)
(2) Tiago L. Ferreira, *et. al.*, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12478-12484(2007)

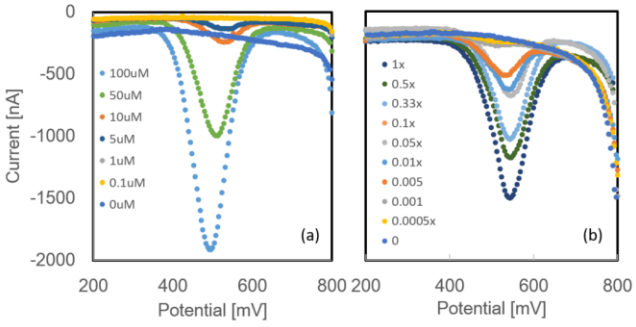


Fig.1, Differential pulse voltammograms of H[$AuCl_4$](a) and AuNP(b)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D22

抗体酵素複合体を利用したヘモグロビンの迅速簡便かつ高感度な電気化学測定手法の開発

○三浦大明[1]，木村勇斗[1]，津川若子[1]，早出広司[2]，池袋一典[1]，浅野竜太郎[1]
（東京農工大・院[1]，Joint Department of Biomedical Engineering,
The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2]）

Rapid, convenient, and highly sensitive detection of human hemoglobin using antibody-enzyme complex
Daimei Miura[1], Hayato Kimura[1], Wakako Tsugawa[1], Koji Sode[2], Kazunori Ikebukuro[1], and Ryutaro Asano[1]
(Grad. Sch., Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1], Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2])

1．目的

低分子抗体と酸化還元酵素で構成される抗体酵素複合体 (Antibody Enzyme Complex; AEC) は、特異的な結合能と酸化還元反応に基づく電極応答能を有することから、イムノセンサ素子としての応用が期待される。我々は近年、抗体と酵素間を量論的に会合可能な SpyCatcher/SpyTag モジュールを用いて一本鎖抗体を 2 分子含む 2 価 AEC を作製し、がん関連抗原であるヒト上皮増殖因子受容体 (Epidermal Growth Factor Receptor; EGFR) の電気化学検出に成功した[1]。しかし EGFR が単量体であることから、特に低濃度において 2 分子の一本鎖抗体が同時に結合することができないため、高い検出感度が達成されず、臨床的に求められる検出濃度範囲を満たすことが出来なかった (Fig.)。一方、1 分子に複数のエピトープがある 4 量体のヒトヘモグロビン (Hb) に対しては、2 価 AEC が高い親和性を示すことを確認している。そこで本研究では、本センシング素子と磁気ビーズを用いることで、Hb の洗浄操作不要の迅速簡便かつ高感度な電気化学測定手法の開発を目指した。

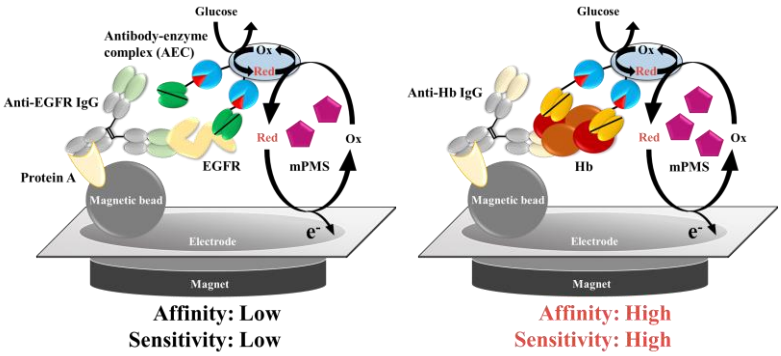


Fig. Detection scheme of EGFR (left) and Hb (right).

2．実験

SpyTag を C 末端に融合した抗 Hb 一本鎖抗体 (scFv) と SpyCatcher を両末端に融合したグルコース脱水素酵素 (Glucose dehydrogenase; GDH) を、それぞれ大腸菌を用いて組換え生産を行い、精製後、両者を量論的に混合することで 2 価 AEC を調製した。プロテイン A/G 修飾磁気ビーズに抗 Hb IgG を固定化した後、BSA でブロッキングすることで、捕捉抗体固定化磁気ビーズを調製した。抗体固定化磁気ビーズと種々の濃度の Hb および 2 価 AEC を同時に混合し、室温で 15 分ゆるやかに攪拌した。電気化学測定は、磁石を下に設置した微小電極上にメディエータと共に滴下することで行った。電流値が安定した後、グルコースを添加することで得られる応答電流値を測定した。また、ヒト検体を用いた測定の実現可能性を確認するため、血清および溶血剤を混合した血清に Hb を添加して同様に電気化学検出を行った。

3．結果および考察

抗体固定化磁気ビーズ、Hb および 2 価 AEC を室温で 15 分攪拌し、洗浄操作を行わずに電気化学測定を行った。結果、Hb 濃度依存的な応答電流値の上昇が確認され、その直線範囲は 10-300 nM であった。これは、Hb に結合していない遊離の 2 価 AEC から供給される還元型メディエータに比べて、磁力により電極に近接させた磁気ビーズ上の 2 価 AEC から供給される還元型メディエータの方が、効率的に酸化還元サイクルが進むため、シグナル分離が可能になったと考えている (Fig.)。また、希釈した血清および溶血剤を混合した血清に種々の濃度の Hb を添加した場合のいずれにおいても、Hb 濃度依存的な応答電流値の上昇が確認され、直線範囲は 10-300 nM であり、希釈倍率を考慮すると 0.97-29 g/dL であった。これは臨床的に検出が求められる血中 Hb 濃度範囲を十分に満たしており、測定における血清中および溶血剤の影響は見られなかった[2]。現在、さらなる測定条件の最適化を進めている。

(1) H. Kimura, D. Miura, W. Tsugawa, K. Ikebukuro, K. Sode, R. Asano, *Biosens. Bioelectron.* **175**, 112885 (2021).
(2) D. Miura, H. Kimura, W. Tsugawa, K. Ikebukuro, K. Sode, R. Asano, *Talanta* **234**, 122638 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D23

分子量の異なる生体分子を固定化した微粒子の誘電泳動特性の評価

○松本惇希，林雄貴，鈴木雅登，安川智之（兵県大院理）

Dielectrophoretic properties of particles modified by biomolecules with different molecular weights
Atsuki Matsumoto, Yuki Hayashi, Masato Suzuki, and Tomoyuki Yasukawa (Univ. of Hyogo)

１．目的

不均一電場中の微粒子には誘電泳動 (DEP) 力が作用する．電場の強い方向への引力を正の誘電泳動（p-DEP），斥力を負の誘電泳動（n-DEP）という．印加周波数によって p-DEP と n-DEP の制御ができ，誘電泳動力がゼロになる周波数を交差周波数という．交差周波数は微粒子表面の導電率に依存する．そのため，微粒子挙動の観察により，微粒子表面での反応に由来した表面導電率の検出へ応用できる．当研究室ではアプタマー修飾微粒子の誘電泳動挙動を利用して標的タンパク質の検出を行ってきた．一方，分子認識素子として IgG 抗体を用いると交差周波数が消失し標的タンパク質を検出することができない. そこで本研究では，分子量の異なるアプタマーやタンパク質で標識した微粒子を調製し，その誘電泳動特性を評価した．

２．実験

カルボキシ基修飾ポリスチレン微粒子（COOH-PSt，直径 500 nm、濃度 2.5×10^{10} particles mL^{-1}）表面に 1−エチル−3−（−3−ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩とスルホ N−ヒドロキシコハク酸イミドを介して，抗 Rabbit-IgG VHH 抗体，抗 mouse- IgG IgG 抗体または蛍光 BSA を固定化した．また，アミノ基修飾ポリスチレン微粒子（NH_2-PSt，直径 500 nm，濃度 1.0×10^{10}particles mL^{-1}）表面に Sulfo-SMCC を介して各種アプタマーを固定化した．これらの微粒子の誘電泳動挙動を，繰り返し凹凸構造を持つ castellated 型電極（凸−凸間距離：10 μm）を用いて評価した．

３．結果および考察

VHH 抗体修飾微粒子の誘電泳動挙動を評価した．1.0 MHz の印加により，微粒子は電極の凸−凸間に凝集し p-DEP が観察された．印加周波数を増加させると，微粒子凝集体が移動し始め，1.6 MHz では電極の凹−凹間へ移動した．これは n-DEP が作用したためである．さらに周波数を増加させると，微粒子は分散した．VHH 抗体修飾微粒子の交差周波数は 1.5 MHz であった（Fig. 1）．同様にして他の生体分子修飾微粒子の誘電泳動挙動を評価した（Fig. 2）. タンパク質である VHH 抗体(Mw: 15,000）や bovine serum albumin（Mw: 66,700）を修飾した微粒子の交差周波数はそれぞれ 1.5 MHz, 1.8 MHz であった．IgG 抗体（Mw: 150,000）修飾微粒子は，200 kHz〜1.1 MHz で n-DEP が観察され，交差周波数は測定できなかった．交差周波数の低周波数側への移動は，表面電荷の減少を示す．分子量が大きい IgG 抗体の修飾によって，微粒子表面の電荷が遮蔽され, 表面導電率が減少することにより交差周波数が消失したと考えられる. 一方, IL-8 アプタマー（Mw: 10,00），セロトニンアプタマー（Mw: 137,000），ATP アプタマー（Mw: 9,000），ドーパミンアプタマー（Mw: 147,00）の順に交差周波数が高周波数側に移動し, アプタマーの分子量に対して交差周波数の正の相関がみられた．アプタマーは核酸で構成され，リン酸基に由来した負電荷をもつ．分子量の大きいアプタマーは塩基数が大きくリン酸基の数も増える．そのため微粒子表面上の負の電荷量が大きくなり，アプタマーの分子量に従って交差周波数が増加したと考えられる．

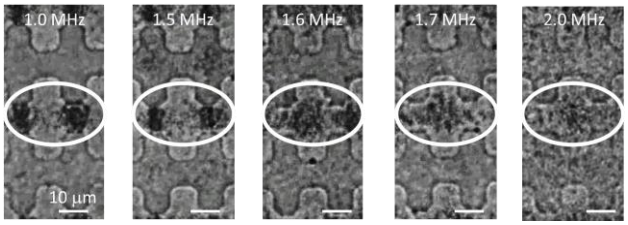


Fig. 1. VHH 抗体修飾微粒子の誘電泳動挙動

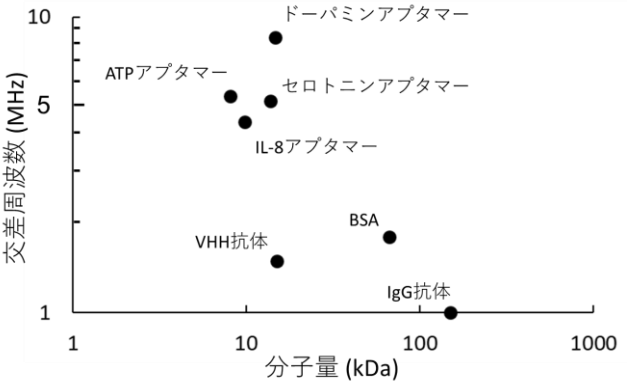


Fig. 2. 微粒子に修飾した分子量と交差周波数の関係

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S４．生命科学と電気化学

セッション14（一般講演14）

座長:四反田 功(東京理科大学)

2021年9月9日(木) 16:15 ～ 17:15 D会場(S4) (E308)

主催：生物工学研究会Zoomはこちら

[2D24] 空気中のウイルス検出を目指した、噴霧した標的タンパク質とアプタマーの結合の水晶振動子を用いた評価

○曽根 彩加[1]、田中 初音[2]、塚越 かおり[1]、津川 若子[1]、浅野 竜太郎[1]、池袋 一典[1] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. 東京農工大学・工・生命工）

16:15 ～ 16:30

[2D25] CpGのメチル化が及ぼす統合失調症感受性候補遺伝子ドーパミン受容体遺伝子(*DRD2*)の構造影響評価

○稲葉 真太朗[1]、北川 雄大[1]、齋藤 史織[1]、塚越 かおり[1]、津川 若子[1]、浅野 竜太郎[1]、沼田 周助[2]、長谷川 聖[3]、池袋 一典[1] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. 徳島大学・院・医歯薬学総合研究科・精神医学、3. LG Japan Lab 株式会社）

16:30 ～ 16:45

[2D26] DNA nano-tweezer を用いた電気化学アプタセンサの開発

○加藤 孝太郎[1]、長峯 邦明[1] （1. 山形大学）

16:45 ～ 17:00

[2D27] 固体表面核酸の簡易イメージング検出

○舟橋 久景[1]、波多野 浩也[1]、黒田 章夫[1] （1. 広島大学大学院）

17:00 ～ 17:15

©公益社団法人 電気化学会

2D24

空気中のウイルス検出を目指した、噴霧した標的タンパク質とアプタマーの結合の水晶振動子を用いた評価

○曽根彩加[1]，田中初音[2]，塚越かおり[1]，津川若子[1]，浅野竜太郎[1]，池袋一典[1]
（東京農工大・院[1]，東京農工大[2]）

Evaluation of the aptamer binding to the target molecule in the mist using quartz crystal units for detection of virus in the air

Ayaka Sone,[1] Hatsune Tanaka,[2] Kaori Tsukakoshi,[1] Wakako Tsugawa,[1] Ryutaro Asano,[1] Kazunori Ikebukuro[1]
(Grad. Sch., Tokyo Univ. of Agric. and Technol.,[1] Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[2])

1．目的

空気中のウイルスの検出は、感染症対策を講じる上で重要である。新型コロナウイルス感染症を引き起こすSARS-CoV-2は飛沫感染が主な感染経路であるとされている。ウイルスは直径5 μm以上の飛沫に含まれていることから、飛沫中のウイルスの周囲には水分子が存在すると考えられる。ゆえに、周囲に水分子が存在する状態のウイルスを検出することが求められる。

本研究では、DNAアプタマーとQuartz Crystal Microbalance (QCM) 法を組み合わせた空気中のウイルスを検出可能なセンサーの開発を目指している。このセンサーの検出原理としては、水晶振動子の電極表面にアプタマーを固定化し、そのアプタマーが捕捉したウイルス分の質量変化に伴う共振周波数変化をシグナルとして測定することである (Fig.)。しかし、アプタマーは水溶液中では目的物質と結合することはわかっているが、気相中においてその特異的認識が維持されるかは不明である。そこで、気相中でも構造を維持できると期待できるG-quadruplex (G4) 構造に注目した。G4構造とは、4つのグアニン塩基がHoogsteen塩基対を形成することでG-quartetと呼ばれる平面構造を形成し、そのG-quartetがπ-πスタッキングにより積層することで形成される核酸高次構造である。

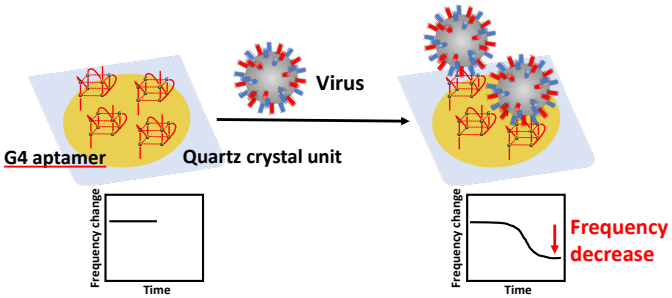


Fig. The sensing strategy of the QCM sensor

空気中のウイルスを検出するセンサーの開発において、飛沫中にあり周囲に水分子が存在する状態のウイルスとアプタマーの結合評価を行うことが必要である。そこで今回は、標的タンパク質を含む溶液をミストとして噴霧することで、G4構造を形成するアプタマーが、ミスト中、つまり、周囲に水分子が存在する状態の標的タンパク質に対して結合するかを水晶振動子上で評価した。

2．実験

基本周波数が30 MHzであり、2つの電極をもつ水晶振動子の金電極表面を、H_2O_2/KOH溶液で洗浄後、超純水で電極表面を洗浄し乾燥させた。次に、水晶振動子上の片方の電極に5’末端にチオール基が修飾されたミオグロビンアプタマー (PEA1-20) 溶液、もう片方の電極に5’末端にチオール基が修飾され、PEA1-20と同鎖長でそのアプタマー部分の配列をシャッフリングしたコントロールDNAを滴下し、インキュベートした。その後、超純水で電極表面を洗浄した。以上の手順で作製したQCMセンサーの2つの電極に対し超純水に溶解させたミオグロビン溶液を噴霧した。QCMセンサー上のミオグロビンを含むミストが完全に乾燥後、センサー表面を超純水で洗浄し、窒素ガス中でQCMセンサーの共振周波数を1秒ごとに測定した。

3．結果および考察

ミオグロビン溶液噴霧前とミオグロビン溶液噴霧後超純水で洗浄後のQCMセンサーの周波数を比較したところ、PEA1-20を固定化した電極側において、コントロールDNAを固定化した電極側よりも周波数が低下した。これより、PEA1-20がミスト中のミオグロビンに結合し、超純水による洗浄および乾燥後もその結合が維持されることが示唆された。以上の結果より、PEA1-20は気相中に浮遊するミスト中のミオグロビンにも結合する可能性が示唆された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D25

CpG のメチル化が及ぼす統合失調症感受性候補遺伝子 ドーパミン受容体遺伝子(*DRD2*)の構造影響評価

○稲葉 真太朗[1]，北川　雄大[1]，斎藤　史織[1]，塚越　かおり[1]，津川　若子[1]，浅野　竜太郎[1]，沼田　周助[2]，長谷川　聖[3]，池袋　一典[1]（東京農工大・院[1]，徳島大・院[2]，LG Japan lab 株式会社[3]）

Evaluation of the structural effects of CpG methylation on the dopamine receptor gene (*DRD2*), a candidate gene for schizophrenia susceptibility.
Shintaro INABA[1], Yudai Kitagawa[1], Shiori Saito[1], Kaori Tsukakoshi[1], Wakako Tsugawa[1], Ryutaro Asano[1], Shusuke Numata[2], Hijiri Hasegawa[3], Kazunori Ikebukuro[3] (Grad. Sch., Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1], Grad. Sch., Tokushima Univ.[2], LG Japan Lab Inc.[3])

１．目的

DNA のメチル化とは、ゲノム DNA において起こるエピジェネティック修飾の一つであり、シトシンとグアニンが連続して並んだ CpG 配列のシトシンにメチル基が付加される化学反応である。DNA のメチル化は、核のクロマチン構造の変化を制御し、細胞内での遺伝子転写制御において重要な役割を果たしている。これまで統合失調症患者ではドーパミン受容体 D2(*DRD2*)遺伝子のプロモーター領域内の CpG サイトのメチル化の異常が報告されている[1]。当研究室ではヒトゲノムのメチル化が大きく変化する領域(CpG island: CGI)では多数のグアニン四重鎖(G4)構造が形成されていることを報告している[2]。また G4 中の CpG サイトのメチル化によって同じ配列においてもその構造を変化させ、その G4 に結合するタンパク質との相互作用に影響を与えることを報告している[3]。そこで、*DRD2* 遺伝子のプロモーター領域内でも G4 を形成し、CpG のメチル化によって G4 の構造を変化させているのではないかと考えた。今回このメチル化の異常が確認された領域中の配列を用いてその構造や、メチル化による影響を評価することを目的とした。

２．実験

メチル化の異常が確認された *DRD2* 遺伝子のプロモーター領域由来であり、グアニンが豊富な配列である DRD2 seq1 とその配列における CpG をメチル化した配列を使用し、それぞれについて、TK buffer (10 mM Tris, 100 mM KCl, pH7.4)で 2μM に希釈した。これらを 95°C で 10 分間熱処理し、30 分かけて 25℃まで徐冷しフォールディングをした。これらの試料について 220 nm～320 nm における CD スペクトルを測定した。

３．結果および考察

CD スペクトルの結果を Fig.1 に示す。非メチル DRD2 seq1 に関して、正のピークが 270 nm 付近に、負のピークが 240 nm 付近に現れ、260 nm 付近に肩を持つようなスペクトルが観測された。これは hybrid G4 に典型的にみられるスペクトルであるため、非メチル化 DRD2 seq1 は hybrid G4 を形成していることが示唆された。一方でメチル化 DRD2 seq1 は正のピークが 270 nm 付近に、負のピークが 240 nm 付近に現れたが、260 nm 付近の肩はなくなっていた。これは parallel G4 に典型的にみられるスペクトルであるため、メチル化 DRD2 seq1 は parallel G4 を形成していることが示唆された。これらのことより DRD2 遺伝子のプロモーター領域の配列は G4 を形成し、メチル化によってその構造が変化していることが示唆された。

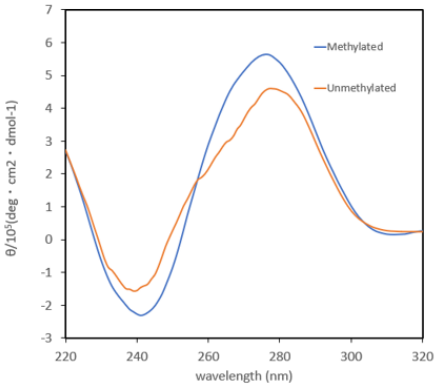


Fig.1: The result of CD spectrum

(1) K. Iida, T. Nakamura, W. Yoshida, M. Tera, K. Nakabayashi, K. Hata, K. Ikebukuro, K. Nagasawa, *Angew. Chemie-Int. Ed.*, **62**, 12052-12055 (2013)
(2) K. Tsukakoshi, S. Saito, W. Yoshida, S. Goto, and K. Ikebukuro, *Molecules*. **23**, 1-12 (2018)
(3) Y. Yoshino, K. Kawabe, K. Mori, Y. Yamazaki, S. Numata, T. Yoshida, J. Iga, T. Ohmori, S. Ueno, *World J. Biol. Psychiatry*, **17**, 449-456 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D26

DNA nano-tweezer を用いた電気化学アプタセンサの開発

○加藤孝太郎[1]，舟橋久景[2]，長峯邦明[1]（山形大院有機材料シ[1]，広島大院[2]）

Development of the electrochemical aptasensor using DNA nano-tweezer
Kotaro Kato,[1], Hisakage Funabashi[2] and Kuniaki Nagamine[1] (Grad. Sch. Org. Mat. Sci., Yamagata Univ.[1], Hiroshima Univ.[2])

１．目的

アプタマーは多様なターゲットを選択的に認識する核酸分子であり、ターゲットに応じて核酸配列を自在に設計できることからセンサ応用が活発化している[1]。特に、ターゲットの認識に伴いグアニン 4 重鎖立体構造（G-quadruplex（Gq））を形成する DNA nano-tweezer （DNA-NT）は、Gq が電気化学活性種であるポルフィリン鉄錯体、ヘミンと複合体を形成することでペルオキシダーゼ活性を発現するため、その活性を指標としたバイオセンシングが可能になる[2]。一方で、ペルオキシダーゼ活性の計測には反応基質の添加を要するため検出工程が複雑化する。本研究では、DNA-NT を表面に固定化した電極を作製し、添加物不要でヘミンの直接還元反応による DNA-NT−ターゲット複合体の検出が可能かを検討した。

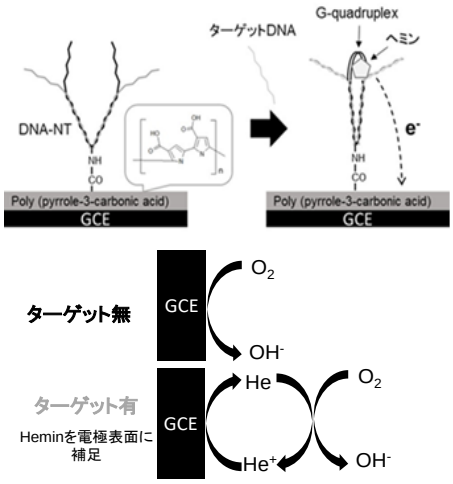


Fig. 1 Structure of the DNA-NT-modified electrode and its operational principle.

２．実験

２－１原理

Fig. 1 に電極の構造およびセンサの動作原理図を示す。DNA-NT は末端をアミノ基修飾しており、架橋剤を用いてポリピロール-3-カルボン酸修飾グラッシーカーボン（GC）電極のカルボキシル基と化学的に結合させた。DNA-NT はターゲット配列の認識で Gq 構造を形成し、ヘミンとの複合体を形成する。この時、ヘミンのレドックスサイクリングを介した溶存酸素の還元電流が検出される[3]。一方、ターゲット非存在下ではヘミンと複合体を形成できず、GC 電極での酸素の直接還元電流のみが検出される。これら溶存酸素還元電流の差をセンサシグナルとして検出した。

２－２実験方法

GC 電極表面にポリピロール-3-カルボン酸を電解重合した。カルボジイミド架橋反応を利用し、DNA-NT の末端アミノ基とポリピロール-3-カルボン酸修飾電極表面のカルボキシル基間を共有結合させ、DNA-NT 修飾電極とした。100 nM ターゲット DNA と 1 μM ヘミンを含むトリス緩衝液に電極を 2 時間浸漬し、ヘミン/Gq 構造を形成させた。その後、新たなトリス緩衝液中でディファレンシャルパルスボルタンメトリー(DPV)を行いヘミンの還元電流を計測した。

３．結果および考察

Fig.3 に、100 nM ターゲット DNA 処理前後の DPV を示す．ターゲット DNA 処理前は-0.3 V vs.Ag/AgCl 付近に酸素還元電流のピークが得られた (Fig.3.B)．ターゲット DNA 処理後は-0.25 V 付近に還元ピーク電流が得られた．過去の文献値との比較から、この位置の還元ピーク電流はヘミンの還元反応に由来することが分かった[3]。以上より、ヘミンの直接還元反応による DNA-NT−ターゲット複合体の検出が可能であることが示唆された。

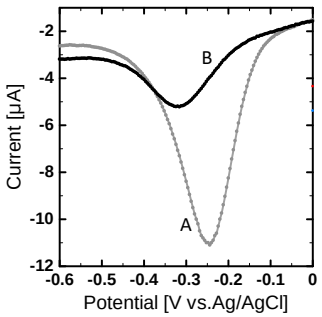


Fig.3. DPVs of the DNA-NT electrode treated with (A) without (B) 100 nM target DNA.

参考文献
(1) S. Song et al., Anal. Chem., 27, 108-117 (2008). (2) H. Funabashi, Electrochemistry, 84(5), 290–295 (2016). (3) Y. Wang et al., Microchim. Acta, 180, 1295–1302 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D27

固体表面核酸の簡易イメージング検出

○舟橋久景，波多野浩也，黒田章夫（広島大院）

Simple Imaging Detection of Specific Nucleic Acids on A Solid Surface
Hisakage Funabashi, Hiroya Hatano, and Akio Kuroda (Hiroshima Univ.)

１．目的

特定配列核酸の検出は、疾病診断に限らず、食品検査、環境汚染検査など様々な分野で必要とされる技術である。近年では新型コロナウィルス感染の検査でも頻繁に利用されている。検出法は多岐にわたるが、その原理のほとんどは、水溶液中の反応を利用する。したがって固体表面に付着している核酸を検出するためには、多くの場合、対象サンプルをぬぐい取り、標的核酸を水溶液に溶解するなどの作業が必要である。そこで本研究では、固体表面に存在する核酸をそのままの状態で簡便に検出する方法の開発を目指した。

２．実験

当研究室では、標的核酸を認識すると構造変化を起こす DNA ナノピンセット構造体（DNA Nano-Tweezers: DNA-NT）とその利用法を開拓している。この構造体は、二つの標的認識部位が標的核酸上の連続した標的配列とハイブリダイズすることによって、ピンセット構造が開いた状態から閉じた状態へと変化する。これまでに、この構造変化を分割核酸酵素（ヘミン存在下でペルオキシダーゼ活性を示すG-quadruplex）の活性制御に利用した、Split-Gq-based DNA-NT を開発している[(1)]。Split-Gq-based DNA-NT は標的核酸を認識した場合のみ構造変化を起こしペルオキシダーゼ活性を発揮することから、洗浄操作不要のホモジニアスアッセイ系を構築する際のバイオセンシング分子として活用可能である。そこで本研究では、この Split-Gq-based DNA-NT をヘミンとともに固体表面へスプレーで吹きつけ標的核酸を認識させることにより、標的核酸が存在する箇所のみがペルオキシダーゼ活性を示すようになると考えた。このコンセプトを実証するために、以下の実験を行った。

① 濾紙上に標的モデル DNA をスポットし、乾燥させた。
② 標的を認識する Split-Gq baased DNA-NT とヘミンをスプレーで吹きかけた。
③ ルミノール反応液をスプレーで吹きかけた。
④ 濾紙を暗箱に入れ、市販のデジタルカメラで撮影した。

３．結果および考察

撮影した画像を Fig. 1 に示した。標的モデル DNA をスポットした箇所は、スポットしていない個所に比べて明らかに強い発光を示した。このことから、本研究で提案する手法により、Split-Gq-based DNA-NT が示すペルオキシダーゼ活性を利用して、固体表面に存在する核酸をそのままの状態で簡便にイメージング検出できる可能性が示唆された。

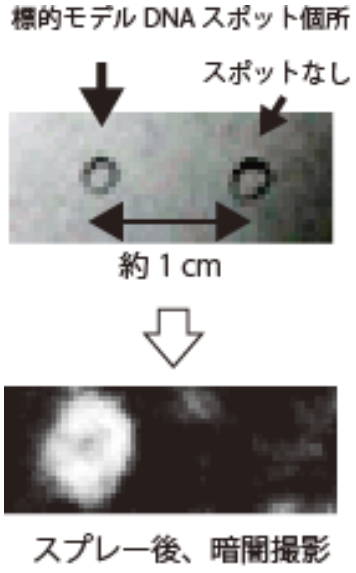


Fig. 1 デジタルカメラで撮影した画像

参考文献

(1) K. Nakatsuka, H. Shigeto, A. Kuroda, H. Funabashi, *Biosens. Bioelectron.*, **74**, 222–226 (2015)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

【固体化学の新しい指針を探る】

セッション1（一般講演1）

座長:高井 茂臣(京都大学)

2021年9月8日(水) 13:30 〜 14:15 E会場(S5) (E315)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会Zoomはこちら

[1E01] CO_2吸収・貯蔵材料、 Li_3NaSiO_4の合成と安定性

○橋本 拓也[1]、三橋 万緒[1]、岩崎 俊平[1] （1. 日本大学）

13:30 〜 13:45

[1E02] 水酸アパタイト系セラミックエレクトレットの耐久性に及ぼす表面改質効果

○窪田 健人[1]、田中 優実[1] （1. 東京理科大学）

13:45 〜 14:00

[1E03] パルスレーザー堆積法による水素化物薄膜の作製とその光誘起脱水素反応

○平野 樹[1]、石井 暁大[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] （1. 東北大学）

14:00 〜 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1E01

CO_2 吸収・貯蔵材料、Li_3NaSiO_4 の合成と安定性

○橋本 拓也，三橋 万緒，岩崎 俊平（日本大学）

Preparation and stability of Li_3NaSiO_4 as CO_2 absorbent

Takuya Hashimoto, Mao Mitsuhashi and Shumpei Iwasaki (Nihon Univ.)

１．目的

固相反応により CO_2 を吸収し可逆的に放出できる材料は温暖化防止のキーマテリアルとなる可能性がある．我々は Li_4SiO_4 および Li_3NaSiO_4 が CO_2 を以下の反応式に従って吸収すること，および CO_2 吸収・放出の起こる温度・CO2 分圧条件を走査型熱天秤を用いて明らかにしてきた．

$$Li_4SiO_4+CO_2 \rightarrow Li_2CO_3+Li_2SiO_3 \quad (1)$$

$$Li_3NaSiO_4+CO_2 \rightarrow LiNaCO_3+Li_2SiO_3 \quad (2)$$

また(2)の反応速度は(1)のものより，特に低い CO_2 分圧下で速いことを明らかにした．[1-3]

しかしながら本材料を繰り返し使用する，いわゆるサイクル特性を評価するために必要な(1)および(2)の逆反応の機構および反応速度については検討していなかった。本研究ではサイクル特性評価の基本データとなる(1)および(2)の逆反応の機構・反応速度を熱天秤および X 線回折より評価した．また Li_2CO_3、Na_2CO_3、SiO_2 から本材料を合成する固相反応の機構・反応速度との比較も実施した．

２．実験

Li_2CO_3，Na_2CO_3，SiO_2（アモルファスおよび石英）は市販の粉末を用いた．$LiNaCO_3$ は Li_2CO_3 と Na_2CO_3 の混合粉末を空気中 500 ºC で 24 h 熱処理することにより，Li_2SiO_3 は Li_2CO_3 と SiO_2（石英）を混合，空気中 950 ºC で 24 h，続いて 1000 ºC，24 h の熱処理で合成した．化学両論比で Li_4SiO_4 および Li_3NaSiO_4 ができるように各粉末を混合した試料を用いて，$O_2/(N_2+O_2)=0.2$ に混合したガス中で TG-DTA 測定を実施した。昇温および降温速度は 5 ºC/min である．測定後の粉末については X 線回折測定により相を同定した．

３．結果および考察

Fig. 1(a)に Li_2CO_3、Na_2CO_3、SiO_2（石英）の混合粉，(b)に $LiNaCO_3$ と Li_2SiO_3 の混合粉の TG カーブから換算した Li_3NaSiO_4 生成反応率および DTA カーブを示す．(a)では 475 ºC から反応が開始することが解った．昇温時の DTA カーブでは約 500 ºC で吸熱ピーク，620～670 ºC でブロードな吸熱シグナルが観測された．前者は反応途中で生成される $LiNaCO_3$ の融解に伴うもの，後者は生成反応の促進による CO_2 の脱離によるものと同定できる．700 ºC までの昇温およびその後の 1 h の定温過程，続けての降温過程で反応率は 0.87 に到達，Li_3NaSiO_4 が主に生成されたと考えられ，本測定後の試料の X 線回折測定の結果と一致した．

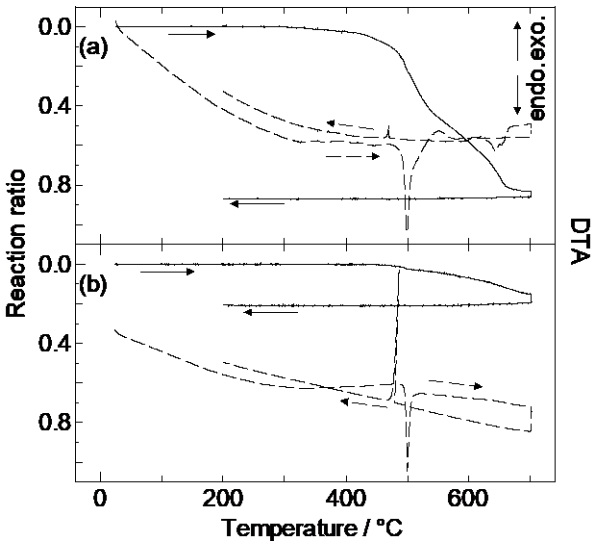


Fig. 1 Solid curves: reaction ratio calculated from TG curves of mixture of (a) Li_2CO_3, Na_2CO_3 and SiO_2 and (b) $LiNaCO_3$ and Li_2SiO_3 for preparation of Li_3NaSiO_4 under O_2 and N_2 mixed flow. DTA curves were also presented by dashed curves.

(b)では昇温時に 485 ºC からの反応開始，$LiNaCO_3$ の融解に伴う吸熱ピークは観測されたものの，(2)の逆反応に伴う CO_2 脱離と同定されるブロードな吸熱シグナルは観測されなかった。また全過程終了後の反応率は 0.21 に留まり、(2)の逆反応が相当遅いことが示唆され，測定終了後の試料の X 線回折測定でも Li_3NaSiO_4 のピークは原料ピークよりもかなり弱かった．これは Li_2SiO_3 が安定であるために(2)の逆反応の速度が相当遅いことによると考えられ，サイクル特性の視点からは不利であることを示唆している．

(1) S. Kaniwa et al., *Mater. Res. Bull.*, **94**, 134 (2017). (2) S. Kaniwa et al., *Mater. Res. Bull.*, **97**, 56 (2018). (3) M. Hirai et al., *Dalton Trans.*, **50,** 5301 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E02
水酸アパタイト系セラミックエレクトレットの耐久性に及ぼす表面改質効果

○窪田健人，田中優実（東理大）

Influence of surface modifying on durability of oxy-hydroxyapatite electret
Kento Kubota and Yumi Tanaka (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

IoT の普及に伴い、自立センサ駆動のための電力供給手段として、環境中の微小なエネルギーを「刈り取って」発電するエナジーハーベスティング技術が注目されている。我々は、振動／電力変換系である静電式振動発電に着目し、この発電素子として適用可能なセラミックエレクトレット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：$Ca_{10}(PO_4)_6[(OH)_{2-2x}O_x]$）セラミックスを基材とすることで、±4 kV 超の表面電位を発現するエレクトレットの作製に成功している[1-2]。OHA の表面電位は計算上、半永久的に安定[3]であるものと予測されているが、実際は、大気下における 2 か月程度の保持により、典型的に初期値の 20%以下まで低下してしまう。そこで本研究では、OHA エレクトレットの長期安定性向上に向けた知見獲得のため、疎水性または親水性の保護膜で被覆した OHA セラミックスを基材として作製したエレクトレットにおいて、湿度制御下における表面電位の経時変化に対する各保護膜の影響を検討した。

２．実験

市販の HA 粉末を一軸加圧成型したのち、大気下、1400℃で 2 h 焼結処理することで OHA セラミックス（φ 10 mm、T 1.0 mm）を作製し、その両面に、フッ素系有機物から成る疎水性保護膜（狙い膜厚：約 1 μm、水との接触角：100°～110°）または SiO_2 系ガラス相から成る親水性保護膜（狙い膜厚：約 1 μm、水との接触角：20°～30°）を成膜した。以降、疎水性保護膜で被覆した試料を R-OHA、親水性保護膜で被覆した試料を A-OHA、保護膜処理をしていない試料を N-OHA と表記する。各試料は、200℃で 8 kV の直流電圧を 1 h 印加した後、電界中で放冷することで分極処理した。得られた試料の帯電状態は、表面電位測定及び熱刺激脱分極電流（TSDC）測定によって評価した。また、表面電位の長期安定性は、25℃、相対湿度（RH）50%（以下、室温条件）または 50℃、RH 60 %（以下、高湿条件）に設定した環境試験機内で保持した試料に対して 7 日ごとに大気下で実施した kelvin プローブ式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

分極処理した試料の表面電位は、N-OHA で平均 3.9 kV、R-OHA で平均 3.5 kV、R-OHA で平均 4.1 kV であり、保護膜の有無による有意差は認められなかった。Fig. 1 は、室温条件下及び高湿条件下でそれぞれ 4 週間保持した各試料における、分極処理直後の表面電位に対する電位保持率の時間変化である。高湿条件下で保持した場合、表面電位保持率の経時変化に試料差は認められず、いずれも一週間で初期値の約 10%まで低下する結果となった。一方、室温条件下で保持した場合、4 週間後の電位保持率は N-OHA で約 51%、R-OHA で約 64%、A-OHA で約 44%となり、表面電位の低下が疎水性の保護膜によって抑制され、親水性の保護膜によって加速する傾向を示したことから、OHA エレクトレットの表面電位を担う分極電荷の消失に対して水が大きく寄与しているものと考えられた。

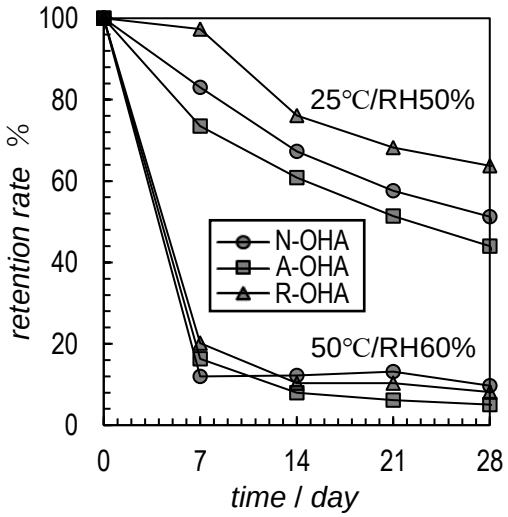


Fig. 1 Retention rate of surface potential of OHA electrets with and without protective film held at 25℃, RH 50% and 50℃, RH

1) 田中優実, 理大科学フォーラム, 33(7), pp. 24-29 (2016)
2) K. Hakamata, et al., *J. Phys. Conf. Ser.*, 1052, 012116.1-4 (2018)
3) Y. Yasuno et al., *IEEE TDEI*, 27[5], 1415-1421 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E03

パルスレーザー堆積法による水素化物薄膜の作製とその光誘起脱水素反応

○平野樹[1]，石井暁大[1]，及川格[1]，高村仁[1]（東北大[1]）

Preparation of hydride thin films by pulsed laser deposition and their light-induced dehydrogenation
Itsuki Hirano,[1] Akihiro Ishii,[1] Itaru Oikawa,[1] and Hitoshi Takamura[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

水素化物は水素貯蔵材料や可変ミラーなどへの利用が期待され、実用化には水素吸放出の制御が重要である。一般的には温度や圧力、電圧によって制御されるが、本研究では光照射による制御に着目した。光照射による制御が可能になれば水素化物の応用の可能性が広がると考えられる。紫外線照射されたα-AlH_3粉末は未照射の試料に比べて脱水素化速度が増加する[1]。これは、α-AlH_3の価電子帯最上部を構成する水素軌道から電子が伝導帯へ励起され、中性な水素が生成されることに起因すると考えられている。本研究では光照射時の欠陥化学理解のためα-AlH_3と類似の電子構造を有するα-MgH_2と酸水素化物である$BaTiO_{3-x}H_x$薄膜をパルスレーザー堆積(PLD)法により作製し、紫外線照射がそれらの脱水素挙動に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。

２．実験

MgH_2薄膜は金属 Mg ターゲットを用いた H^+ビームアシスト PLD 法により作製された。$BaTiO_{3-x}H_x$薄膜はトポケミカル反応法を用いて作製された。$BaTiO_3$薄膜は$BaTiO_3$ターゲットを用いた PLD 法により作製され、大気中 600ºC で酸化・結晶化処理された。その薄膜と CaH_2 粉末を Ar 封入グローブボックス中で石英管に層状に堆積し、グラスウールで押し込んだ後に真空封入し、420ºC で 1, 2, 4 日間の熱処理を施した。結晶構造解析は X 線回折法及びラマン分光法により行われ、光学特性は分光エリプソメトリーにより 245-1000 nm の範囲で測定された。昇温脱ガス分析は四重極型質量分析計により行われた。

３．結果および考察

成膜時の H^+ビーム照射により金属 Mg を含むα-MgH_2薄膜が作製された。Fig.1(a)に作製された MgH_2 薄膜の脱水素挙動を示す。昇温中の紫外線照射により水素放出を示すイオン電流のピーク温度が 505ºC から 470ºC に低下した。しかし、作製された薄膜の脱水素化温度は紫外線照射の有無に関わらず MgH_2 の脱水素温度（300ºC 程度）よりも高かった。これは、大気下で試料表面に MgO 或いは $Mg(OH)_2$ が形成されたためと考えられる。また、単一の試料において 420ºC で紫外線未照射から照射に切り替えた場合にも水素イオン電流の急激な増大が観察された。

4 日間の還元処理された $BaTiO_3$ 薄膜は Ti^{4+}から Ti^{3+}への変化に伴う正方晶から立方晶への相転移がラマン分光法により確認された。また、Fig.1(b)に示すように、水素放出が確認されたが、MgH_2 と異なり紫外線照射による脱水素化温度の変化は観測されなかった。$BaTiO_{3-x}H_x$ において酸化物イオンが水素化物イオンに置換されるとき、電荷補償のために電子が生成される[2]。そのため、$BaTiO_{3-x}H_x$ では電子濃度が高く、再結合速度が大きいことが脱水素化が促進されなかった要因の１つとして考えられる。

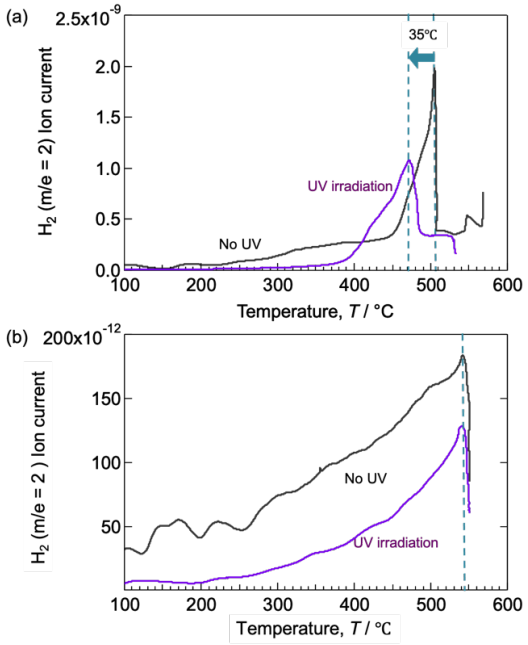


Fig. 1 Dehydrogenation behavior of (a) MgH_2 (b) $BaTiO_{3-x}H_x$ with and without UV irradiation.

(1) I. E. Gabis, *et al., Int. J. Hydrog. Energy,* **37** (2012) 14405–14412.
(2) T. Yajima, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.,* **134** (2012) 8782-8785.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション2（一般講演2）

座長:山田 博俊(長崎大学)

2021年9月8日(水) 14:15 〜 15:00 E会場(S5) (E315)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会Zoomはこちら

[1E04] $LiCoO_2$における過剰 Liが Liイオン伝導に及ぼす影響

○竹野 慎一[1]、渡邉 賢[1]、長谷川 源[2]、末松 昂一[1]、桑田 直明[2]、大西 剛[2]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

14:15 〜 14:30

[1E05] $CH_3NH_3^+$添加 $Li_2B_{12}H_{12}$の高圧合成

○河合 理来[1]、石井 暁大[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] （1. 東北大学）

14:30 〜 14:45

[1E06] 高変形能を有する Li_2FeCl_4のメカノケミカル合成とリチウムイオン伝導性評価

○谷端 直人[1,2]、加藤 雅士[1]、瀧本 秀太[1]、中野 高毅[1]、武田 はやみ[1,2]、中山 将伸[1,2]、鷲見 裕史[3] （1. 名古屋工業大学、2. 京都大学ESICB、3. 産業技術総合研究所）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1E04

$LiCoO_2$ における過剰 Li が Li イオン伝導に及ぼす影響

○竹野　慎一[1]、渡邉　賢[1]、長谷川　源[2]、末松　昂一[1]、桑田　直明[2]、大西　剛[2]、島ノ江　憲剛[1]
（九州大[1]，物材研[2]）

Effect of excess Li on Li-ion conduction in $LiCoO_2$

Shinichi Takeno,[1] Ken Watanabe[1], Gen Hasegawa[2], Koichi Suematsu[1], Naoaki Kuwata[2], Tsuyoshi Ohnishi[2], Kengo Shimanoe[1] (Kyushu Univ.[1], National Institute for Materials Science[2])

１．目的

コバルト酸リチウム($LiCoO_2$)は ab 面方向に電子及び Li イオンの高速伝導パスを持っており、リチウムイオン電池用の正極活物質として広く使用されている。$LiCoO_2$ の電極特性を改善する手法の 1 つとして、$LiCoO_2$ 内の Li を化学量論比より過剰にする手法があり、電気伝導率・充放電特性の向上、Co サイトへの Li 置換が報告されている[1-2]。また、$LiCoO_2$ の Co サイトに Li が置換されると c 軸方向が伝導パスとして機能することが示されている[3]。そこで本発表では、過剰 Li が $Li_{1+x}CoO_2$ の Li イオン伝導に与える影響を明らかにすることを目的とした。密度の高い活物質多結晶セラミックスを作製し、電子ブロッキング法を用いて Li イオン伝導率を測定した。

２．実験

出発原料には $LiNO_3$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を用い、リンゴ酸による有機錯体法により $Li_{1+x}CoO_2$（$0 \leqq x \leqq 0.13$）の前駆体を合成した。得られた前駆体を、850°C で 10 時間焼成後、20 時間湿式ボールミルで粉砕した。得られた粉体を一軸加圧成型にて直径 1 cm のディスクとし、400 kgf で CIP 処理後、1000°C、15 時間、大気中で焼結することで $LiCoO_2$ 多結晶セラミックスを得た。作製した $LiCoO_2$ に対し、^{7}Li-MAS-NMR により局所構造変化を評価した。多結晶セラミックスを膜厚約 180 μm まで研磨後、片面に金をスパッタリングにより形成し、エチレンカーボネート（EC）：ジメチルカーボネート（DMC）＝1：2v/v%の溶媒に $LiPF_6$ を溶解させた電解液と Li 箔を負極として組み合わせた電池を作製した。作製した電池を用いて 0.03C（33 時間）で充放電試験を行った。また多結晶セラミックスを用いて電子ブロッキングセルを作製し、直流二端子法により総抵抗の厚み依存性を調べることで Li イオン伝導率を評価した。

３．結果および考察

Fig.1 には 4-7%過剰 $LiCoO_2$ の Li イオン伝導率を示す。Li4%過剰の Li イオン伝導率は 8.3×10^{-8} S cm^{-1} であったのに対し、Li5%過剰では 5.6×10^{-6} S cm^{-1} まで向上した。さらに、Li7%過剰では Li イオン伝導率が 2.7×10^{-5} S cm^{-1} まで向上した。Fig.2 には 180-190μm の多結晶セラミックスを用いた 0.03C(0.35 mA cm^{-2})の放電カーブを示す。Li イオン伝導率の増加に伴い、放電容量の増加が確認された。^{7}Li-MAS-NMR の測定結果により、Li5%過剰以降の組成で Co サイトに Li が置換したことによると考えられる局所構造変化が確認された。また、XRD の結果にから、過剰 Li によって $LiCoO_2$ 多結晶セラミックスの c 軸配向性の低減が確認された。これらの結果から、過剰 Li による Li イオン伝導率向上は局所構造変化、c 軸配向性の低減によるものであると考えられる。発表では、過剰 Li による $LiCoO_2$ の Li イオン伝導率及び電極特性の変化の要因について詳細に報告する。

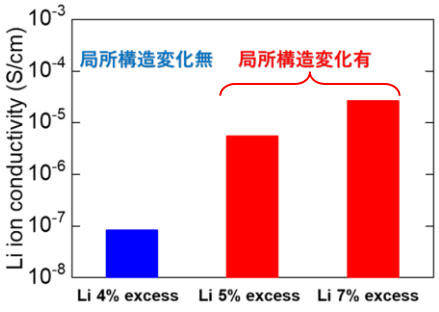


Fig.1 Li-ion conductivity of $Li_{1+x}CoO_2$ (x=0.04-0.07) at 25°C.

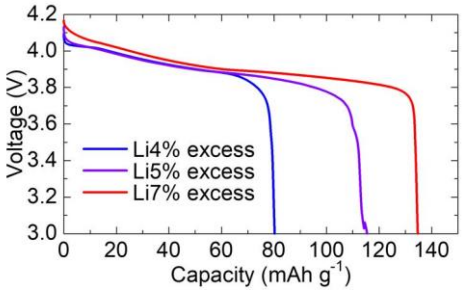


Fig.2 Discharge curves at 0.03C for $Li_{1+x}CoO_2$ (x=0.04-0.07) at 25°C.

(1) S. Levasseur, M. Ménétrier, Y. Shao-Horn, L. Gautier, A. Audemer, G. Demazeau, A. Largeteau, C. Delmas, *Chem. Mater.*, **15**, 348 (2003).
(2)N. Imanishi, M. Fujii, A. Hirano, Y. Takeda, M. Inaba, Z. Ogumi, *Solid State Ion*, **140**, 45 (2001).
(3) G, Hasegawa, N, Kuwata, Y, Tanaka, T, Miyazaki, N, Ishigaki., K, Takada, & Kawamura, J. , *J. Phys. Chem. B*, ***23***, 2438,(2021).

謝辞　本研究は、JST ALCA-SPRING（JPMJAL1301）の支援のもと実施した。関係各位に感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E05

$CH_3NH_3^+$添加 $Li_2B_{12}H_{12}$ の高圧合成

○河合　理来[1]，石井　暁大[1]，及川　格[1]，高村　仁[1]（東北大[1]）

High-pressure synthesis of $CH_3NH_3^+$-doped $Li_2B_{12}H_{12}$

Riku Kawai,[1] Akihiro Ishii,[1] Itaru Oikawa,[1] and Hitoshi Takamura[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

$Li_2B_{12}H_{12}$ はリチウム固体電解質としての応用が期待される水素化物である。$Li_2B_{12}H_{12}$ のアニオン$[B_{12}H_{12}]^{2-}$は巨大なイオン半径を有するため電荷密度が低く、リチウムイオンの束縛が弱い。そのため 150℃で 10^{-4} S・cm^{-1} 程度のリチウム伝導を示すが、実用には更に高いイオン伝導度が必要とされる。また $Li_2B_{12}H_{12}$ は 341℃で 8.7%の格子膨張を伴う相変態が生じることが知られている[1]。高温相は高い伝導度を示すことが予想されており、高温相を低温で安定化させることが求められる。本研究では低温相の伝導度向上および高温相の低温安定化のために巨大な有機カチオン $CH_3NH_3^+$添加に着目した。$CH_3NH_3^+$添加で生じる格子膨張に起因して自由体積の増加や、格子体積の大きな高温相の安定化が期待できる。本研究の目的は $CH_3NH_3^+$を $Li_2B_{12}H_{12}$ に添加し、それが電気伝導度や相変態挙動に与える影響を明らかにすることである。

２．実験

試料の分解を防ぐために実験は全てアルゴン雰囲気下で行われた。原料に $LiBH_4$、$B_{10}H_{14}$、CH_3NH_3Cl を用い、高圧下で試料が合成された。①原料を 300~400℃の温度域で一度に反応させる方法と②始めに $LiBH_4$ と $B_{10}H_{14}$ から $Li_2B_{12}H_{12}$ を作製し、その後 200℃で CH_3NH_3Cl と反応させる方法が試行された。圧力と時間はそれぞれ 2 GPa、6 時間に統一された。試料は X 線回折法(XRD)、ラマン分光法、示差走査熱量分析(DSC)、交流インピーダンス法、核磁気共鳴分光法(NMR)によって評価された。

３．結果および考察

図 1 に $CH_3NH_3^+$添加 $Li_2B_{12}H_{12}$ のラマンスペクトルを示す。CH_3NH_3Cl の 2960 cm^{-1} 付近のピークは $CH_3NH_3^+$の振動に由来する。このピークは方法①で作製された試料で確認されなかった。方法①では 400℃の比較的高温で熱処理を行ったことで $CH_3NH_3^+$が分解したことが考えられる。方法②で作製された試料では $CH_3NH_3^+$ 由来のピークが観測された。ピーク位置が 10 cm^{-1} ほど高波数側にシフトしており、N-H 間、C-H 間の振動数が増加したことを意味している。これは $CH_3NH_3^+$が圧縮された環境にいることを示唆しており $Li_2B_{12}H_{12}$ の中に固溶していると考えられた。また XRD 測定において格子定数が 9.563 Å から 9.570 Å への格子膨張も確認された。図 2 に相変態温度付近の DSC 曲線を示す。$CH_3NH_3^+$ 添加試料は無添加試料と比べて相変態温度が 10℃低下した。また高温 XRD 測定で観測された相変態温度は DSC 測定の結果と一致した。相変態の低温化は $CH_3NH_3^+$添加に伴う格子の膨張が影響していると考えられる。一方で電気伝導度が 2~3 桁低下した。NMR 測定からも Li^+の運動性が低いことが確認され、$CH_3NH_3^+$添加がリチウム伝導を阻害することが示唆された。

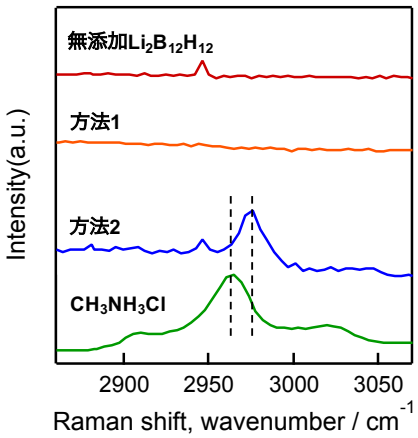


図1　$CH_3NH_3^+$添加$Li_2B_{12}H_{12}$のラマンスペクトル

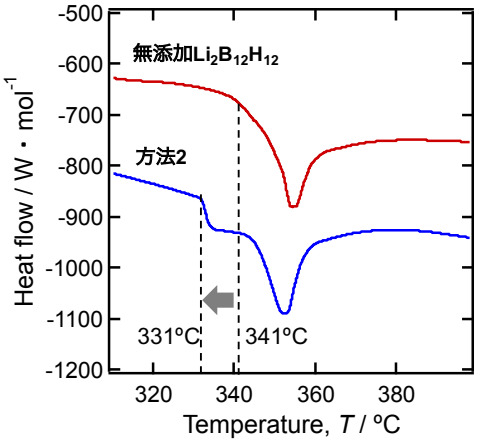


図2　$CH_3NH_3^+$添加$Li_2B_{12}H_{12}$のDSC曲線

(1) N. Verdal *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **212** (2014) 81–91.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E06 高変形能を有する Li_2FeCl_4 の メカノケミカル合成とリチウムイオン伝導性評価

（名工大[1]，京大 ESICB[2]，産業技術総合研究所[3]）
○谷端直人[1,2]・加藤雅士[1]・瀧本秀太[1]・中野高毅[1]・武田はやみ[1,2]・中山将伸[1,2]・鷲見 裕史[3]

Mechanochemical synesis and Li ion conductivity of highly-deformable Li_2FeCl_4 / (Nagoya Institute of Technology [1], Unit of Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries (ESICB), Kyoto University [2], AIST [3]) N. Tanibata[1,2], M. Kato[1], K. Nakano[1], H. Takeda[1,2], M. Nakayama[1-2], H. Sumi[3] / Materials having high ionic conductivity and powder formability are desired for the realization of bulk-type all-solid-state Li ion batteries. A mechanochemical synthesized Li_2FeCl_4 has the high-temperature crystal phase (cubic system), not the room-temperature crystal phase (orthorhombic system). The compressed pellet possesses negligible grain-boundary resistance (3%). The conductivity of the compressed powder is good agreement with the values extrapolated from high-temperature range to room-temperature in the previous report and showed about 40 times higher Li^+ ion conductivity at room temperature ($2.0x10^{-5}$ S cm^{-1}).
E-mail: tanibata.naoto@nitech.ac.jp

【緒言】

バルク型全固体リチウムイオン電池は、高安全性と高エネルギー密度を実現する次世代型電池として期待されている。しかし、固体粒子同士の接合が課題になる。電池材料に多く用いられるセラミック材料において、粒子の接合には一般的に高温焼結が用いられる。しかし、用いる電極や固体電解質材料の変質を伴う可能性がある。本研究では、高イオン伝導性に加えて、高い変形能を有する電極材料の候補として Li_2FeCl_4 に注目した。Li_2FeCl_4 は既に固相反応で合成されており、室温で直方晶系である[1]。その試料は比較的低い室温導電率 (5×10^{-7} S cm^{-1}) と高い活性化エネルギー (73 kJ mol^{-1}) を示す。一方、約 126ºC 以上の温度において立方晶系が存在し、イオン伝導の活性化エネルギーが 39 kJ mol^{-1} 程度まで低下する。このイオン伝導相を合成することができれば、二桁程高い室温導電率 (2×10^{-5} S cm^{-1}、導電率拡散係数: 2×10^{-10} cm^2 s^{-1}) を示すと考えられる。一方、資源的に豊富な Fe 元素がレドックス中心の電極材料として機能することも期待される。また、塩素元素は酸素元素に比べて、高い分極率と弱いクーロン相互作用を有するため、Li_2FeCl_4 は従来の酸化物電極に比べて高い変形能も期待できる。

【実験項】

化学量論比で混合した LiCl と $FeCl_2$ 粉末に対しメカニカルミリングを 10 時間行い、得られた粉末を 260ºC で熱処理することで試料を作製した。相の同定は X 線回折測定により行った。試料粉末を SUS (Li イオンブロッキング電極) で挟み、圧力 382 MPa で一軸プレスすることによって圧粉体を得た。SEM 観察をその圧粉体の表面に対し行った。また、交流インピーダンス測定と緩和時間分布 (DRT) 解析[2]により Li イオン伝導性を評価した。一方、立方晶および直方晶 Li_2FeCl_4 の構造に対して、古典力場により Li イオンポテンシャルマップ[3]を計算した。

【結果と考察】

作製した試料の X 線回折測定から、空間群 *Fd-3m* の立方晶 Li_2FeCl_4 が単相で得られていることがわかった。その圧粉体の SEM 像は、常温での圧粉によって粒子同士がネックを形成していることを示していた。その圧粉体の 25ºC におけるナイキストプロット (Fig. 1 (a)) においては、高周波数側に歪んだ半円と、低周波数側に立ち上がりの直線が見られた。低周波数側の立ち上がりはイオンブロッキング電極特有の挙動であるため、高周波数側の半円は Li イオン伝導由来であると考えられる。その半円から算出される試料の Li イオン導電率 (2.0×10^{-5} S cm^{-1}) は、常温安定相の直方晶 Li_2FeCl_4 の導電率より 40 倍程高い値であった。また、そのナイキストプロットの DRT 解析結果 (Fig. 1 (b))、粒界抵抗の影響は 3%程度であり、作製した試料粉末は高い変形能を有することがわかった。一方、立方晶 Li_2FeCl_4 の Li イオンポテンシャルマップおいては、逆スピネル構造特有のイオン伝導経路[1]である 8*a* サイトと 16*c* サイトの間で Li^+イオンが安定に存在できることがわかる。一方、直方晶 Li_2FeCl_4 では、上述の Li^+イオン伝導経路中の四面体サイト (立方晶における 8a サイト) が不安定になり、同閾値ではポテンシャルマップがつながらないことがわかった。この結果から、室温における導電率向上の要因は、高温安定相である立方晶が凍結されることによって、伝導経路上で Li イオンが非局在化したためであると考えられる[4]。

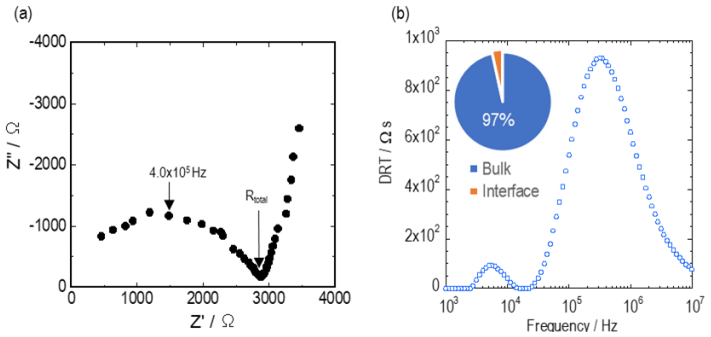


Fig. 1. (a) Impedance plots of the green compacts of LFC at 25ºC. The conductivity was calculated from the R_{total} value in the figure. (b) DRT spectra were calculated for the impedance plots. The pie charts in the insets represent the contributions of the resistances of the bulk and grain boundaries to the total resistance.

【参考文献】

1 R. Kanno, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 1988, **72**, 363–375.
2 H. Sumi, *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2020, **339**, 135913.
3 M. Nakayama, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, **55**, 01AH05.
4 N. Tanibata, *et al.*, *Adv. Energy Sustain. Res.*, 2020, **1**, 2000025.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション3（一般講演3）

座長:木村 勇太(東北大学)

2021年9月8日(水) 15:15 ～ 16:15 E会場(S5) (E315)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会Zoomはこちら

[1E07] 低温焼結による $Li_{1.5}Ge_{0.5}Al_{1.5}(PO_4)_3$の構造とイオン伝導性

○山﨑 僚也[1]、山田 博俊[1]、向原 彪亮[2]、森本 直樹[2]、小﨑 友博[2]、矢野 誠一[2] （1. 長崎大学、2. 堺化学工業株式会社）

15:15 ～ 15:30

[1E08] イオン液体類縁体を構成要素とするマグネシウムイオン伝導性分子結晶の開発

○守谷 誠[1]、盛 佐和子[1]、大洞 貴仁[1]、生木 泉佳[1] （1. 静岡大学）

15:30 ～ 15:45

[1E09] 欠陥スピネル型 $Mg_{1-x}Zn_XMnO_3$の合成と正極特性および結晶構造の検討

○小野里 要[1]、北村 尚斗[1]、石橋 千晶[1]、石田 直哉[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

15:45 ～ 16:00

[1E10] Visualisation and Tracer Lithium Diffusion Measurement on LATP and LATP – LLTO Composite by Means of Neutron Radiography

○SONG Fangzhou[1]、林田 洋寿[2]、甲斐 哲也[3]、篠原 武尚[3]、薮塚 武史[1]、八尾 健[4]、高井 茂臣[1] （1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科、2. 総合科学研究機構、3. 日本原子力研究開発機構、4. 京都大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1E07

低温焼結による $Li_{1.5}Ge_{0.5}Al_{1.5}(PO_4)_3$ の構造とイオン伝導性

○山﨑僚也[1]，山田博俊[1]，向原彪亮[2]，森本直樹[2]，小崎友博[2]，矢野誠一[2]（長崎大学[1]，堺化学工業[2]）

Structure and Ionic conductivity of $Li_{1.5}Ge_{0.5}Al_{1.5}(PO_4)_3$ sintered at low temperature

Ryoya Yamasaki,[1] Hirotoshi Yamada,[1] Hyosuke Mukohara,[2] Naoki Morimoto,[2] Tomohiro Kozaki,[2] Seiichi Yano[2]
(Nagasaki University,[1] Sakai Chemical Industry Co., Ltd.[2])

1. 目的

全固体電池は高い安全性や大型化への期待から次世代電池として研究が進められている。全固体電池は電極層内の粒子間の接合が困難であり、低抵抗化が課題である。焼結温度が高いと活物質と固体電解質間の界面で異相が形成されてしまい、焼結温度が低いと粒子間が点接触となり界面抵抗が増加してしまう。NASICON 型固体電解質 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP)はある条件で合成すると一度溶融して低温で粒子が接合され、緻密な界面を持つ複合体を形成する。しかし、LATP は耐還元性に劣り低電位の負極を適用できないことから、同じ NASICON 型構造で耐還元性に優れた $Li_{1.5}Ge_{0.5}Al_{1.5}(PO_4)_3$ (LAGP)に着目した。本研究では、LAGP において易焼結性を示す条件を見い出し、耐還元性、高イオン伝導性を兼ね備えた易焼結性の固体電解質を開発することを目的とする。

2. 実験

LAGP の原料として $LiNO_3$、$Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$、GeO_2、$(NH_4)_2HPO_4$ を用い、湿式法によって合成した[1]。モル比が Li:Al:Ge:P=1.5:0.5:1.5:3.0 となるようにそれぞれ秤量し、LAGP 前駆溶液を調製した。また、前駆溶液に添加剤としてクエン酸 1 水和物(CA)とグルコース(GL)を加えた。CA および GL の金属イオン($M=Li^{+}+Al^{3+}+Ge^{4+}$)に対する比(CA/M、GL/M)を 0~4 となるように調製した。この前駆溶液を加熱乾燥して前駆体とした。400℃で焼成した粉末を一軸加圧と CIP によってペレット状に成型し、590℃~650℃で焼結した。構造および物性は XRD 測定、TG-DTA 測定、EIS 測定、FE-SEM により評価した。

3. 結果

添加剤を加えずに合成した LAGP では、前駆体を作製した段階で GeO_2 が析出した。これは、GeO_2 の溶解度が低いためである。CA と GL を添加して LAGP を合成したところ、GeO_2 の析出を抑制することができた。しかし、添加剤を加えずに合成した LAGP よりも結晶化の進行が遅れ、不純物も析出した(Fig.1)。これは、添加剤として使用した CA と GL が前駆体粒子内部で炭化し、結晶化の進行を阻害したためと考えられる。CA/M=1 で合成し、650℃で焼結した試料では、結晶化が進行し、不純物も抑えられた。この試料の 25℃におけるイオン導電率は 1.07×10^{-5} S cm^{-1} であり、低温焼結で得られた LAGP としては比較的高い数値を示した。

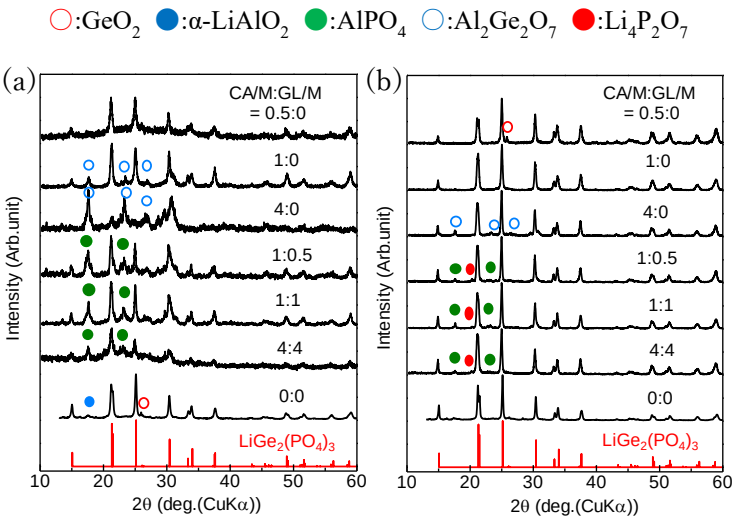


Fig.1. XRD patterns of LAGP pellets sintered at (a) 590℃ and (b) 650℃.

[参考文献]

[1] Z. Sun, L. Liu, Y. Lu, G. Shi, J. Li, L. Ma, J. Zhao, H. An, *J. Eur. Ceram. Soc.* **39** (2019) 402-408.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E08

イオン液体類縁体を構成要素とするマグネシウムイオン伝導性分子結晶の開発

○守谷誠[1]，盛佐和子[1]，大洞貴仁[1]、生木泉圭[1]（静岡大[1]）

Mg-Ion Conductive Molecular Crystals Composed of Ionic Liquid Analogue
Makoto Moriya,[1] Sawako Mori,[1] Takahito Obora[1] and Mizuka Namaki[1] (Shizuoka Univ.,[1])

１．目的

固体電解質の新たな候補として，有機物由来の適度な柔軟性と結晶性に由来するイオン伝導パスを併せ持つ分子結晶電解質は大きな可能性を有している[1,2]．近年，我々は分子結晶の構成要素として $Mg(TFSA)_2$ とシクロペンチルメチルエーテルを用いることにより，室温でマグネシウムイオン伝導性を示す分子結晶電解質が得られることを見出した[3]．一方で，このような分子結晶は可燃性の有機分子を構成要素として含むことから，無機固体電解質のような高い安全性を実現することは難しいと考えられる．本研究では安全性の高い分子結晶電解質の開発に向け，構成要素として不揮発性，難燃性といった特徴を持つイオン液体類縁体を用いた分子結晶電解質の開発を試みた．

２．実験

分子結晶電解質の構成要素となるイオン液体類縁体として，室温下では有機イオン結晶として振る舞う $[N(CH_3)_4][N(SO_2CF_3)_2]$ (N_{1111}TFSA), $[N(CH_3)_2(CH_2CH_3)_2][N(SO_2CF_3)_2]$ (N_{1122}TFSA)に注目した．N_{1111}TFSA または N_{1122}TFSA と $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2$ ($Mg(TFSA)_2$)をアルゴン雰囲気下においてモル比 1:1 で混合し，加熱条件下で融液とした．その後，得られた融液を室温で冷却することにより，目的生成物として $[N_{1111}][Mg(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}TFSA)_3]$ (**1**), $[N_{1122}][Mg(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}TFSA)(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}TFSA)_2]$ (**2**)を無色透明の単結晶として得た．得られた単結晶を用いて，示査走査型熱量測定(DSC)，粉末 X 線回折測定，単結晶 X 線構造解析，電気化学測定を行った．

３．結果および考察

単結晶 X 線構造解析の結果から，分子結晶 **1**, **2** は結晶格子中に Mg イオンと TFSA アニオンからなる一次元鎖構造を有していることが明らかになった(Fig. 1)．また、アンモニウムイオンは TFSA アニオンや Mg イオンと相互作用することなく，一次元鎖構造の間隙に存在することも確認された．

分子結晶 **2** について交流インピーダンス法による伝導度測定を行ったところ，30-80 °C の温度範囲でイオン伝導性が確認された．伝導度の値は，40 °C で 2.5×10^{-6} S cm^{-1} であり，80 °C では 4.2×10^{-4} S cm^{-1} に達した．なお、イオン伝導の活性化エネルギーは 117 kJ mol^{-1} と算出された．金属 Mg をグローブボックス中で切削して得た Mg 粉末を電極とした直流分極測定を行った．ここで得られた初期電流値と定常電流値の比から予備的な Mg イオン輸率(t_{Mg2+})を評価したところ，$t_{Mg2+} = 0.46$ と算出された．なお，ステンレス電極を用いて同様の測定を行った際には，電流値を確認することができなかった．これらの結果から，**2** における電子伝導性は極めて小さく，Mg イオン伝導が実際に進行していることが示された．

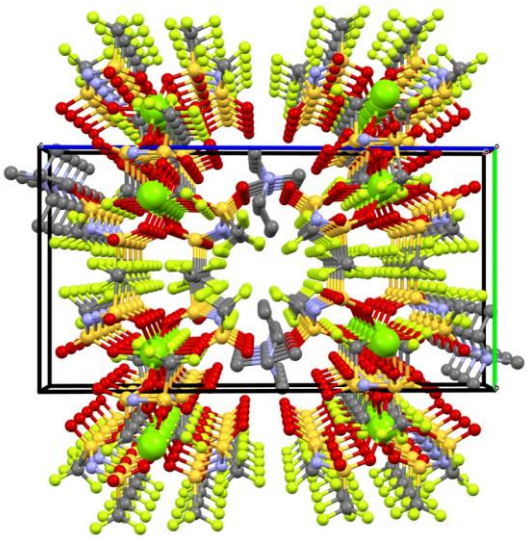


Fig. 1. Packing view of **2** along the *a*-axis. (Mg: green, C: grey, N: pale blue, O: red, F: pale green, S: dark yellow, H atoms are omitted for clarity).

(1) M. Moriya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **18**, 634-643 (2017).
(2) K. Tanaka, Y. Tago, M. Kondo, Y. Watanabe, K. Nishio, T. Hitosugi, M. Moriya, *Nano Lett.*, **20**, 8200-8204 (2020).
(3) T. Ota, S. Uchiyama, K. Tsukada, M. Moriya, *Front. Energy Res.*, **9**, 640777 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E09

欠陥スピネル型 $Mg_{1-x}Zn_xMnO_3$ の合成と正極特性および結晶構造の検討

○小野里　要，北村　尚斗，石橋　千晶，石田　直哉，井手本　康（東京理科大学）

Synthesis of defective spinel-type $Mg_{1-x}Zn_xMnO_3$ and investigation of cathode properties and crystal structures

Kaname Onozato, Naoto Kitamura, Chiaki Ishibashi, Naoya Ishida, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

マグネシウム二次電池はリチウムイオン電池に比べて安全性に優れており、安価かつ高体積エネルギー密度の実現が期待できるため、次世代二次電池として精力的に研究されている。しかし正極中での Mg イオンの拡散速度が遅いことや Mg イオンの挿入脱離が困難などの問題点が残されている。このような背景から新規材料の探索が進められており、近年ではスピネル型構造や層状構造を中心に材料創製が行われてきた。また、欠陥スピネル型構造を有する $MMnO_3$ (M=Zn, Mn)も Mg イオンの挿入脱離が可能であることが報告されており[1,2]、有望な正極材料として考えられている。しかし、その結晶構造と正極特性の関係には依然不明な点が残されており、系統的な研究が期待されている。このような背景から、本研究では $ZnMnO_3$ と $MgMnO_3$ に着目し、正極特性の評価と量子ビームを用いた結晶構造解析を行った。

２．実験

試料はゾルゲル法によって合成した。各金属酢酸水和物をエタノールに溶解させ、各溶液を混合したものにシュウ酸を加え、100℃で撹拌し、前駆体を得た。この前駆体を酸素雰囲気、650℃で焼成し、目的物を得た。得られた試料について、粉末 X 線回折による相の同定、格子定数の算出、ICP-AES による金属組成比の決定を行い、放射光 X 線回折、中性子回折を用いた Rietveld 解析によって結晶構造を明らかにした。Mn の価数に関しては X 線吸収微細構造(XAFS)解析により評価した。また、電気化学測定については 3 極式セルを用いて電解液を 1.0 mol/Mg(TFSA)$_2$/triglyme、負極を AZ31 とし、カットオフ電位 1.5～3.0 V vs Mg/Mg^{2+}(-1.1～0.4V vs Ag/Ag^+)の条件で 90℃にて放充電試験を行い、電極特性について検討した。

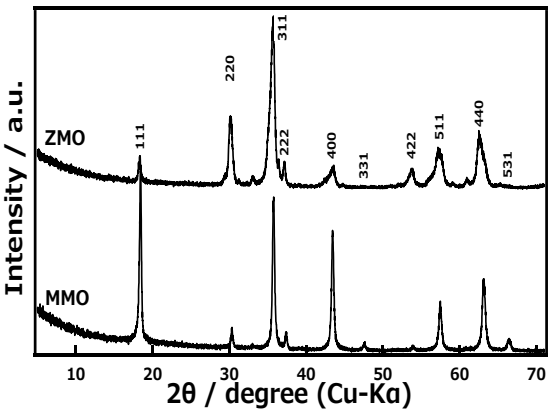
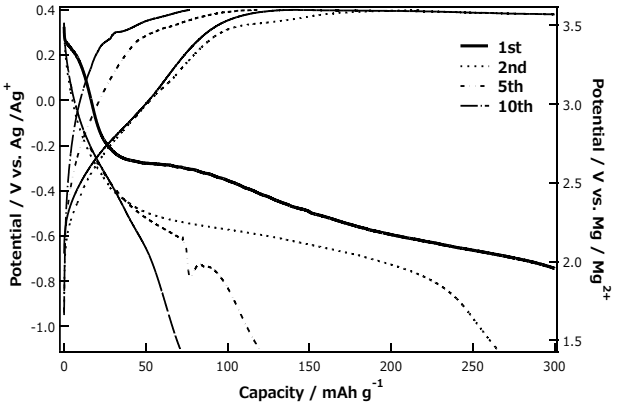


Fig. 1 MMO, ZMO の X 線回折パターン

３．結果および考察

各試料について粉末 X 線回折測定を行った結果、主要なピークは立方晶スピネル型構造(*Fd*-3*m*)に帰属された(Fig.1)。また、$ZnMnO_3$ の格子定数は、$MgMnO_3$ に比べて大きくなった。これは Mg^{2+} と Zn^{2+} のイオン半径の差によると考えられる。さらに、放射光 X 線回折測定のデータを用いて Rietveld 解析を行った結果、スピネル型構造において金属欠損を考慮することにより、比較的良好なフィッティングを示した。また、それぞれの試料に対して放充電試験を行った。Fig. 2 には MMO の放充電曲線を示す。サイクル特性は悪いものの既報[2]に比べて大きな放電容量が得られた。



Fig,2 MMO の放充電測定結果

謝辞　本研究は、JST ALCA-SPRING (JPMJAL1301)の援助で実施されたものであり、関係者各位に深く感謝を申し上げます。

参考文献

1) K. Shimokawa, T. Atsumi, N. L. Okamoto, T. Kawaguchi, S. Imashuku, K. Wagatsuma, M. Nakayama, K. Kanamura, T. Ichitsubo, *Adv. Mater.*, **33**, 2007539 (2021).
2) P. Saha et al., *ECS Meeting Abstracts*, **MA2012-02**, 353 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E10

Visualisation and Tracer Lithium Diffusion Measurement on LATP and LATP – LLTO Composite by Means of Neutron Radiography

SONG Fangzhou,[1] Hirotoshi HAYASHIDA,[2] Tetsuya KAI,[3] Takenao SHINOHARA,[3] Takeshi YABUTSUKA,[1] Takeshi YAO,[4] Shigeomi TAKAI[1] (Grad. School of Energy Sci., Kyoto Univ.,[1] CROSS,[2] JAEA,[3] Kyoto Univ.[4])

1. Introduction

As the concept of solid-state electrolyte drawing ever-greater research attention in the past decade, characterisation of the ionic migration behaviour in the material have become an important topic in order to investigate the ionic diffusion mechanisms. In our previous work, an increase by 3-folds in the room-temperature conductivity has been achieved in NASICON-type LATP ($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$) through dispersion of $LaPO_4$ particles within the LATP matrix.[1] This type of composite electrolyte is fabricated by co-sintering LATP precursor with a small amount of LLTO powders ($Li_{0.348}La_{0.55}TiO_3$) which provides lanthanum to form $LaPO_4$ particles during sintering. The conductivity enhancement might be due to the formation of space charge layer at the LATP matrix / $LaPO_4$ particle hetero interface, which offers high local mobility for lithium ions. To further understand how the dispersion of $LaPO_4$ particles affects diffusion coefficient of lithium ions, neutron radiography (NR) experiments has been employed in this work to compare the diffusion coefficient of lithium ions in LATP – LLTO composite and pristine LATP.[2]

2. Experimental

Synthesis of LATP-LLTO composite electrolyte:

To obtain LLTO, $^7Li_2CO_3$, La_2O_3 and TiO_2 were mixed and calcinated at 800 ℃ for 10 h, iso-pressed and sintered at 1300 ℃ for 10 h. The LLTO pellets were milled into powder. Starting materials of LATP, $^7Li_2CO_3$, γ-Al_2O_3, $NH_4H_2PO_4$ and TiO_2, were mixed and calcinated at 700 ℃ for 2 h. The product powder was mixed with LLTO powder by 96:4 in weight, and iso-pressed into blocks and sintered at 1000 ℃ for 10 hr to form composite electrolyte.

Neutron radiography (NRG):

The NR experiment was carried out at port BL-22 of MLF at JAPAC. The sample blocks were applied with $^6LiNO_3$ paste at one side, then annealed at elevated temperatures for different durations, after which the samples were subjected to direct neutron beam at room temperature. The transmitted neutron beam was converted into light by a thin ^6LiF/ZnS scintillator and captured by a cooled CCD camera.

3. Results and Discussions

Fig. 1 (a) shows typical normalised NR images of composite and pristine LATP samples after ^6Li diffusion experiment at 300 ℃, and the corresponding transmitted neutron intensity profiles are also shown in (b). These intensity profiles can be converted to concentration profiles (c, d) of ^6Li, which can be used to calculate the tracer diffusion coefficients at each temperature. The calculated tracer diffusion coefficients D_T from 300 to 500 ℃ are shown in Fig. 1 (e). As shown in the results, tracer diffusion coefficient of lithium ion in LATP – LLTO composite is higher than that of the pristine LATP, which suggests a faster lithium-ion diffusion in the composite sample.

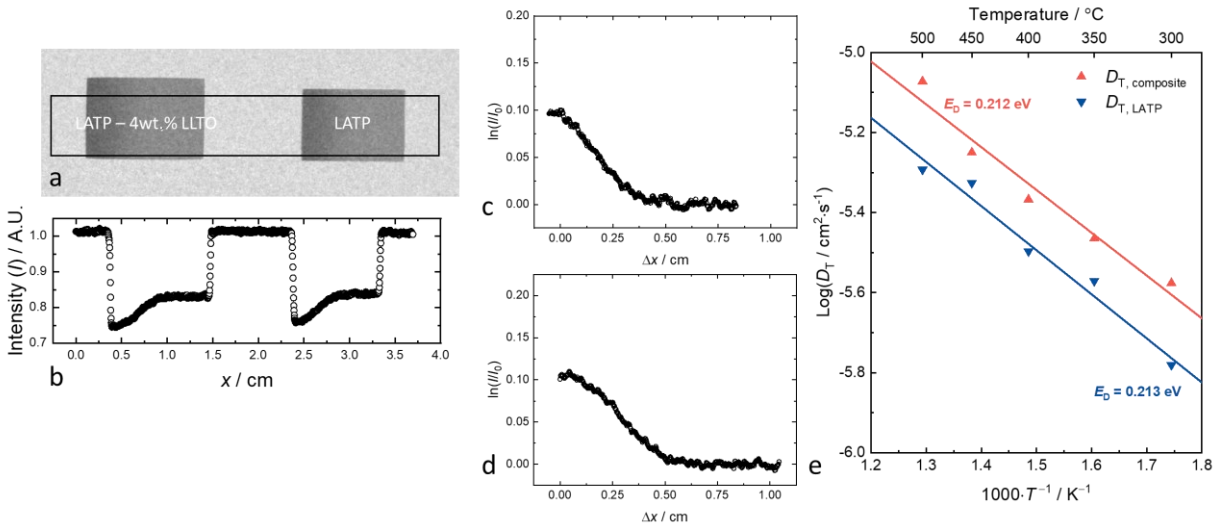


Figure 1 (a) Normalised NR images of samples after diffusion at 300 ℃ for 150 min, and (b) corresponding intensity profiles of transmitted neutron. (c,d) Concentration profiles of 6 lithium converted from intensity profiles. (d) Obtained tracer diffusion coefficients.

(1) H. Onishi, S. Takai, T. Yabutsuka, and T. Yao, *Electrochemistry*, **84**, 967 (2016).
(2) 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

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション4（一般講演4）

座長:谷端 直人(名古屋工業大学)

2021年9月8日(水) 16:15 ～ 17:15 E会場(S5) (E315)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会Zoomはこちら

[1E12] 新規フッ化物イオン伝導体 La-Sr-F-Sの合成と導電メカニズム解析

○橘 慎太朗[1]、井手 一人[2]、山崎 久嗣[2]、當寺ヶ盛 健志[2]、三木 秀教[2]、齊藤 高志[3]、神山 崇[3]、折笠 有基[1]
（1. 立命館大学、2. トヨタ自動車、3. 高エネルギー加速器研究機構）

16:30 ～ 16:45

[1E13] ペロブスカイト型酸フッ化物を母材とした新規フッ化物イオン伝導体の開発

○眞田 喬徳[1]、本橋 宏大[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、内本 喜晴[2]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学、2. 京都大学）

16:45 ～ 17:00

[1E14] 固体電解質セルによるペロブスカイト関連構造酸化物の異種アニオン欠陥能動制御

○勝又 琢也[1]、木幡 壮真[1]、木村 勇太[1]、雨澤 浩史[1]、中村 崇司[1,2] （1. 東北大学、2. JSTさきがけ）

17:00 ～ 17:15

©公益社団法人 電気化学会

1E12

新規フッ化物イオン伝導体 La-Sr-F-S の合成と導電メカニズム解析

○橘慎太朗[1]，井手一人[2]，山崎久嗣[2]，當寺ヶ盛健志[2]，三木秀教[2]，齊藤高志[3]，神山崇[3]，折笠有基[1]
（立命館大[1]，トヨタ自動車[2]，高エネルギー加速器研究機構[3]）

Synthesis and Conduction Mechanism Analysis of La-Sr-F-S Fluoride Ion Conductor
Shintaro Tachibana,[1] Kazuto Ide,[2] Hisatsugu Yamasaki,[2] Takeshi Tojigamori,[2] Hidenori Miki,[2]
Takashi Saito,[3] Takashi Kamiyama,[3] and Yuki Orikasa[1]
(Ritsumeikan Univ.,[1] Toyota Motor Corp.,[2] High Energy Accelerator Research Organization(KEK).[3]

1．目的

フッ化物イオン伝導体を用いた全固体二次電池は革新型蓄電池の候補である[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両立した固体電解質が無いことである。既報のフッ化物イオン伝導体の多くは、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]、材料探索の領域を拡張する必要がある。我々は、フッ化硫化物群に着目し、Yb-F-S の合成および導電特性評価を行った。しかしながら、Yb の混合価数による電子伝導性が確認され、固体電解質としての適用は不可であった[3]。そこで、Yb-F-S の Yb サイトを元素置換した La-Sr-F-S を合成し、フッ化物イオン伝導体を見出すことに成功した[4]。一方で、La-Sr-F-S 化合物におけるフッ化物イオン伝導機構は明らかにできていない。そこで、本研究では、粉末 X 線回折(XRD)、中性子回折(ND)および ^{19}F MAS NMR 測定を用いて、平均構造および局所構造の観点から La-Sr-F-S の導電機構を明らかにした。

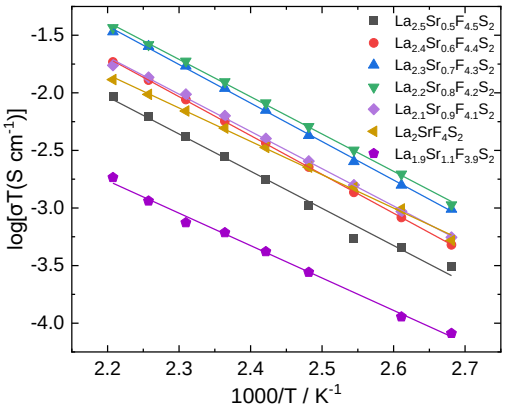


Fig. 1 Arrhenius plots of the synthesized $La_{2+x}Sr_{1-x}F_{4+x}S_2$(-0.1 ≦ x ≦ 0.5)

2．実験

Ar 雰囲気下にて La、LaF_3、SrF_2、S 粉末を乳鉢混合し、ペレットに成型した。石英管を用いて真空封入し、1000℃、48 時間の焼成を行った。試料の結晶相は XRD を用いて同定し、リートベルト解析を行った。また、交流インピーダンス法および CV 法による導電率および電位窓評価を行った。$La_2SrF_4S_2$ と $La_{2.2}Sr_{0.8}F_{4.2}S_2$ について、ND と ^{19}F MAS NMR を測定し、原料仕込み比制御による導電性変化を考察した。

3．結果および考察

Fig. 1 に、交流インピーダンス法から算出された導電率の Arrhenius plot を示す。La-Sr-F-S 化合物間において最大 1 桁以上の導電率の差異が確認された。この原因は Arrhenius plot の形状比較から、前指数項の増大であると推測される。Fig. 2 に、合成した La-Sr-F-S の ^{19}F MAS NMR スペクトルを示す。XRD および ND の結晶構造解析結果は、フッ化物イオンサイトが 1 つであるのに対し、局所構造解析結果は 4 つのサイトがあることを示している。また、キャリア濃度の高い $La_{2.2}Sr_{0.8}F_{4.2}S_2$ が、$La_2SrF_4S_2$ と比較して、偏在したフッ化物イオン分布であり、導電率向上の支配因子と推測される。

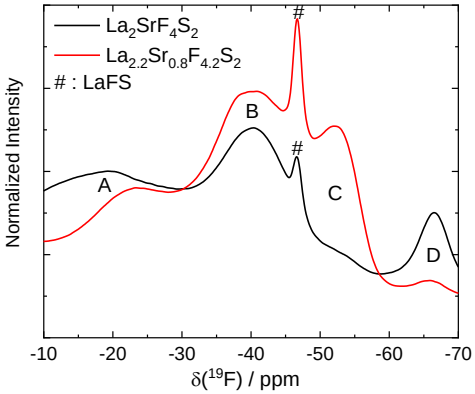


Fig. 2 ^{19}F MAS NMR spectra of the synthesized La-Sr-F-S compounds

Reference
(1) M. A. Reddy, M. Fichtner, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17059-17062(2011).
(2) K. Motohashi, T. Nakamura, Y. Kimura, Y. Uchimoto, K. Amezawa, *Solid State Ionics.*, **338**, 113-120(2019).
(3) S. Tachibana, K. Ide, T. Tojigamori, Y. Yamamoto, H. Miki, H. Yamasaki, Y. Kotani, Y. Orikasa, *Chem. Lett.*, **50(1)**, 120-123(2021).
(4)橘慎太朗，井手一人，山崎久嗣，當寺ヶ盛健志，三木秀教，齊藤高志，神山崇，折笠有基, 3H20，電気化学会第 88 回大会, 2021 年 3 月 24 日

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E13

ペロブスカイト型酸フッ化物を母材とした新規フッ化物イオン伝導体の開発

○眞田喬徳[1]，本橋宏大[1]，木村勇太[1]，中村崇司[1]，内本喜晴[2]，雨澤浩史[1]（東北大[1]，京都大[2]）

Development of fluoride ion conductors based on perovskite oxyfluorides
Takanori Sanada,[1] Kota Motohashi,[1] Yuta Kimura,[1] Takashi Nakamura,[1] Yoshiharu Uchimoto,[2] and Koji Amezawa[1]
(Tohoku Univ.,[1] Kyoto Univ.[2])

1．目的

現行のリチウムイオン二次電池に代わる高エネルギー密度畜電池として，全固体フッ化物イオン二次電池(ASS-FIB)が注目されている(1)．ASS-FIB は高エネルギー密度を実現するだけでなく，電解質が固体かつ不燃性であるため，安全な二次電池となることが期待される．しかし，ASS-FIB の実用化には，室温で十分に高い導電率を示すフッ化物イオン伝導体が必要となる．我々は，これまで研究されてきた単純フッ化物に代わる新たな化合物群として，酸フッ化物に着目した．酸フッ化物のフッ化物イオン伝導体では，近年，LaOF がアニオン空孔を導入することで，比較的高い導電率を示すことが報告されている(2)．これは，酸フッ化物が新たなフッ化物イオン伝導体の材料群となりうることを示している．さらに複合アニオン化合物では，複数種のアニオンに対して欠陥を導入できるため，従来にない材料設計が可能となる．そこで本研究では，酸フッ化物を母材とした新規フッ化物イオン伝導体の創出を目指す．層状ペロブスカイト酸水素化物の Ba_2ScHO_3(3)を参考とし，ペロブスカイト酸フッ化物の $BaScO_2F$(4)を評価材料として選択した．さらにこの材料に欠陥制御を施し，フッ化物イオン伝導性の向上を検討した．

2．実験

$Ba_{1-x}K_xScO_2F_{1-x}$ は，固相法で合成した．Sc_2O_3，$BaCO_3$，BaF_2，KF を，適切なモル比で混合し，1100ºC で 80 時間焼成することにより，目的の粉末を得た．得られた粉末を，200 MPa の静水圧プレスにより成型し，1100ºC，24 時間焼結することでペレットを作製した．ペレット両端に Au 電極を設置し，Ar 雰囲気下で 2 端子交流インピーダンス法を行い，導電率を評価した．

3．結果および考察

合成した試料の XRD 回折パターンを Fig. 1 に示す．原料粉に帰属される小さな不純物ピークが見られたものの，試料はすべて，ペロブスカイト相が主相であった．Fig. 2 に，$Ba_{1-x}K_xScO_2F_{1-x}$ 焼結体の導電率の温度依存性を示す．K 置換によるフッ化物イオン空孔導入を意図した試料では，定比の $BaScO_2F$ より 2 桁以上も導電率が向上した．この結果から，欠陥制御によって導電率が向上することが示された．中でも，$Ba_{0.7}K_{0.3}ScO_2F_{0.7}$ が最も高い導電率を示し，その値は 200ºC で約 4.0×10^{-5} S· cm^{-1} であった．これは，他の酸フッ化物や酸水素化物を母材とするイオン伝導体と比較しても高い値であった．ブロッキングセルを用いたキャリア同定の結果，メインキャリアはフッ化物イオンであることを確認した．発表では，さらなる異なる欠陥種・量の導入を意図した試料 $Ba_{1-x-y-z}K_{x+y+z}ScO_{2-y/2-z}F_{1-x+z}$ の導電率に加え，欠陥濃度の最適化等の詳細な結果についても報告する．

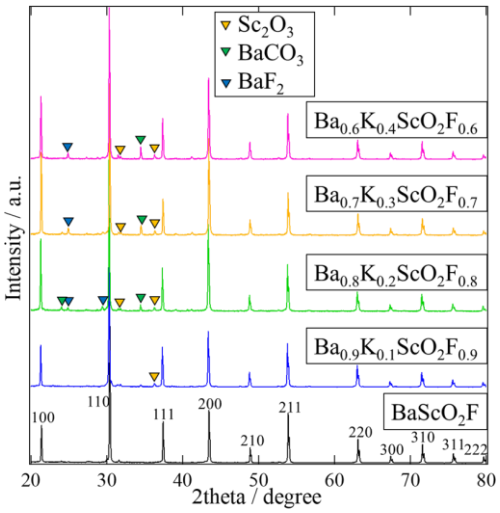


Fig. 1. $Ba_{2-x}K_xScO_2F_{1-x}$ の XRD パターン．

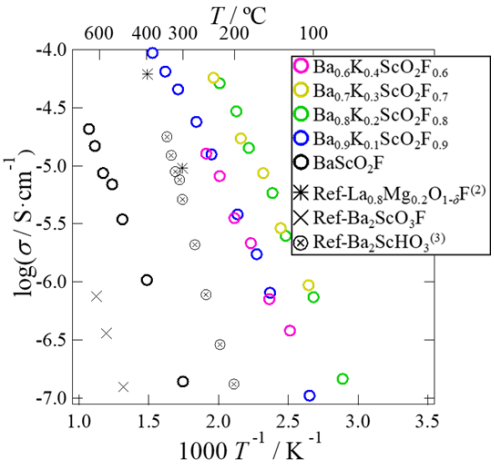


Fig. 2. $Ba_{1-x}K_xScO_2F_{1-x}$ の導電率の温度依存性．

(1) M. Anji Reddy, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011), 17059-17062.
(2) M. Momai, *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **128** (2020), 863-865.
(3) F. Takeiri, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **58** (2019), 4431-4436.
(4) R. L. Needs, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **139** (1998), 422-423.

謝辞：本研究の一部は，JST 未来社会創造事業（JPMJMI18E2）の助成により実施された．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E14

固体電解質セルによるペロブスカイト関連構造酸化物の異種アニオン欠陥能動制御

○勝又琢也[1]，木幡壮真[1]，木村勇太[1]，雨澤浩史[1]，中村崇司[1,2]（東北大学[1]，JST さきがけ[2]）

Flexible control of anion defects in perovskite oxides by solid electrolyte reactor
Takuya Katsumata,[1] Soma Kobata,[1] Yuta Kimura,[1] Koji Amezawa[1] and Takashi Nakamura[1,2]
(Tohoku Univ.,[1] PRESTO, JST[2])

1．目的

異種アニオンを添加した材料では、従来の材料設計の主流であるカチオン添加では成し得ない新たな機能の発現が期待されている[1]。我々は酸化物中のアニオン欠陥の自在制御を目指し、固体電解質リアクターの開発に取り組んでいる。この固体電解質リアクターはアニオンをドープするターゲット試料、対象アニオンが伝導する固体電解質、アニオンの供給源となる可逆電極から構成される(Fig. 1)。フッ素ドープを例にとると、フッ素化の駆動力(ターゲット試料/固体電解質界面のフッ素化学ポテンシャル$\mu_{F,WE}$)はネルンストの式より(1)式で表すことができる。

$$\mu_{F,WE} = \mu_{F,CE} + F\eta \quad (1)$$

ここで、$\mu_{F,CE}$, F, ηはそれぞれフッ素供給源のフッ素化学ポテンシャル、ファラデー定数、ターゲット試料にかかる過電圧である。つまり本技術では外部電圧の印可によりフッ素ドープの駆動力を能動的に制御することが可能であり、フッ素分圧数万気圧に相当する極限的な反応条件を固体電解質上に実現できることを意味している。さらに式(2)に示す通り、フッ素ドープ量 $M_{F,doped}$ はセルに流した電気量 Q によって自在に制御することが可能である。

$$M_{F,doped} = Q/F \quad (2)$$

本研究では、上記手法のコンセプトの実証として、フッ化物イオン伝導体を用いたペロブスカイト酸化物 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$(LSC55)へのフッ素ドープを検討した。

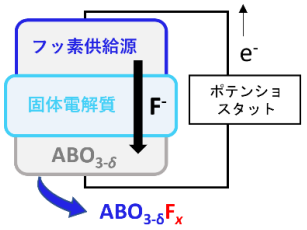


Figure 1. フッ化物イオン伝導体で構成したフッ素ドープ用リアクターの模式図。

2．実験

LSC55 はペッチーニ法により合成した。LSC55、メカニカルミリングした BaF_2、PbF_2 と Pb のコンポジットをプレスして圧粉セルを作製した。250℃でポテンショスタットを用いてセルに一定電流を流し、LSC55 にフッ素をドープした。$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}F_{0.1}$、$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}F_{0.2}$ の組成を狙って二つの試料を準備し、XRD による結晶構造評価および EPMA による組成分析を行った。

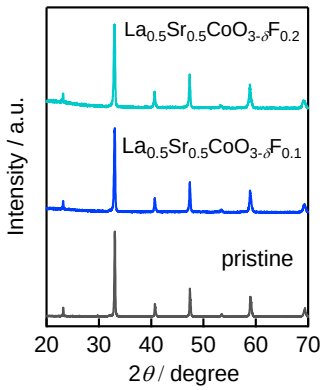


Figure 2. pristine、$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}F_x$($x$=0.1、0.2) の XRD パターン。

3．結果および考察

$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3F_x$ の XRD パターンではペロブスカイト構造由来のピークが見られ、不純物は確認できなかった(Fig. 2)。$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}F_{0.1}$、$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}F_{0.2}$ の組成を狙った各試料から、Table 1 に示す EPMA の結果の通り、1.1±0.7 at.% (誤差は標準偏差)、3.5±1 at.%のフッ素が検出された。一方、固体電解質セル中で 250℃の熱処理のみを行った試料からはフッ素は検出されなかった。この結果は、熱処理だけでは LSC55 にフッ素欠陥をドープすることはできないが、電圧を印加することで LSC55 への能動的なフッ素ドープができたことを示している。ただし、実際のフッ素濃度が狙い組成よりも低かったことから、リアクターに流したフッ化物イオンの一部が LSC55 相に導入されなかったことが推察される。以上の検討より、本手法のコンセプトが実証できたといえる。

Table 1. EPMA で測定した pristine、熱処理のみを行った LSC55 および $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}F_x$($x$=0.1、0.2)のフッ素濃度(誤差は標準偏差)。

試料	フッ素濃度 / at.%
pristine	0.0±0 (0)
LSC55 (250℃×30 h)	0.0±0 (0)
$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}F_{0.1}$	1.1±0.7 (2)
$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}F_{0.2}$	3.5±1 (4)

()内の数字は $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-x}F_x$ を仮定したときのフッ素濃度の理想値

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

謝辞　本研究はJST、さきがけ、JPMJPR20T6の支援を受けたものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

【固体化学の新しい指針を探る】

セッション5（一般講演5）

座長:松井 敏明(京都大学)

2021年9月9日(木) 09:00 〜 09:45 E会場(S5) (E315)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会Zoomはこちら

[2E01] 高分子固体電解質分子構造がイオン伝導に及ぼす影響

○大竹 祐衣[1]、横幕 裕司[1]、宮内 響[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大学大学院、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院）

09:00 〜 09:15

[2E02] 自己燃焼反応を用いた Ybを含む新規三元系窒化マンガンの合成と酸素還元反応触媒活性の評価

○堺 颯人[1]、三浦 章[1]、平井 慈人[2]、ロゼロナバロ ナタリーカロリーナ[1]、忠永 清治[1] （1. 北海道大学、2. 北見工業大学）

09:15 〜 09:30

[2E03] 酸化グラフェンナノシート積層膜の混合導電性とガス透過特性

○北村 頌太[1]、児玉 大芽[1]、尊田 航介[1]、ソハイル アハマド[1]、猪股 雄介[1]、木田 徹也[1] （1. 熊本大学）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 電気化学会

2E01

高分子固体電解質分子構造がイオン伝導に及ぼす影響

○大竹祐衣[1]，横幕裕司[1]，宮内響[1]，渡邉正義[2]，関志朗[1]（工学院大院工[1]，横国大先端科学高等研究院[2]）

Effects on Molecular Structure of Solid Polymer Electrolyte Ionic Conduction Phenomena
Yui Otake,[1] Yuji Yokomaku,[1] Hibiki Miyauchi,[1] Masayoshi Watanabe,[2] and Shiro Seki[1](Kogakuin Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

1．目的

現在、二次電池として広く実用化しているリチウムイオン電池は発火や液漏れの恐れがある。そこで、安全性向上の観点から、全固体電池が注目を集めている。全固体電池として実用化に近い無機固体電解質は比較的高いイオン伝導性を示すが、界面形成が困難な問題がある。高分子固体電解質は薄膜の形成ならびに電極との界面形成が比較的容易であるため、二次電池の大型化への有効性が期待される。しかし、無機固体電解質と比較してイオン伝導性が低く室温での使用に課題が残る。高分子固体電解質のイオン伝導性を向上させる手法として分岐側鎖の導入が知られている(1)。導入する分岐側鎖は主鎖よりも運動性が高いため、結果として高分子固体電解質のイオン伝導性は向上する。また、それぞれの緩和運動が異なる速度で起きるとすれば、主鎖の運動が凍結するガラス転移温度以下でもイオン伝導が発現する可能性がある。本研究では、高分子固体電解質の分子構造によるイオン伝導挙動への影響を調査するために、ラマン分光測定により高分子固体電解質の分子構造を解析した。

2．実験

電解質塩として LiTFSA、NaTFSA、$Mg_{0.5}$TFSA、$Ca_{0.5}$TFSA を、ポリエーテル系高分子として三官能マクロモノマーである P(EO/PO)=8/2 と分子量の異なる単官能モノマーである PEO(M_w=350) を自由末端鎖として [M]/[O]=0.1 となるように調製し、光重合開始剤として DMPA を添加した後、5 分間の UV 照射を行うことで固体電解質フィルムを作製した。電解質の主鎖 P(EO/PO)/側鎖 PEO の重量比、電解質塩種をそれぞれ変化させて系統的にサンプルを作製した。固体電解質のポリマー重量比を *x*P(EO/PO):(10-*x*)PEO(*x*=10, 6)と表記し、AC インピーダンス法によりイオン伝導性を、ラマン分光により固体電解質内の配位構造をそれぞれ評価した。

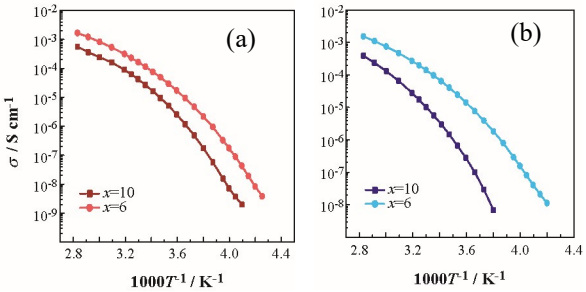


Fig.1 Temperature dependence of ionic conductivity of solid polymer electrolyte.

3．結果および考察

Fig.1(a)に電解質塩として LiTFSA を、(b)に NaTFSA を用いた固体電解質のイオン伝導度の温度依存性をアレニウスプロットの形で示す。カチオン種に関わらず、側鎖の導入によりイオン伝導度は上昇したが、側鎖の導入によるイオン伝導度の上昇率は Li カチオンと比較して Na カチオンが大きいことが確認された。イオン伝導度の上昇率の変化は、カチオンのイオン径の違いによるものであると考えられる。

また、Fig.2 に電解質塩種を変化させた高分子固体電解質のラマンスペクトルを示す。それぞれの固体電解質で、850~900cm^{-1} に C-O-C 結合に由来するピークが出現していることが確認された(2)。確認されたピークは Na<Li<Ca<Mg の順に高波数側にシフトしており、C-O-C 結合はカチオンとの配位に直接関係することから、イオン価数の増大、イオン径の減少に伴う高分子とカチオンの結合の変化に相関していると考えられる。

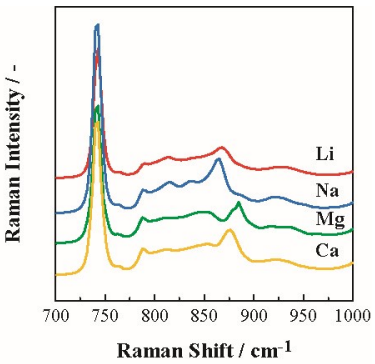


Fig.2 Raman spectrum of solid polymer electrolyte.

(1) A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, T. Watanabe, and M. Watanabe, *Macromolecules*, **32**, 1541-1548 (1999).
(2) M. S. Mrudula, *et al. J. Polym. Res.*, **26**, 191 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E02

自己燃焼反応を用いた Yb を含む新規三元系窒化マンガンの合成と酸素還元反応触媒活性の評価

○堺 颯人[1]，三浦 章[1]，平井 慈人[2]，ロゼロナバロ ナタリーカロリーナ[1]，忠永 清治[1]
（北海道大学[1]，北見工業大学[2]）

Synthesis of New Ternary Manganese Nitrides Containing Yb by Self-Combustion Reaction and Evaluation of the Oxygen Reduction Reaction Activity

Hayato Sakai,[1] Akira Miura,[1] Shigeto Hirai,[2] Nataly Carolina ROSERO−NAVARRO,[1] and Kiyoharu Tadanaga[1]
(Hokkaido Univ.,[1] Kitami Inst. of Technology[2])

１．目的

アルカリ型燃料電池カソードでは酸素還元反応(ORR; $O_2+2H_2O+4e^-\rightarrow 4OH^-$)が起こり，この反応速度の向上が課題となっている．現在この電極触媒として高価な Pt が用いられており，コストの低い代替材料の創出が求められている．この代替材料の一つとして，導電性と化学的安定性を備えた金属窒化物が注目を集めている．近年では，Pt に迫る触媒活性を持つ $V_{0.95}Co_{0.05}N$[1]など，d ブロック三元系金属窒化物について探索が行われてきた．その一方で，ORR 反応の活性種である水酸化物イオンと高い親和性を示す f ブロック金属を含むものの報告例はほとんどない．そこで本研究では，急激な発熱および冷却を伴う自己燃焼反応を用いて，ORR 触媒能を示す窒化マンガン[2]に f ブロック元素 Yb をドープした金属窒化物 Mn−Yb−N を合成し，新規窒化物電極触媒を創出することを目的とした．

２．実験

Ar ガス雰囲気下で，出発原料である $MnCl_2$, $YbCl_3$, $NaNH_2$ を密閉オートクレーブ内に加えた．その後 220 ℃で 18 時間加熱を行い，得られた生成物をエタノールおよび水で洗浄し、副生成物である NaCl を除去した．得られた生成物に対して，XRD による相の同定，SEM−EDX/STEM−EDX による形状・元素分析，回転ディスク電極による ORR 触媒活性の評価を行った．さらに，XAFS による Mn 価数の評価，XPS による触媒表面の化学状態分析を行った．

３．結果および考察

XRD パターンより，最終生成物は正方晶岩塩型 Mn_6N_{5+x} 相であった．このピーク位置から算出された生成物の格子体積の値は，二元系窒化マンガンに比べて増加した．これらの生成物に対して EDX 分析を行った結果，すべての生成物において Yb 元素が検出された．以上の結果より，Yb をドープした新規金属窒化物 Mn−Yb−N を合成されたことが示された．酸素飽和アルカリ溶液中でのリニアスイープボルタンメトリーの結果を Fig.1 に示す．EDX 半定量分析でのモル比が Yb/Mn=0.002 の試料における ORR 開始電位は，Yb/Mn=0 の試料と比べて貴にシフトしたが，Yb/Mn=0.089 の試料では大きく変化しなかった．これより，Yb を微量含むことで，触媒活性が向上したことが示された．

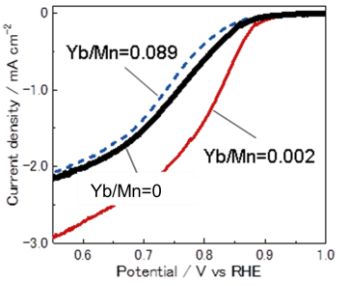


Fig.1. Linear-sweep polarization curves of products in 1M KOH at 1600 rpm.

また，XAFS 測定を行ったところ，Yb/Mn=0 と Yb/Mn=0.002 での Mn K 吸収端に大きな違いは無く，マンガンの電子構造は Yb の影響を受けないと考えられる．XPS による O 1s スペクトルを Fig.2 に示す．Yb を含まない試料ではメインピークとして約 529 eV 付近の金属−酸素結合に起因するピークが確認された．また，Yb を含む生成物では金属−水酸化物結合に起因する約 532 eV 付近のピークの増大が確認された．よって，触媒反応が起こる窒化物表面では薄い酸化物・水酸化物層が形成されており，適量の Yb が水酸化物イオンと結合することで ORR 触媒活性が向上したと考えられる．

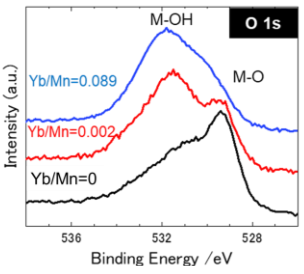


Fig.2. XPS spectra of O 1s.

[1] J. Luo *et al.*, *ACS Catal.*, **6**, 6165 (2016).
[2] A. Miura., *Angew. Chem.* **55**, 7963 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E03

酸化グラフェンナノシート積層膜の混合導電性とガス透過特性

○北村頌太[1]，児玉大芽[1]，尊田航介[1]，ソハイルアハマド[1]，猪股雄介[1]，木田徹也[1]（熊本大[1]）

Mixed Conductivity of Graphene Oxide Nanosheet Membranes and their Application to Gas Permeation
Shota Kitamura,[1] Taiga Kodama,[1] Kosuke Sonda,[1] Sohail Ahmad,[1] Yusuke Inomata,[1]
and Tetsuya Kida[1] (Kumamoto Univ.[1])

1．目的

固体膜を用いた膜分離法は、水素ガスをはじめとする種々のガスの高純度化に有効である。特にプロトン/電子混合導電体を用いた水素分離膜は単純なプロセスで高い水素選択性を示すため、需要が拡大する高純度水素ガスの安定供給に資すると期待される。一方で、既存の混合導電性分離膜は遷移金属酸化物を原料とするため高価かつ高温作動型であり、代替物質を用いた分離膜の開発が求められる。そこで本研究では、安価で量産可能な新規炭素ナノシート材料である酸化グラフェン(Graphene oxide: GO)に着目した。GO はグラフェン骨格に酸素官能基が結合した特徴的な構造を有し、室温付近の低温でプロトン/電子混合導電性を発現し得る。[(1)]本研究では、GO ナノシートが積層した自立膜の混合導電性を精密に制御し、膜厚や表面触媒などを最適化することで室温作動型の混合導電性水素分離膜の開発を目的とした。

2．実験

Tour’s 法によって合成した GO 分散液に硫酸セリウム四水和物 $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ を 0.005 mmol 混合した後、減圧濾過により Ce^{4+}を含む GO 自立膜(Ce-GO 膜)を作製した。次に、Ce-GO 膜をアルゴン雰囲気下で所定の湿度・温度(RH = 30~100%, 25~130℃)とした後、プロトン導電率および電子導電率をインピーダンス分光法および直流電圧法によりそれぞれ測定した。また、膜厚 90~100 μm の Ce-GO 膜の両面に表面触媒として Pt/C を塗布し、同様の湿度・温度条件において片側に 50% H_2 - 50% He 混合ガスを流通した。そして、透過側のガスを GC-TCD により定性・定量することで、H_2 ガスの選択的透過の有無を確認した。

3．結果および考察

Ce-GO 膜のプロトン導電率および電子導電率は顕著な温度依存性を示した。相対湿度一定(RH>90%)・昇温条件下では、プロトンおよび電子導電率は温度の上昇に伴いそれぞれ低下、増大した。これは、加熱還元により酸素官能基が脱離し sp^2 炭素ネットワークが拡大したためである。RH>90%では 80~110℃で 2 つの導電性が共存しプロトン/電子混合導電性が最大となった。その結果、80~110℃で H_2 の選択的透過が確認された。一方で、触媒無しまたは混合導電性が発現しない温度域では、水素の透過は見られなかった。従って、水素は触媒上でプロトンと電子に解離し、両者が混合導電性 Ce-GO 膜中で拡散した後、膜の反対側で再結合したものと結論した。

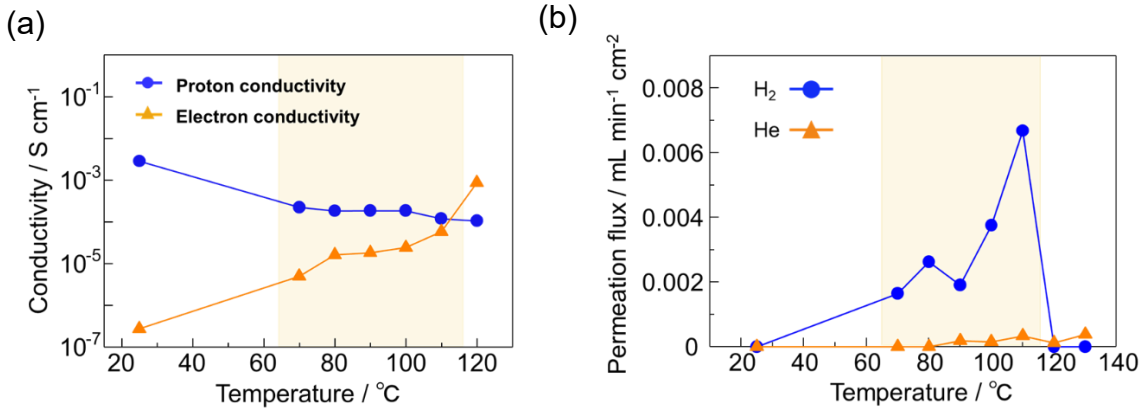


Fig. 1 (a)Proton and electron conductivities of the Ce-GO membrane at different temperatures.
(b)Temperature dependences of gas permeation flux under humid conditions.

(1) K. Hatakeyama, H. Tateishi, T. Taniguchi, M. Koinuma, T. Kida, S. Hayami, H. Yokoi, and Y. Matsumoto, *Chem. Mater.* **26**, 5598-5604 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション6（一般講演6）

座長:八代 圭司(東北大学)

2021年9月9日(木) 09:45 ～ 10:30 E会場(S5) (E315)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会Zoomはこちら

[2E04] 過酷運転環境における固体酸化物形燃料電池の電気化学特性

○清水 律希[1]、藤永 智己[1]、小関 貴[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）

09:45 ～ 10:00

[2E05] ナノ構造制御した LSCF-GDC複合化電極を搭載した超高性能 SOFCセル

○石山 智大[1]、バガリナオ カテリン[1]、島田 寛之[1]、岸本 治夫[1]、山地 克彦[1] （1. 産業技術総合研究所）

10:00 ～ 10:15

[2E06] Ag置換ペロブスカイト型 Mn酸化物の固体酸化物燃料電池セル評価

○郷田 真平[1]、酒井 孝明[2]、大石 昌嗣[1] （1. 徳島大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2E04

過酷運転環境における固体酸化物形燃料電池の電気化学特性

○清水律希[1]，藤永智己[1]，小関貴[1]，室山広樹[1]，松井敏明[1]，江口浩一[1]（京都大学大学院工学研究科[1]）

Electrochemical characteristics of SOFC anodes in severe operating environments

Ritsuki Shimizu,[1] Tomoki Fujinaga,[1] Takashi Ozeki, [1] Hiroki Muroyama, [1] Toshiaki Matsui[1] and Koichi Eguchi[1]
(Graduate School of Engineering, Kyoto University[1])

１．目的

固体酸化物形燃料電池 (SOFC)は現在、セル・スタックの信頼性や耐久性の向上が求められており、運転時における電極の劣化現象の把握、及び劣化機構の解明が重要な課題の一つとなっている.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、電気化学的な酸化反応で生じる生成種により、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の性能変化に与える影響を解明することは重要である.SOFC に用いられる燃料種は多様であるが、本研究では水素系燃料、炭素酸化物系燃料を用いて、ガス種による電池性能の変化に着目した.過酷運転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、発電試験、電池性能評価及び劣化挙動の検討を行った.

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、電気化学的な酸化反応が進行することで、各地点におけるガス組成は異なる.そこで、アノードには、先行研究で扱った Steam/Carbon (S/C) = 2 とした CH_4 水蒸気改質ガスとの比較のため、改質ガスと酸化剤、還元剤の濃度をそれぞれ揃えた水素系燃料、炭素酸化物系燃料を用いた模擬ガスを供給した.カソードには 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及び電流–電圧特性評価を行った.交流インピーダンス測定から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.

３．結果および考察

Fig. 1 にガス組成を変化させた際のインピーダンス測定の結果を示す.水素系燃料では、水蒸気量の増加に伴いオーム抵抗が増大し、特に低周波領域においてスペクトルの形状に変化が見られ、全体の抵抗値は増大した.炭素酸化物系燃料では、オーム抵抗に変化は見られなかったものの、低周波領域においてスペクトルに大きな変化が見られ、全体の抵抗値は増大した.電極反応過程を詳細に検討するため、DRT 解析を行った.水素系燃料の結果を Fig. 2 に示す.先行研究及び本測定の結果より、これらのスペクトルが 5 つの反応過程から成ると仮定し、高周波領域側からそれぞれ抵抗成分 R1—R5 とした.水素系燃料では、H_2 分圧の低下に伴って R2、R3、R5 が変化し、応答性を示したことから、これらはアノードに関する抵抗成分に帰属した。電荷移動に関する抵抗は高周波側に、水素の解離吸着に関する抵抗成分及び吸着水素の移動に関する抵抗は中低周波側に存在すると考えられるため、R2 を電荷移動に関する抵抗成分、R3 を水素の解離吸着に関する抵抗と帰属した [1].また、R5 は低周波領域に現れたことから、アノードガス拡散抵抗に関する成分だと考えた.なお、炭素酸化物系燃料の DRT 解析の結果は当日紹介する予定である.

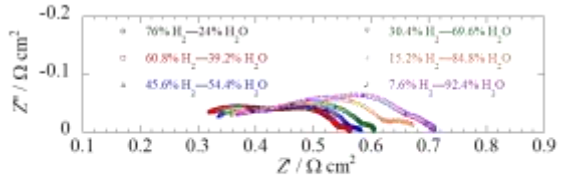


Fig.1 Impedance spectra for a single anode supported cell (Ni–YSZ|YSZ|GDC|LSC) at different conditions at 700°C. Anode gas: simulated gas, cathode gas: 100%O_2.

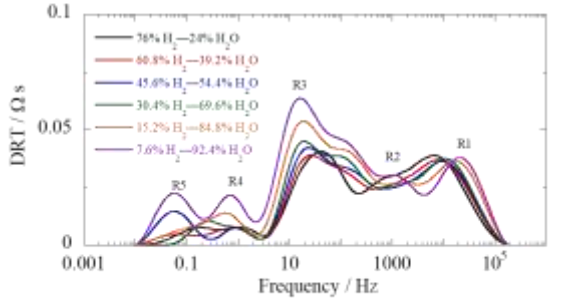


Fig.2 DRT spectra for a single anode supported cell (Ni–YSZ|YSZ|GDC|LSC) at different conditions at 700°C. Anode gas: simulated gas, cathode gas: 100%O_2.

謝辞
本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託（P20003）を受けて実施しました.

(1) J.Sehested, *et al*., *Appl. Catal. A-Gen*., **309** 237 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E05

ナノ構造制御した LSCF-GDC 複合化電極を搭載した超高性能 SOFC セル

○石山智大，バガリナオ カテリン，島田寛之，岸本治夫，山地克彦
(産業技術総合研究所)

Superior high performance SOFC cell with LSCF-GDC nanocomposite electrode

Tomohiro Ishiyama, Katherine Develos-Bagarinao, Hiroyuki Shimada, Haruo Kishimoto and Katsuhiko Yamaji
(National Institute for Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

１．緒言

固体酸化物型燃料電池(SOFC)のセル抵抗の多くの割合を占める空気極過電圧の低減は発電性能の向上において重要な課題の一つである。空気極反応は主に電極-電解質-気相の三相界面(TPB)で進行することが知られており、微細な TPB 構造の構築で反応界面が増大されることによる反応過電圧の低減が見込まれる。本研究では、パルスレーザ堆積法(PLD 法)を用いて空気極材料の $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}$ (LSCF)と酸化物イオン伝導性材料 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.9}$ (GDC)をナノサイズで複合化することで微細な TPB 構造を有する電極を開発した。高性能電極の性能を発揮するためのセル構成を検討した結果、ナノ複合化電極を搭載したアノード支持型セルを用いて発電性能の超高性能化を実現した[1]。

２．実験

LSCF と GDC の複合体を PLD 成膜のターゲットに用いて、NiO-YSZ/YSZ/GDC で構成されるアノード支持型セルへ 750℃の加熱下で LSCF-GDC 複合電極を形成した。さらに微細多孔質構造を有する $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1.0}O_{3-d}$ (LSC)の集電層を PLD で成膜した。Pt ペーストを用いた集電で、550～700℃にて性能評価を行った。断面の SEM, STEM-EDX 分析により微構造の確認を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に成膜後に 800℃で熱処理した後の断面分析結果を示す。Fig.1(a)に示す通り、緻密構造体の電極構造を有しており、その微細構造は数 nm サイズで LSCF 相と GDC 相が分離形成する構造(Fig.1(b))であることが確認された。実用の温度下でナノスケールの TPB 微細構造が維持される電極構造であることを確認した。700℃におけるセルの出力密度は、4.5Wcm^{-2} を超える非常に高い性能を示し、また、600℃においても 1.5Wcm^{-2} を超える出力を示した。Fig.2(b)に示すインピーダンススペクトル解析からは、反応過電圧の低減の他、セルのオーミック抵抗低減の効果も大きいことが確認された。

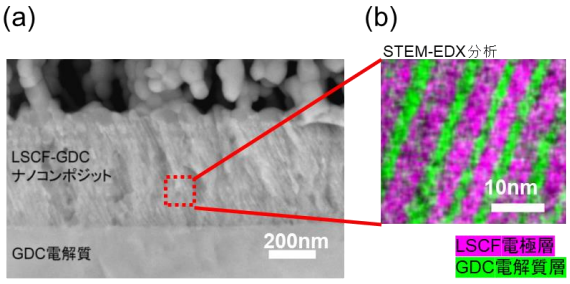


Fig.1 (a)Cross-sectional SEM image of LSCF-GDC nanocomposite electrode and (b) the distribution of LSCF and GDC phases analyzed by STEM-EDX.

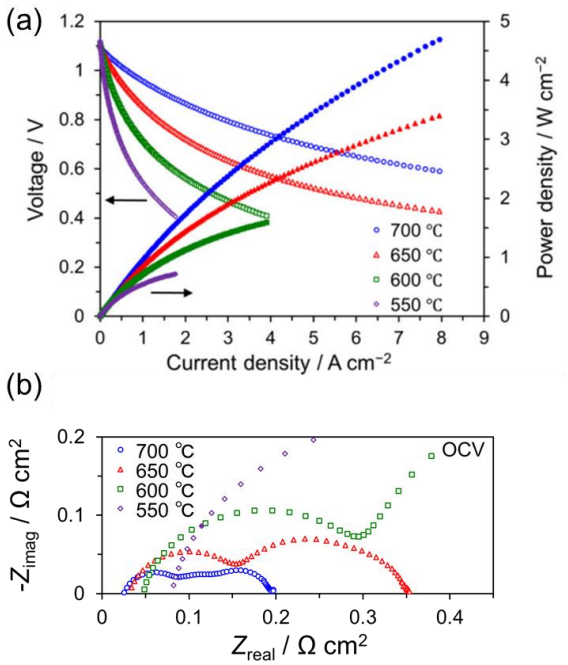


Fig.2 (a) Power generation characteristics of the anode supported cell with LSCF-GDC nanocomposite electrodes and (b) impedance spectra under open circuit condition. Materials from ref. 1.

謝辞：本研究は固体酸化物エネルギー変換先端技術コンソーシアム（ASEC）における取り組みの成果である。

(1) K. Develos-Bagarinao, T. Ishiyama, H. Kishimoto, H. Shimada and K. Yamaji, *Nat. Commun.*, **12**, 3979, (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E06

Ag 置換ペロブスカイト型 Mn 酸化物の固体酸化物燃料電池セル評価

○郷田真平[1]，酒井孝明[2]，大石昌嗣[1]
（徳島大[1]，産総研[2]）

Evaluation of Ag doped perovskite type Mn oxide for solid oxide fuel cell
Sinpei Goda,[1] Takaaki Sakaki,[2] Masatsugu Oishi[1]
(Tokushima Univ.,[1] AIST[2])

１．目的

燃料電池は水素エネルギーを利用したエネルギー変換装置で、化石燃料を用いる火力発電やガソリン自動車等の内燃機関とは違い、発電時に CO_2、SOx を排出しない。そのため近年、燃料電池の開発・研究が盛んに行われている。燃料電池は主に電解質の違いにより大きく 4 つに分類されるが、高温で作動する固体酸化物燃料電池(Solid oxide fuel cell, SOFC)の発電効率はその中で最も高い。SOFC は電解質にイットリア安定化ジルコニア(Yttria stabilized zirconia, YSZ)などの固体電解質が用いられる。燃料電池の一般的な性質として、空気極における抵抗が全体の抵抗の中で大きくなることから、空気極の性能向上に向けた研究が行われている。[1, 2] 本研究では SOFC の新規空気極材料として、$La_{1-x}Ag_xMnO_{3-\delta}$ (LAM)を合成し、空気極特性評価を行った。X-ray absorption fine structure (XAFS)測定による LAM の Mn の電子・局所構造解析、SOFC の発電特性評価を行ったので報告する。

２．実験

$La_{1-x}Ag_xMnO_{3-\delta}$ (x=0.1, 0.2)は液相法にて作製した。得られた粉末を用いて空気極ペーストを作製した。厚み 0.3 mm の YSZ 電解質に空気極、燃料極をスクリーンプリントにより塗布し燃料電池セルを作製した。燃料極材料は Ni/YSZ サーメットを用いた。XAFS 測定は SPring-8 BL01B1 にて Mn の K 吸収端を透過法にて測定した。SOFC セルは各温度(900℃、800℃、700℃)にてインピーダンス測定(VersaSTAT 3, Princeton applied research)と発電特性(HA-151B 北斗電工)を用いて評価を行った。

３．結果および考察

XRD 結果より，LAM は Trigonal（*R-3c*）の結晶相としてすべてのピークが同定されたことから、Ag が La サイトに固溶したと考えられる。La^{3+}サイトに Ag^{1+}が置換されると電気的中性を保つために、Ag の価数を補う Mn の酸化数が増えるか、O が抜けることが想定される。Fig. 1 に Mn の XAFS 測定の結果を示す。LAM の Mn K 吸収端が Mn_2O_3 の吸収端と重なっていることから、Mn^{3+}であることが示唆される。よって、LAM は Ag 固溶によって酸素空孔が生成されていると考えられる。LAM 空気極を用いた SOFC セルの発電特性評価を行ったところ、800℃にて最大出力密度が LAM01 は 111.2 mW/cm^2、LAM02 は 124.5 mW/cm^2 となった。Fig. 2 に空気極に LAM01 と LAM02 を用いた SOFC セルのインピーダンス測定結果を示す。LAM01 と LAM02 の空気極抵抗を比較すると、LAM02 のほうが抵抗が小さくなる結果となった。よって，LAM02 を用いたセルの特性が向上したのは、空気極特性が向上したためであり、これは Ag の置換量増加にともない酸素空孔が増加したことで、電極抵抗の低減に寄与していた可能性がある。当日は、LAM に YSZ を配合したサーメット空気極の発電特性についても詳細に議論する。

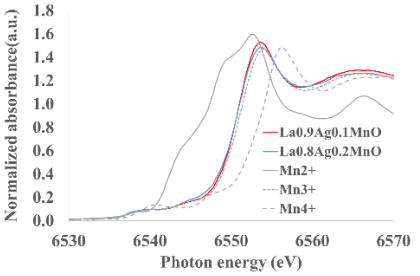


Fig. 1 Mn K-edge XAFS spectra

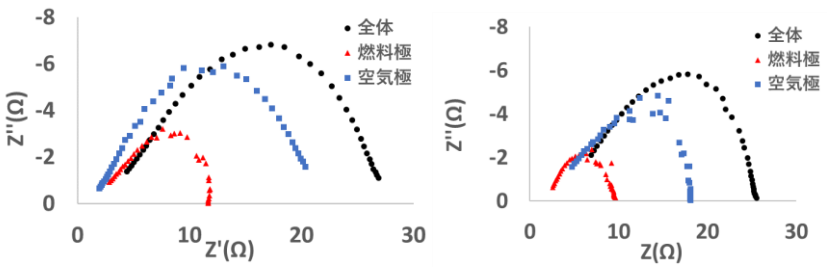


Fig. 2 Impedance spectra at 800 ℃ for (800℃)
(a) $La_{0.9}Ag_{0.1}MnO_{3-\delta}$ and (b) $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_{3-\delta}$

1) 田川博章「固体酸化物燃料電池と地球環境」 アグネ承風社, 2010
2) T. Sakai, et al. *J. Mater. Chem*. A, 9, 3584-3588, 2021.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション7（一般講演7）

座長:兵頭 潤次(九州大学)

2021年9月9日(木) 10:45 ～ 11:30 E会場(S5) (E315)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会Zoomはこちら

[2E07] スパッタ法により作製した $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ 薄膜の中低温域における表面プロトン伝導性

○野竹 剛[1]、西岡 大貴[1]、小林 右京[1]、村澤 秀明[1]、志賀 大亮[2]、堀場 弘司[3]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] （1. 東理大、2. 東北大多元研、3. 高エネ研）

10:45 ～ 11:00

[2E08] 3次元骨格を持つ複合カチオンリン酸塩 $NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の合成とプロトン導電特性

○上田 直哉[1]、東本 慎也[1]、 中島 潤[1]、松田 泰明[1] （1. 大阪工業大学）

11:00 ～ 11:15

[2E09] 1次元トンネル型骨格を持つ複合カチオンリン酸塩 $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の合成及び熱安定性とプロトン導電特性

○中島 潤[1]、上田 直哉[1]、森 大輔[2]、東本 慎也[1]、松田 泰明[1] （1. 大阪工業大学、2. 三重大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2E07

スパッタ法により作製した $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$薄膜の中低温域における表面プロトン伝導性

○野竹剛[1]，西岡大貴[1]，小林右京[1]，村澤秀明[1]，志賀大亮[2]，堀場弘司[3]，組頭広志[2]，樋口透[1]
（東理大[1]，東北大多元研[2]，高エネ研[3]）

Surface Proton conduction of $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ Thin Film Prepared by Sputtering in the Mid-low Temperature Region
Go Notake[1], Daiki Nishioka[1], Ukyo Kobayashi[1], Hideaki Murasawa[1], Daisuke Shiga[2], Koji Horiba[3], Hiroshi Kumigashira[2], and Tohru Higuchi[1](Tokyo University of Science[1], IMRAM Tohoku University[2], Photon Factory KEK[3].)

１．目的

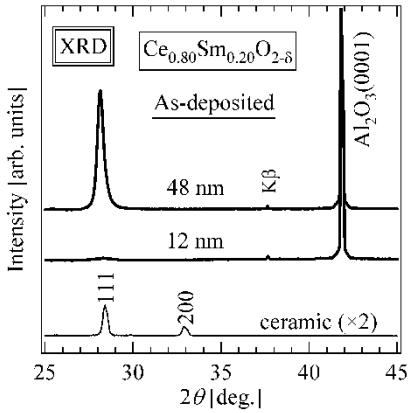
蛍石型構造を持つ YSZ や CeO2 は 700℃以上の高温域で酸素イオン伝導性を示すことから、SOFC の電解質として実用的である。その一方で、ナノ粒子や多孔質における $CeO_{2-\delta}$や YSZ が室温下条件で高い表面プロトン伝導性を示すことが確認されている。この現象は Grotthus 機構が提唱されているものの、その詳細はまだ明らかにされていない。本研究では、希土類元素を置換した $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ (:SDC)薄膜をスパッタ法により作製し、その表面における結晶構造やイオン伝導性を検証することとした。

２．実験

成膜に用いる $Ce_{0.90}Sm_{0.10}O_{2-\delta}$および $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{2-\delta}$ターゲットは固相反応法により作製した。薄膜は RF マグネトロンスパッタ法により Al_2O_3(0001)基板上に作製した。膜厚を 12～48 nm に調整することで格子歪を制御した。SDC 薄膜の構造評価は X 線回折(XRD)を用いて解析した。また、電子構造は X 線光電子分光法(XPS)や X 線吸収分光(XAS)、共鳴 X 線光電子分光法(RPES)を用いて解析した。電気特性は交流インピーダンス法により評価した。

３．結果及び考察

Fig.1 は $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{2-\delta}$バルクセラミックと 12～48 nm の膜厚を持つ薄膜における XRD 回折パターンを示す。薄膜はいずれも(111)配向を示し、(111)面の面間隔はバルクが 3.13 Å であったのに対し、薄膜は 3.15～3.17 Å でほぼ近い値を示した。これは面間隔が拡張した $Ce_{0.90}Sm_{0.10}O_{2-\delta}$薄膜とは異なっている。



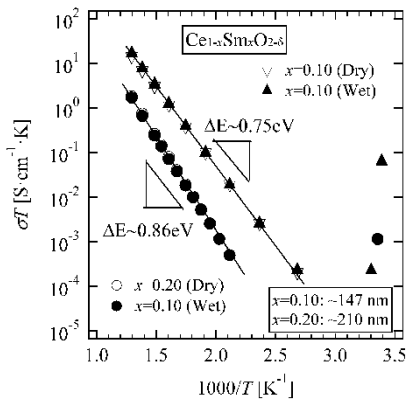


Fig.2 は 12～48 nm の膜厚を持つ $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$薄膜における伝導度のアレニウスプロットを示す。500～200 ℃においての活性化エネルギーは、$Ce_{0.90}Sm_{0.10}O_{2-\delta}$薄膜が 0.70 eV、$Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{2-\delta}$薄膜が 0.86 eV であった。これは双方の面間隔の相違に起因しているとみられる。

また、いずれの薄膜も 200～150 ℃で表面プロトン伝導性が発現した。特に~48 nm の薄膜より~12 nm の極薄膜の方がより表面プロトン伝導性が高く発現した。このプロトン伝導性は表面現象に起因し、膜厚制御によるキャリア選択の可能性を示唆する。

当日は、他の膜厚のアレニウスプロットや電子構造の結果も示し、SDC 薄膜の中低温域での表面プロトン伝導性について報告する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E08 3 次元骨格を持つ複合カチオンリン酸塩 $NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の合成とプロトン導電特性

○上田直哉[1]、東本慎也[1]、中島潤[1]、松田泰明[1]　（大阪工業大学[1]）

Synthesis and electrochemical properties of a new proton conductor, $NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ with PO_4 chain

Naoya Ueda,[1] Shinya Higashimoto[1] , Jun Nakajima[1] and Yasuaki Matsuda [1] (OIT) (

１．目的

水素を効率的に反応出来る電気化学デバイスのために、100-500°C の中温域を含む広域温度帯で作動するプロトン固体電解質が切望されている。プロトン導電体の中でも、PO_4 四面体鎖をもつ複合カチオンリン酸塩 $AMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ (A : Rb and K)は、室温から 250ºC の広い温度域で 10^{-3} Scm^{-1} の高プロトン導電率を示す[1,2]。これらの物質は、面共有で連結した$(AO_6)(MgO_6)$八面体鎖と PO_4 四面体鎖の一次結合により形成される強固なトンネル型骨格を有し、トンネル内に水分子が水素結合を介して PO_4 鎖に沿って配置されることでプロトン拡散経路を構築する。更に水分子は、骨格を形成するアルカリカチオンとの配位結合を介して高温まで保持さる。しかし、この構造は、300ºC 付近で不可逆に相転移する。より広い温度帯で作動するプロトン導電体の開発を目指し、八面体鎖カチオンの静電反発を抑えるために K^+よりイオン半径の小さな Na^+に置換しところ、PO_4 四面体鎖を有する三次元トンネル型リン酸塩 $NaMg(PO_3)_3$ が得られた[3]。そこで、Mg^{2+}を Li^+ に置換する際の電荷補償としてプロトンを導入した試料を合成し、プロトン導電体として評価したところ 150-500ºC の温度域で 10^{-2} Scm^{-1} を超える高プロトン導電率を発現することを見出したので報告する。

２．実験

試料合成は共沈法で行った。Na_2CO_3, $MgCO_3$, Li_2CO_3 を所定のモル比で秤量し、0.5 mol L^{-1} リン酸溶液 30 mL 中に溶解した。その溶液を 120ºC, 24h 乾燥し、その前駆体を大気中 400ºC, 12 h 焼成して目的物質を得た。得られた試料について粉末 X 線回折測定、X 線 Rietveld 解析および交流インピーダンス法による導電率の測定を行った。構造解析のプログラムは Z-Rietveld を用いた。

３．結果および考察

合成した $NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ は $x = 0 – 0.20$ の組成域で斜方晶の $NaMg(PO_3)_3$[3]に帰属される反射のみが観測され、単一相の生成が確認された。FTIR 測定では、x の増加に対して、OH や POH に帰属されるピークの強度が増大しており、試料内へのプロトンの導入が示唆された。$NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の粉末 X 線構造解析では、空間群 *Pbca* の $NaMg(PO_3)_3$ の結晶構造モデル[3]を初期値として精密化を行った。差フーリエ合成により新たに 5 つの水分子の酸素位置を見出した。格子定数は組成に対して収縮しており、$x = 0$ -0.20 の範囲で固溶域の形成が確認された。格子の収縮は、プロトンの導入に伴う水素結合の形成に由来すると考えられる。図 1 に $NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の結晶構造を示す。この物質は、NaO_6 八面体と MgO_6 八面体が交互に面共有で連結した一次元鎖と PO_4 四面体鎖が頂点酸素を共有し、強固な三次元トンネル型骨格を形成する。トンネル内には PO_4 四面体に隣接して水分子の酸素が存在する。水分子の酸素の一部は、Na に配位する。無加湿 N_2 ガス気流中で測定した $NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ のプロトン導電率は、x の増加と共に向上し、$x = 0.20$ で最高の値を示した。温度上昇と共に、結晶水の脱離に由来する導電率の低下があるものの、この物質の骨格は保持されており、室温から 500ºC の温度域で高いプロトン導電率が得られた。$x = 0.20$ は 150-500ºC において 10^{-2} Scm^{-1} を超える値を示し、225ºC において 2.4×10^{-2} Scm^{-1} の値が得られた。

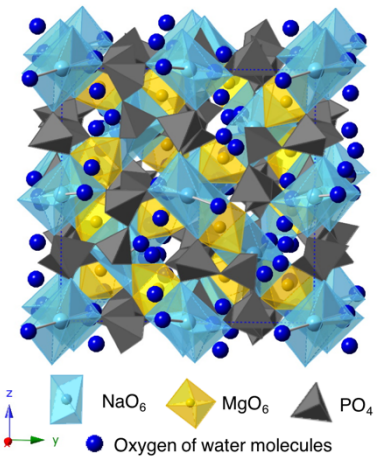


図 1. $NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の結晶構造.

参考文献

[1] Y. Matsuda, et al., *J. Mater. Chem. A,* **1,** 15544 (2013).　[2] Y. Matsuda, et al., *RSC Adv.*, **10**, 7803 (2020).
[3] Y. F. Shepelev et al., *Akademii Nauk SSSR,* **272**, 610 (1983).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E09　1次元トンネル型骨格を持つ複合カチオンリン酸塩 $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の合成及び熱安定性とプロトン導電特性

○中島潤[1]、上田直哉[1]、森大輔[2]、東本慎也[1]、松田泰明[1]（[1]大阪工業大学、[2]三重大学）

Synthesis and electrochemical properties of a new proton conductor, $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ with a tunnel structure

Jun Nakajima,[1] Naoya Ueta,[1] Daisuke Mori,[2] Shinya Higashimoto [1] and Yasuaki Matsuda [1] ([1]OIT, [2] Mie univ.)

１．目的

効率的な水素の利用を目指した電気化学デバイスのために、100-500°C の中温域を含む広域温度帯で作動するプロトン固体電解質が切望されている。トンネル型リン酸塩 $AMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ (A : Rb^+, K^+)は、AO_6 八面体と MgO_6 八面体が面共有で連結した鎖と PO_4 四面体鎖が頂点共有で連結して一次元トンネル型骨格を形成し、このトンネル内にプロトン拡散経路となる水分子鎖を有し、室温から 250°C の温度域で 10^{-3} Scm^{-1} を超える高プロトン導電率を示す[1, 2]。水分子は、骨格を形成するカチオンと配位結合して高温まで保持されており、より高温でのプロトン拡散への寄与が期待される。しかし、このトンネル型構造は、300°C 付近での不可逆に相転移する。

本研究では、トンネル型リン酸塩の相転移を抑止し、室温から 500°C の広域温度帯で高プロトン導電率を発現する物質の開発を目指した。八面体鎖内のカチオン間の静電反発を緩和して相転移を抑止しようと考え、イオン半径の小さい元素に置換した $KNi(PO_3)_3$ の Ni の欠損させる手法でプロトンの導入を試みた。合成した $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の熱安定性とプロトン導電特性について評価したところ、広域温度帯で作動するプロトン導電体を見出したので報告する。

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。合成した試料について、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 $R3$ のトンネル型構造に帰属される反射が観測され[3]、トンネル型リン酸塩の単一相の生成が確認された。図 1 に $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の X 線 Rietveld 解析結果を示す。空間群 $R3$ の構造モデルを初期値に用いて解析を行った結果、実測値とよく一致した結果が得られ、トンネル内に 2 つの水分子の酸素のサイトが確認された。格子定数は、a 軸, c 軸ともに、x に対して収縮する傾向が確認され、 $x = 0 - 0.18$ の範囲に固溶域の形成が確認された。FTIR 測定では、x の増加と共に、プロトン量の増加に対応した-O-H や P-O-H に由来する吸収ピーク強度の増大が観測された。

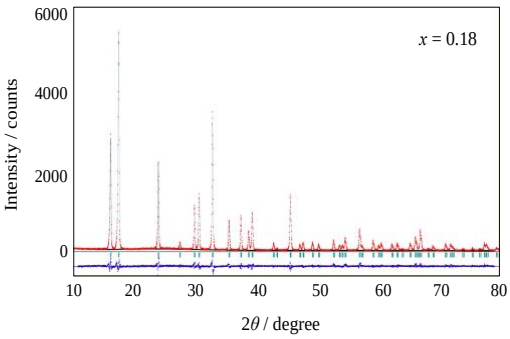


図 1. $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の X 線 Rietveld 解析結果.

熱測定では、室温, 150ºC 付近、500ºC 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。$KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ は, 500ºC までトンネル型構造を維持した。3 段階目の脱水反応とともに、少量の不純物相が生成した。3 段階目の脱水反応では、Ni の欠損と共に導入されたプロトンの脱離に伴うトンネル型構造の部分的な崩壊が起きたと考えられる。

無加湿の不活性ガス気流中で測定した $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ のプロトン導電率は, プロトン量の増加と共に向上し、x = 0.18 の組成で最も高い値を示した。x = 0.18 は、150ºC で 4.0×10^{-3} Scm^{-1}, 520ºC で 1.0×10^{-2} Scm^{-1} 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、中低温の広域温度帯で作動する優れたプロトン導電体であると言える。

参考文献

[1] Y. Matsuda, et al. *J. Mater. Chem. A*, **1**, 15544 (2013).　[2] Y. Matsuda, et al. *RSC Adv.*, **10**, 7803 (2020).
[3] A. A. Kapshuk, et al., *Kristallografiya*, 45(2), 238 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション8（一般講演8）

座長:大石 昌嗣(徳島大学)

2021年9月9日(木) 11:30 ～ 12:15 E会場(S5) (E315)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会Zoomはこちら

[2E10] 格子歪と酸素欠陥を持つ $BaCe_{1-x-y}Pr_yY_xO_{3-\delta}$ 薄膜の特異なイオン伝導性

○村澤 秀明[1]、野竹 剛[1]、志賀 大亮[2]、堀場 弘司[3]、組頭 広志[2]、樋口 透[1]（1. 東理大、2. 東北大多元研、3. 高エネ研）

11:30 ～ 11:45

[2E11] 水和実験データおよび物理化学的知見を組み込んだ機械学習モデル構築による新規プロトン伝導性酸化物の加速的開発

○兵頭 潤次[1]、辻川 浩太[1]、志賀 元紀[2,3]、奥山 勇治[4]、山崎 仁丈[1]（1. 九州大学、2. 岐阜大学、3. 理化学研究所、4. 宮崎大学）

11:45 ～ 12:00

[2E12] Fe-バリウムジルコネート触媒におけるアンモニア合成の電気化学的促進

○菊地 隆司[1]、袁 瑤[1]、多田 昌平[2]（1. 東京大学、2. 茨城大学）

12:00 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

2E10

格子歪と酸素欠陥を持つ $BaCe_{1-x-y}Pr_yY_xO_{3-\delta}$薄膜の特異なイオン伝導性

○村澤秀明[1]、野竹剛[1]、志賀 大亮[2]、堀場 弘司[3]、組頭 広志[2]、樋口透[1]（1. 東理大、2. 東北大多元研、3. 高エネ研）
Hideaki Murasawa[1], Go Notake[1], Daisuke Shiga[2], Koji Horiba[3], Hiroshi Kumigashira[2], Tohru Higuchi[1]
(1. Tokyo University of Science, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 3. High Energy Accelerator Research Organization)

１．目的

3 価のアクセプター元素を置換した $BaCeO_3$ セラミックスは、中高温域でプロトン伝導性を示すことから、燃料電池や水素ポンプ等の電解質膜の応用が期待できる。これまで、種々の元素を置換した $BaCeO_3$ セラミックスの研究が数多く報告されているが、中高温域にて実用的な電解質を実現するためには、化学的安定性に加え、~10^{-2}Scm 以上の高いイオン伝導度が必要である。本研究では、酸素欠陥を生成させやすいスパッタ法により、Y, Pr-doped $BaCeO_3$ ($BaCe_{0.4}Pr_{0.5}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ と $BaCe_{0.4}Pr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$：BCPY)薄膜を作製し、酸素欠陥量や格子長を変えることで、500°C 以下の中低温域でイオン伝導性を実現することを目的とした。

２．実験

固相反応法により BCPY セラミックスターゲットを作製し、そのセラミックスターゲットから Al_2O_3 基板にスパッタ法を用いて薄膜を作製した。作製した薄膜は X 線回折(XRD)を用いて結晶構造解析を行った。また、高エネ研の放射光施設にて X 線光電子分光(XPS)や X 線吸収分光(XAS)、共鳴光電子分光(RPES)の測定をし、電子構造解析を行った。さらに交流インピーダンス法にて電気特性の測定を行った。得られた Cole-Cole プロットをフィッティングし、抵抗を算出してアレニウスプロットを作成した。

３．結果および考察

Fig. 1 は、$BaCe_{0.4}Pr_{0.5}Y_{0.1}O_{3-\delta}$バルクセラミックと 57.2 ~ 171. 2 nm の膜厚を持つ $BaCe_{0.4}Pr_{0.5}Y_{0.1}O_{3-\delta}$薄膜における XRD 回折パターンを示す。$BaCe_{0.4}Pr_{0.5}Y_{0.1}O_{3-\delta}$薄膜は、$Al_2O_3$ 基板上に(002)面のピークが観測される。薄い膜において、(002)ピークはバルク結晶(29.20°)よりも低角側に位置することから格子不整合に伴う格子の拡張が見られる。しかし、膜厚を厚くすることで(002)ピークは高角度側へシフトし、バルク結晶に近づいていく。膜厚の増加、そして Wet アニールによりプロトンが酸素欠陥を埋めることで、基板と膜の格子不整合が緩和されたと考えられる。

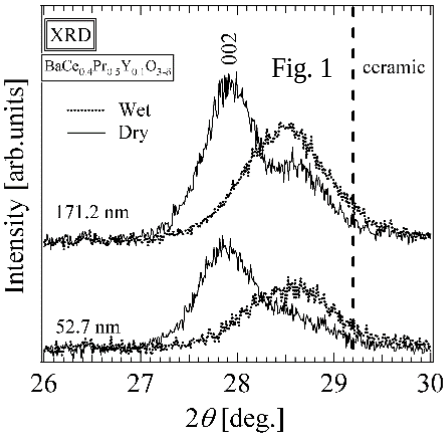
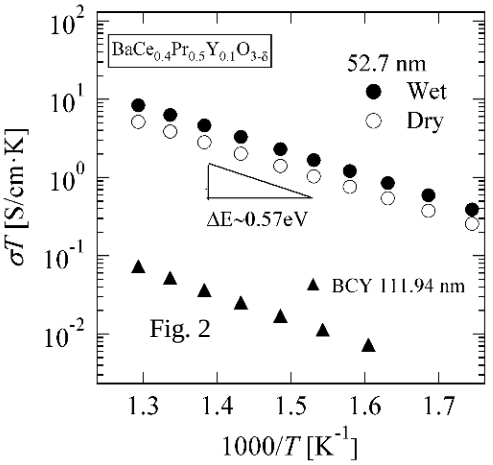


Fig. 2 は、57.2 nm の膜厚を持つ $BaCe_{0.4}Pr_{0.5}Y_{0.1}O_{3-\delta}$薄膜における伝導度のアレニウスプロットを示す。Dry 雰囲気中も Wet アニール後も Y-doped $BaCeO_3$ 薄膜（BCY 薄膜）111.94 nm の伝導度よりも高い伝導度となった。活性化エネルギーはどちらも 0.57 eV であるが、$BaCe_{0.4}Pr_{0.5}Y_{0.1}O_{3-\delta}$薄膜の方が飛躍的にプロトン伝導度が上昇していることがわかる。これは、Pr 置換により生じた酸素空孔量と格子歪の影響に起因しているものと考えられる。



当日は、酸素分圧依存性や電子構造の結果も示し、BCPY 薄膜の中高温域での特異なイオン伝導性について報告する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E11

水和実験データおよび物理化学的知見を組み込んだ機械学習モデル構築による新規プロトン伝導性酸化物の加速的開発

○兵頭潤次[1]，辻川浩太[1]，志賀元紀[2]，奥山勇治[3]，山崎仁丈[1]（九大[1]，岐阜大[2]，宮大[3]）

Accelerated Development of Proton-Conducting Perovskites Utilizing Experimental Data and Machine Learning Model that Incorporated Fundamentals of Hydration

Junji Hyodo,[1] Kota Tsujikawa,[1] Motoki Shiga,[2] Yuji Okuyama,[3] Yoshihiro Yamazaki[1] (Kyushu Univ.,[1] Gifu Univ.[2], Miyazaki Univ.[3])

1．目的

プロトン伝導性酸化物は400℃付近の中温度域で動作する燃料電池や、CO_2還元膜型反応器、アンモニア電解合成反応器などの電気化学デバイスへの応用が期待されている。酸化物にプロトン伝導性を発現させるには、構成元素の一部をアクセプター置換し水和反応を誘起する必要がある。しかし、どのような構成元素とアクセプター元素の組み合わせを選べば水和反応がどの程度起きるのかわかっていないため、プロトン伝導性材料の探索は、現状、研究者の経験と勘により進められている。機械学習は既存の実験データと化学組成の記述子群 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ から関数 $f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ を構築し、未知材料における目的変数を予測するモデルであり、新規機能性材料開発を加速化する手法として注目されている。本研究ではペロブスカイト酸化物におけるプロトン濃度の実験データを訓練データとして機械学習モデルに適用し、プロトン濃度の組成依存性や温度依存性を予測することで、プロトン伝導性酸化物を効率的に開発することを目的とした。

2．実験

精密熱重量分析(TGA)により得られた65組成のペロブスカイト酸化物のプロトン溶解量測定データ761点、実験条件および構成元素の元素情報を示す80種類の記述子を格納した訓練データベースを作成した。本データベースを用いて勾配ブースティング法によるプロトン濃度予測モデルを構築し、未知の $AB_{1-x}B'_xO_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.45$, 0.05刻み、全8613組成)におけるプロトン濃度を網羅的に予測した。

3．結果および考察

構築したプロトン濃度データベースを用い、交差検証による予測精度を検証したところ、目的変数となるプロトン濃度 C_H を直接予測するよりも、プロトン濃度をドーパント濃度で規格化した C_H/C_{dopant} を目的変数とすることで、予測値と実験値の平均二乗誤差(RMSE)が低減し、予測精度が向上した(Fig. 1)。これは、「金属酸化物中におけるプロトン濃度はアクセプター濃度に比例する」という物理化学的知見を予測モデルに学習させることで、目的とするプロトン濃度の温度依存性を、比較的少ないデータ数で高精度に予測できることを示している。

構築した機械学習モデルにより予測した全8613個の仮想組成の中から、水和エンタルピー $\Delta H_{hyd} = -100 \pm 5$ kJ mol^{-1}、高予測信頼度かつプロトン伝導性の発現が知られていないホスト元素から構成される材料を探索したところ、$SrSn_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ が新規プロトン伝導性材料の第一候補として出現した。本材料を実際に合成し、プロトン溶解量を測定することで、$SrSn_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ が予測通り水和反応を生じることを、たった1回の探索で見出した。これは、新材料発見の加速化を実証するものである。

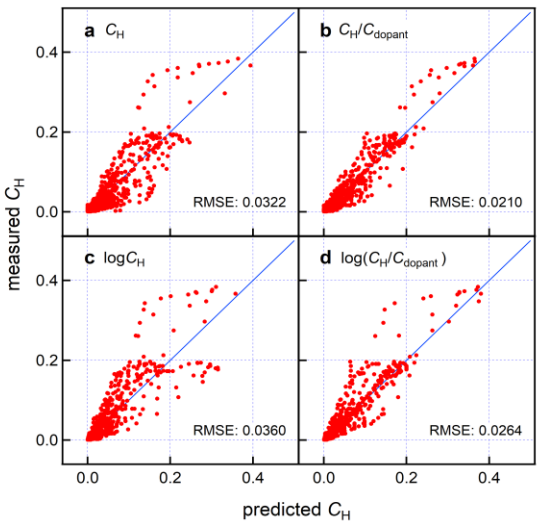


Fig.1. Effect of knowledge-based target variable engineering on prediction capability of proton concentration.

謝辞　本研究は、JST-CREST (No. JPMJCR18J3)の支援により実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E12

Fe-バリウムジルコネート触媒におけるアンモニア合成の電気化学的促進

○菊地隆司[1]，袁　瑤[1]，多田昌平[2]（東京大[1]，茨城大[2]）

Electrochemically promoted ammonia synthesis on an Fe-barium zirconate catalyst
Ryuji Kikuchi,[1] Yao Yuan,[1] and Shohei Tada[2] (Univ. of Tokyo,[1] Ibaraki Univ.[2])

１．目的

アンモニアは燃焼しても CO_2 を排出しないため，燃料としても近年注目されており，石炭火力での混焼や専焼発電の検討が進められている．従来のアンモニア合成では，天然ガスなど化石資源から変換した水素を用いるため，グリーン化には再生可能エネルギー由来の水素を用いる必要がある．一方で再生可能エネルギーは間欠的であるため，従来の Haber-Bosch 法とは適合が難しく，新たなアンモニアの合成方法の開発が必要である．本研究では，電解セルを用いた新たなアンモニア合成を検討した．カソード触媒として Fe-バリウムジルコネート触媒を新規に開発し[1]，常圧 500℃でのアンモニア合成活性を評価した．

２．実験

イットリアを添加したバリウムジルコネートを固相法により調製した．炭酸バリウム，イットリア，およびジルコニアを混合し，空気中 1400℃で 12 時間焼成し，BZY 粉末を得た．調製した BZY 粉末に 1wt%の量の NiO を添加，ボールミルで混合した後に 200 MPa で 15 分間プレス成型し，空気中 1400℃で 12 時間焼成し，φ15 mm，厚さ 1 mm の電解質を得た．カソードには BZY 粉末と α-Fe_2O_3 を重量比 1:4 で混合し，空気中 1300℃で 12 時間焼成，得られた粉末を φ10 mm，厚さ 2 mm のディスクに成型、焼成して用いた．アノードには Pt 線を用いた．φ17 mm の石英管中に調製したセルを固定し，常圧 500℃で N_2 と H_2 を体積比 1:1 で混合したガスを 50 mL/min で流通させて、一室型反応装置でアンモニア合成試験を行った．生成したアンモニアはトラップで捕集し，サリチル酸法により定量した[1]．

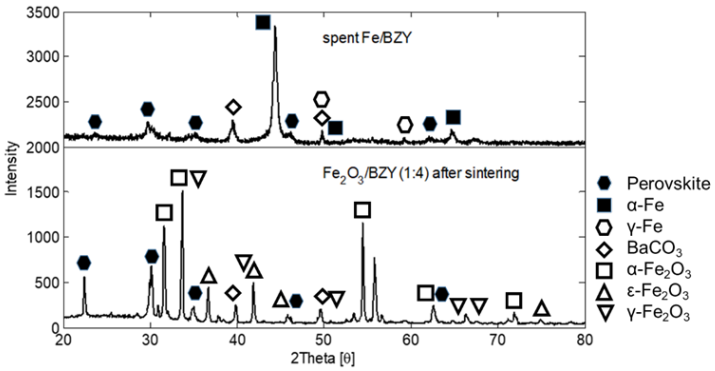


Fig. 1 XRD patterns of Fe_2O_3/BZY after sintering at 1300 °C for 12 h and spent Fe/BZY.

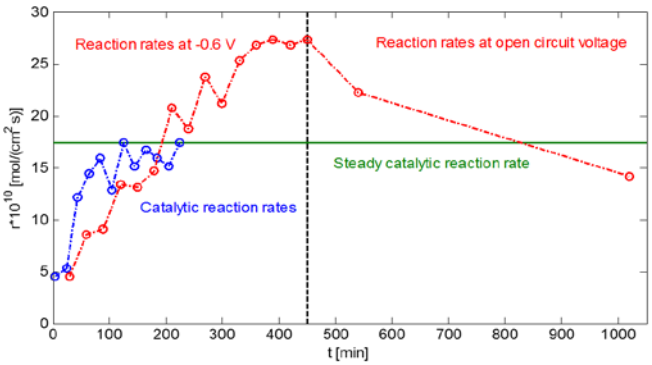


Fig. 2 Comparison of catalytic reaction rates (blue line) and electrocatalytic reaction rates (red line). In the electrocatalytic reaction, -0.6 V was applied from 0 to 450 min, whereas from 450 to 1020 min, the reaction was carried out at the OCV.

３．結果および考察

Fig. 1 に Fe/BZY の焼成後および電解反応後の XRD を示す．焼成後は α-Fe_2O_3 に加えて γ-Fe_2O_3 や ε-Fe_2O_3 が存在していることが確認できた．また一部 $BaCO_3$ のピークが見られた．電解反応後には α-Fe や γ-Fe のピークが観察され，$BaCO_3$ のピークも残存していることが確認できた．Fig. 2 にアンモニア合成反応結果を示す．開回路状態(OCV)でのアンモニア生成速度（図中青線）は，熱化学的なアンモニア合成活性を示す．時間経過とともに緩やかに触媒活性が向上し，一定値（1.61×10^{-9} mol/(s cm^2)）に近づくことが分かる．一方，−0.6V の一定電圧で分極した場合のアンモニア生成速度も，時間とともに増加していく傾向が見られ，OCV におけるアンモニア生成速度よりもさらに高い 2.71×10^{-9} mol/(s cm^2)が得られた．この条件での電流効率は 25.1%であった．分極開始から 450 分後に開回路状態に戻したところ，アンモニア生成速度は緩やかに減少し，熱化学反応でのアンモニア合成速度に.近づいた．このような緩やかな活性低下の挙動が見られたことから，分極による電気化学的な効果だけでなく，電極の構造変化もともなって触媒活性が変化することが示唆された．

(1) Y. Yuan, S. Tada, and R. Kikuchi, *Mater. Adv.* **2**, 793 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S 5．固体化学の新しい指針を探る

セッション9（一般講演9）

座長:橋本 拓也(日本大学)

2021年9月9日(木) 13:30 ～ 14:30 E会場(S5) (E315)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会Zoomはこちら

[2E13] 新酸化物イオン伝導体 $Ba_7Nb_{4-x}W_xMoO_{20+x/2}$の結晶構造と高い酸化物イオン伝導度

○鈴木 雄貴、藤井 孝太郎、村上 泰斗、八島 正知 （東京工業大学）

13:30 ～ 13:45

[2E14] $PbWO_4$-$LaNbO_4$系シーライト型固溶体の合成と$(Pb,La)(W_{0.5}Nb_{0.5})O_4$の電気化学的性質

○佐々 裕成[1]、薮塚 武史[1]、八尾　健[1,2]、高井 茂臣[1] （1. 京都大学、2. 香川高等専門学校）

13:45 ～ 14:00

[2E15] 新規酸素イオン伝導体 $Ba_3MoNbO_{8.5}$への添加物効果

○石原 達己[1]、本田 時法[1]、ソン ジュンテ[1]、高垣 敦[1] （1. 九州大学）

14:00 ～ 14:15

[2E16] CeO_2-ZrO_2固溶体の酸素吸放出特性に及ぼす Co, Fe置換の影響

○村上 和仁[1]、石井 暁大[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] （1. 東北大学）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

2E13

新酸化物イオン伝導体 $Ba_7Nb_{4-x}W_xMoO_{20+x/2}$ の発見 結晶構造と高い酸化物イオン伝導度

○鈴木雄貴・藤井孝太郎・村上泰斗・八島正知 ＊ （東工大）

Oxide-ion Conductivity and Crystal Structure of the Hexagonal Perovskite-Related Oxide $Ba_7Nb_{4-x}W_xMoO_{20+x/2}$

Y. Suzuki, K. Fujii, T. Murakami, M. Yashima * (Tokyo Inst. Tech.)

【目的】

酸化物イオン伝導体は固体酸化物形燃料電池や酸素センサーなどに応用されている。本研究では、低温で高い酸化物イオン伝導度を示す物質 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ に焦点を当てた。キャリアとなる酸素量を増やすため、価数が大きく Nb と同程度のイオン半径を持つ W 原子を Nb の一部と置換した固溶体 $Ba_7Nb_{4-x}W_xMoO_{20+x/2}$ を合成し、その結晶構造と電気的特性の関係性を明らかにした。

【実験】

$Ba_7Nb_{4-x}W_xMoO_{20+x/2}$($x$ = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)を 1150 °C にて固相反応法により合成した。$Ba_7Nb_{4-x}W_xMoO_{20+x/2}$ の X 線回折測定(27 °C)を行い、Le Bail 解析(RIETAN-FP)を行うことで格子定数を精密化した。また、直流 4 端子法を用いて 305℃から 906℃全電気伝導度の温度依存性および酸素分圧依存性、酸化物イオンおよびプロトンの輸率測定、交流法を用いて 50 °C から 750 °C までの bulk 伝導度を測定した。また最も高い伝導度を示した $Ba_7Nb_{3.85}W_{0.15}MoO_{20.075}$ の高温中性子粉末回折測定を行うことで、その結晶構造を解析して格子間酸素の存在を確かめ、中性子散乱長密度分布により酸化物イオンの伝導経路を可視化した。

【結果および考察】

$Ba_7Nb_{4-x}W_xMoO_{20+x/2}$ は $0 \leq x \leq 0.21$ の範囲で合成に成功した。W 濃度の増加に伴い格子定数が増加する様子が見られたが、これは結晶構造中に過剰酸素量 $O_{x/2}$ が増加したことによるものと説明でき、固溶体 $Ba_7Nb_{4-x}W_xMoO_{20+x/2}$ の形成を示している。Fig.1 に示すように、$Ba_7Nb_{4-x}W_xMoO_{20+x/2}$ の全電気伝導度は W 濃度 x の増加と共に増加し、$Ba_7Nb_{3.85}W_{0.15}MoO_{20.075}$ が最も高い伝導度を示した。また、$Ba_7Nb_{3.85}W_{0.15}MoO_{20.075}$ の全電気伝導度は pH_2O = 0 hPa, 29.7hPa で伝導度が誤差範囲で一致した。この結果は $Ba_7Nb_{3.85}W_{0.15}MoO_{20.075}$ のプロトン伝導度が十分低く、酸化物イオン伝導が支配的な物質であることを示唆している。Fig.2 に示すように、本組成の bulk 伝導度（650 °C において 8.1×10^{-3} S cm^{-1}）は母物質と比べて $Ba_7Nb_{3.85}W_{0.15}MoO_{20.075}$ はおよそ 2.2 倍高い。また、Fig.3 に示すように、酸化物イオンが格子酸素 O1 と格子間酸素 O5 間を準格子間機構で二次元的に拡散する様子を確認できた。母物質と比べて bulk 伝導度が高くなった要因は、結晶構造中の伝導層の酸素量が増加したことにより、キャリア濃度が増加したからと考えられる。

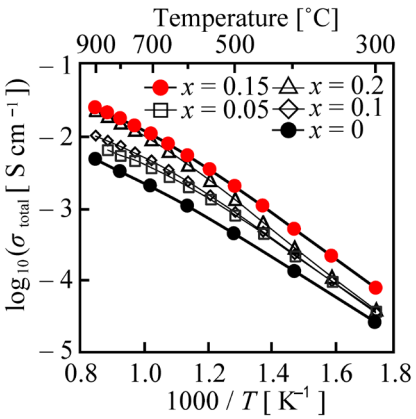


Fig.1(a). Temperature dependence of total electrical conductivity of $Ba_7Nb_{4-x}W_xMoO_{20+x/2}$

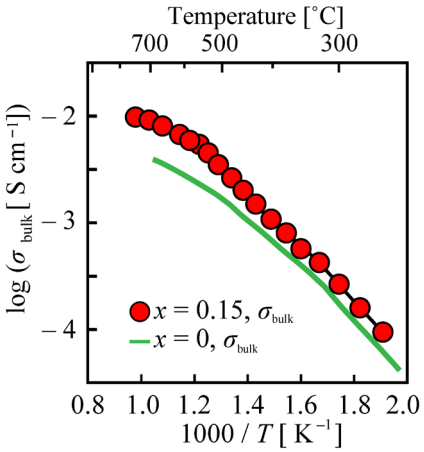


Fig.2. Temperature dependence of bulk conductivity in dry air

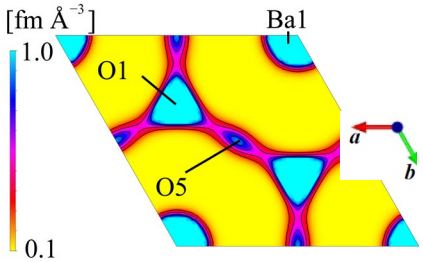


Fig.3. Maximum-entropy method neutron scattering length densities on the *ab* plane at z = 0 of $Ba_7Nb_{3.85}W_{0.15}MoO_{20.075}$ at 800 °C

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E14

$PbWO_4$-$LaNbO_4$ 系シーライト型固溶体の合成と$(Pb,La)(W_{0.5}Nb_{0.5})O_4$の電気化学的性質

○佐々 裕成[1]，薮塚 武史[1]，八尾 健[2]，高井 茂臣[1]（京大エネ科[1]，京大[2]）

Synthesis of $PbWO_4$-$LaNbO_4$ based Scheelite-type structured solid solution and electrochemical properties of $(Pb,La)(W_{0.5}Nb_{0.5})O_4$

Hironari Sassa,[1] Takeshi Yabutsuka,[1] Takeshi Yao[2] and Shigeomi Takai[1]
(Grad. School of Energy Sci., Kyoto Univ.[1], Kyoto Univ.[2])

１．目的

$PbWO_4$はシーライト型構造を示しPbの一部をLaで置換すると格子間酸化物イオンを形成し，高温で酸化物イオン伝導性を示す(1)．また，$LaNbO_4$も高温でシーライト型構造を示し，Nbの一部をWで置換すると格子間酸化物イオンによるイオン伝導を示すと報告されている(2)．いずれも構成成分が$PbWO_4$および$LaNbO_4$からなるため，$PbWO_4$-$LaNbO_4$系ではシーライト型構造の固溶体を形成しやすいものと考えた．そこで本研究では$PbWO_4$-$LaNbO_4$系について，固溶体を形成する範囲を調べることにした．また，両化合物とも格子間酸化物イオンを形成しやすいものと考えられたので，$(PbWO_4)_{1-y}(LaNbO_4)_y$系において，y = 0.5の組成を中心に格子間酸化物イオンを形成するようにPbとLaの割合を変えて$Pb_{1-x}La_x(WNb)_{0.5}O_{4+(x-0.5)/2}$固溶体を合成した．それぞれの系において固溶範囲と電気伝導率の組成依存性を調べたので報告する．

２．実験

$(PbWO_4)_{1-y}(LaNbO_4)_y$系および$Pb_{1-x}La_x(WNb)_{0.5}O_{4+(x-0.5)/2}$系試料は通常の固相反応法で合成した．PbO，$H_2WO_4$，$La_2O_3$および$Nb_2O_5$を化学量論比に混合し，700 - 800℃で10時間一次焼成を行った．これを粉砕・成型し，200 - 300 MPaで静水圧プレス後、900 - 1000℃で10時間二次焼成を行い，試料を得た．得られた試料はX線回折により結晶相を確認し，Rietveld法で格子定数を決定した．

$Pb_{1-x}La_x(WNb)_{0.5}O_{4+(x-0.5)/2}$系では試料の両端に白金ペーストを塗布して電極を形成し，交流インピーダンス法で600 - 1000℃の領域で100℃ごとに測定した．

３．結果および考察

Fig 1に得られた$(PbWO_4)_{1-y}(LaNbO_4)_y$のXRDパターンを示す。y≦0.7では室温でシーライト型固溶体を示し，$LaNbO_4$リッチな領域ではフェルグソナイト型構造の単一相を示した．固溶領域で格子定数の組成依存性をプロットすると，Fig. 2のように直線的に変化し，Vegard則を示した．

PbとLaの割合を変えた$Pb_{1-x}La_x(WNb)_{0.5}O_{4+(x-0.5)/2}$系ではx = 0.65まで固溶体を形成した．電気伝導率は固溶限まで上昇し，これを過ぎると低下した．

(1) T. Esaka et al., *Solid State Ionics* **52**, 319-325 (1992).
(2) C. Li et al., *Solid State Ionics* **262**, 530-535 (2014).

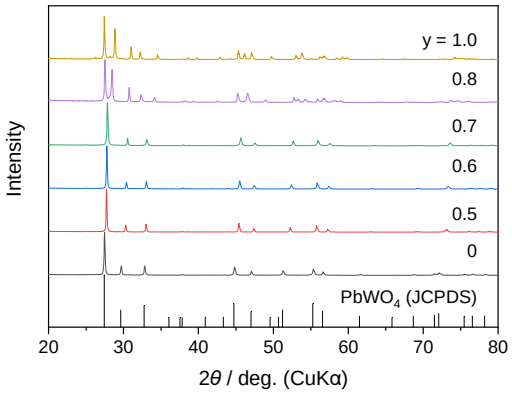


Fig. 1 XRD pattern of $(PbWO_4)_{1-y}(LaNbO_4)_y$ measured at room temperature.

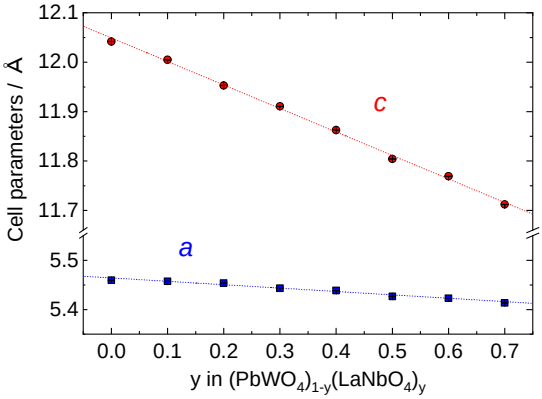


Fig. 2 Cell parameters of $(PbWO_4)_{1-y}(LaNbO_4)_y$ for x ≤ 0.7 assuming tetragonal structure.

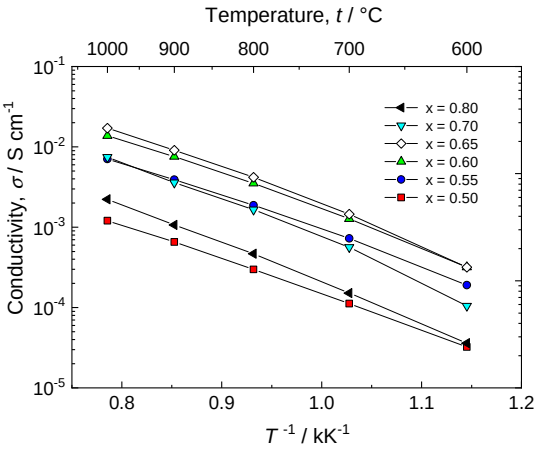


Fig. 3 Arrhenius plot of electric conductivity measured for $Pb_{1-x}La_x(WNb)_{0.5}O_{4+(x-0.5)/2}$.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E15

新規酸素イオン伝導体 $Ba_3MoNbO_{8.5}$ への添加物効果

○石原達己[1,2]、本田時法，JunTae Song，高垣敦(九州大学工[1]，I²CNER[2])

Dopant effects on oxide ion conductivity in new ion conductor, $Ba_3MoNbO_{8.5}$

Tatsumi Ishihara[1,2], Tokinori Honda[1], Jun Tae Song[1] and Atsushi Takagaki[1,2] (Kyushu Univ.,[1] I²CNER.[2])

１．目的

酸化物イオン伝導体は、固体酸化物形燃料電池の電解質や、酸素センサーなどの広い分野への応用を有しており、重要な機能材料である。現在、Y_2O_3 安定化 ZrO_2 が広く用いられており、さらに高い酸素イオン伝導性を有する材料として $LaGaO_3$ およびドープ CeO_2 などが知られている。さらに高い酸素イオン伝導性を有する材料の開発が望まれている。近年、$Ba_3MoNbO_{8.5}$ が比較的、高い酸素イオン伝導性と酸素イオン輸率を示すことが報告された。[1)] 一方、酸素イオン伝導性は V の添加でさらに向上することが報告された。[2)]しかし、この $BaMoNbO_{8.5}$ に関しては、添加物による酸素イオン伝導性の向上に関して、十分、検討されていない。そこで、本研究では $Ba_3MoNbO_{8.5}$ における Nb サイトへの添加物効果について検討を行い、酸素イオン伝導度の向上について検討した。

２．実験

ドーパントを導入した $Ba_3MoNbO_{8.5}$ は、固相反応法によって焼結体を作製した。伝導度の測定は Pt を電極として、4 端子法を用いて、主に空気気流中において行った。伝導度の酸素分圧依存性は、600℃において行い、酸素分圧は、O_2,N_2, CO, CO_2 を所定の組成で混合して変化させた。酸素分圧は、試料の近くに設置された CSY を用いる酸素センサーを用いて測定した。

３．結果および考察

Fig.1 には Nb サイトに種々の添加物を導入した際の伝導度の温度依存性の変化を示した。XRD ではいずれの試料も、第二相の生成は確認されなかったので、置換を行うことが可能であることが分かった。伝導度は、添加物によっていずれも向上した。とくに Ti および Ga の添加が有効であることがわかる。そこで、酸素欠陥の導入は、$Ba_3NbMoO_{8.5}$ における酸素イオン伝導度の向上に有効であると考えられる。Fig.2 には種々の異原子価金属イオンを添加した試料の伝導度の酸素分圧依存性を示す。図に示すように伝導度は広い酸素分圧で、酸素分圧に依存しないことから酸素イオン伝導が主であることがわかる。とくに伝導度の高い Ga および Ti を添加した系では 1～10^{-17}atm 程度の広い酸素分圧で依存しないことから、優れた酸素イオンの安定性を有すると推定される。　Ti について、さらに添加量の影響を検討した。Ti 量を増加したが、伝導度は向上することはなく、むしろ添加量とともに、低下した。そこで、最も高い添加量は、Nb サイトを 10%Ti で添加した試料であった。また、Mo サイトへの Ti の添加も検討したが、Nb および Mo において、添加するサイトの違いは認められなかった。以上より、本研究で Ti を添加した $Ba_3MoNbO_{8.5}$ は YSZ とほぼ匹敵する優れた酸素イオン伝導性を示すことを明らかにした。

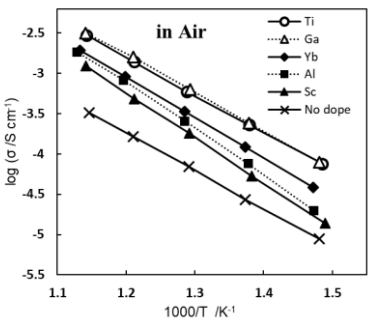


Fig.1 $Ba_3MoNb_{0.9}M_{0.1}O_{8.5}$ の伝導度(温度依存性)
M=Ti, Ga, Yb, Al, Sc

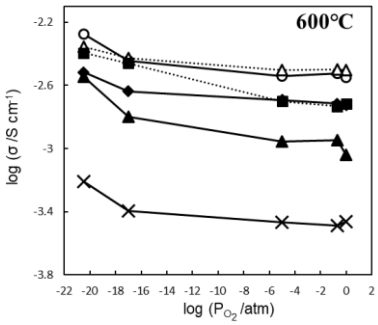


Fig.2 $Ba_3MoNb_{0.9}M_{0.1}O_{8.5}$ の伝導度の酸素分圧依存性

1)S. Fop et al., J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 16764−16769., 2) S. Fop et al. Chem. Mater. 2020, 32, 4724−4733

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E16

CeO_2-ZrO_2 固溶体の酸素吸放出特性に及ぼす Co, Fe 置換の影響

○村上 和仁[1]，石井 暁大[1]，及川 格[1]，高村 仁[1]（東北大[1]）

Effect of Co, Fe doping on oxygen storage characteristics of CeO_2-ZrO_2 solid solution

Kazuto Murakami,[1] Akihiro Ishii,[1] Itaru Oikawa,[1] and Hitoshi Takamura[1] (Tohoku Univ.[1])

1．目的

CeO_2-ZrO_2 は Ce イオンの価数変化に起因して高い酸素吸放出能(OSC)を示すことから、車の排気ガス浄化触媒の雰囲気制御材料として用いられる[1]。しかし、400°C 程度の低温域では CeO_2-ZrO_2 の OSC は高温域に比べ、大きく低下する。近年、ハイブリッド車などの普及によるエンジン温度低下に伴い、低温域での高い OSC が求められている。そこで低温での OSC を向上させるために，$CoFe_2O_4$ の添加が有効であることが先行研究より示唆され、Co や Fe の固溶が原因であると判明した。しかし Co、Fe の固溶限や最適な Co/Fe 比、また特性向上の機構については未だよく理解されていない。したがって、本研究では Co や Fe の固溶量や Co/Fe 比が CeO_2-ZrO_2 の OSC に与える影響を明らかにし、低温域での OSC 改善を目的とした。

2．実験

Co, Fe 固溶 CeO_2-ZrO_2 は Pechini 法により作製され、800°C でか焼された。試料の結晶構造解析には X 線回折法(XRD)が用いられた。酸素吸放出能(OSC)は熱重量分析法(TGA)を用いて、合成空気中と 5%H_2-Ar 雰囲気中の重量差から算出された。また試料の還元挙動および酸素空孔形成における熱力学的パラメータは電量滴定(CT)により評価された。か焼後および還元熱処理後の Co, Fe の存在状態は試料振動型磁力計(VSM)により評価された。

3．結果および考察

Co, Fe を 1:2 で添加した試料では、5mol%のときに $CoFe_2O_4$ の残存による自発磁化が観測され、固溶限は 4-5mol%と推定された。Fig. 1 に 400°C における OSC の Co, Fe 添加量依存性を示す。Co, Fe の固溶量増加に伴い、OSC は向上した。また 20 回の酸素吸放出サイクルにおいても安定な OSC を示した。

Fig. 2 に 800°C と 400°C における OSC の Co, Fe 組成比依存性を示す。800°C では、Fe の添加量増加に伴い OSC は増加した。CT より、これは Fe の還元による寄与と示唆された。400°C では Co のみ添加した試料が最も高い OSC を示した。還元熱処理後の VSM より、Co のみ添加した試料では金属 Co への還元が観測されたが、Co と Fe を 1:2 で共添加した試料では、Co, Fe の金属相への還元の抑制が示唆された。したがって、OSC の値と安定性の観点から低温域での OSC 向上には Co と Fe の共添加が効果的と考えられる。また 400°C と 800°C での異なる傾向について、酸素空孔形成ギブス自由エネルギーから、Fe 添加は高温域での酸素空孔形成を、Co 添加は低温域でのそれを促進することが示唆された。

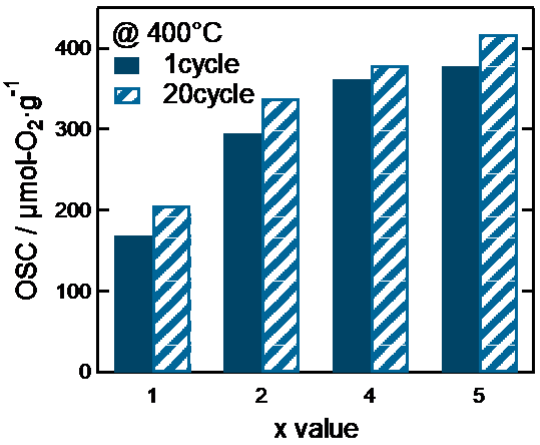


Fig. 1. Oxygen storage capacity of x mol%$CoFe_2O_4$-$CeZrO_4$.

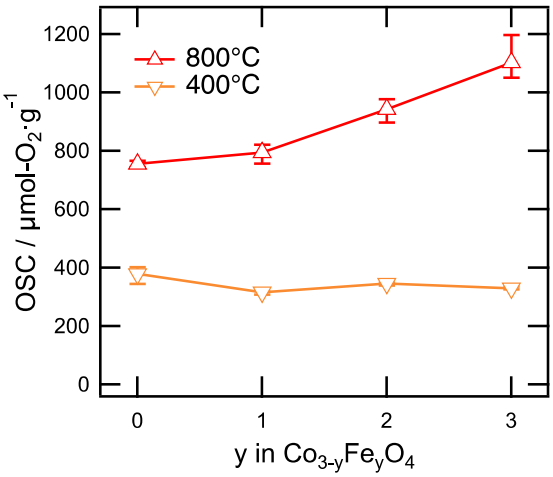


Fig. 2. Oxygen storage capacity of 5mol%$Co_{3-y}Fe_yO_4$-$CeZrO_4$.

1) M. Shelef, R. McCabe, *Catalysis Today*, **62**, 35 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1（一般講演1）

座長:是津 信行(信州大学)

2021年9月8日(水) 08:30 〜 09:30 F会場(S6-1) (E301)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1F01] 電解液を用いたフッ化物シャトル型二次電池のモデル電極による反応機構解析

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

08:30 〜 08:45

[1F02] アルカリ水溶液におけるマグネシウムドープ含水型水酸化ニッケルの充放電特性

○肖 銘祺[1]、池澤 篤憲[1]、荒井 創[1] （1. 東京工業大学）

08:45 〜 09:00

[1F04] Cr(III)リン酸フッ化物の高電位正極特性

○川合 航右[1]、朝倉 大輔[2]、西村 真一[1,3]、山田 敦夫[1,3] （1. 東京大学、2. 産業技術総合研究所、3. 京都大学ESICB）

09:15 〜 09:30

©公益社団法人 電気化学会

1F01

電解液を用いたフッ化物シャトル型二次電池のモデル電極による反応機構解析

○岡崎健一，福永俊晴，小久見善八，安部武志（京都大学）

In-situ EC-AFM investigation of fluorination/de-fluorination reaction
in an electrolyte solution-based fluoride shuttle battery

Ken-ichi Okazaki, Toshiharu Fukunaga, Zempachi Ogumi, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

金属フッ化物の脱フッ化/フッ化反応を電極反応とし，フッ素をベースとしたアニオン種を電荷キャリアとするフッ化物シャトル型二次電池(FSB)は，理論容量の高い正負極活物質の選択により高エネルギー密度化が期待できるため注目されている．有機電解液を使用して室温下でのフッ化物シャトル機構による充放電反応が実証されて以降[1]，様々なタイプの電解液開発が進み[2-4]，フッ化ビスマス(BiF_3|Bi，理論容量:302 mAh･g^{-1})[1,2,5]やフッ化銅(CuF_2|Cu，528 mAh･g^{-1})[3,4]の脱フッ化/フッ化反応が評価された．その結果，各々の電解液に依存して異なる電極反応機構が提案された．本研究では，金属活物質－電解液界面におけるフッ化/脱フッ化反応機構を視覚的に捉えることを目的として，鉛およびビスマス板をモデル電極として，定電流フッ化/脱フッ化反応にともなう表面構造の変化を電気化学－原子間力顕微鏡(EC-AFM)を用いてその場観察した。

２．実験

鉛およびビスマス板は，エメリー紙およびラッピングフィルムを用いて酸化層を除去し平滑面を形成した．電解液としてテトラメチルアンモニウムフルオライド(TMAF)を溶解したイオン液体(TMPA-TFSA)を調製し，参照電極および対極として PbF_2|Pb 電極と白金線をそれぞれ配置した大気被暴露の専用セルを用い，定電流条件下で *in-situ* EC-AFM 測定を行った．測定はタッピングモードで実施した．

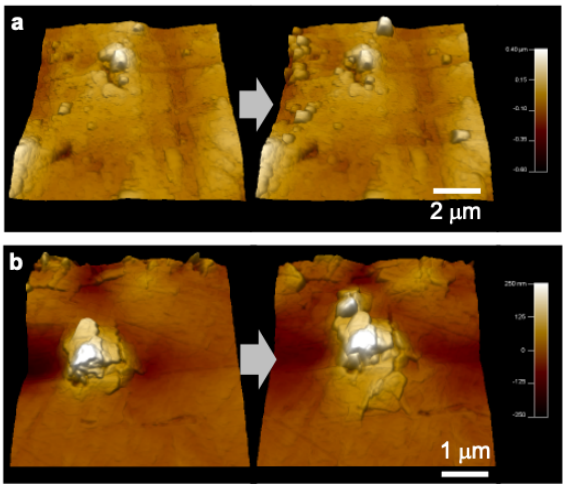


Fig.1. *In-situ* EC-AFM images of (a) Pb and (b) Bi plate during fluorination in TMAF/TMPA-TFSA.

３．結果および考察

各電極のフッ化反応にともなう表面構造の変化を図 1 に示す．図中左側に部分的にフッ化した電極を示し，さらに反応時間を進めた結果を右側に示す．鉛のフッ化過程では，電極表面の任意の点に結晶核が生じ時間の経過とともに成長することが確認された(図 1a)．フッ化過程において鉛の溶解とフッ化鉛結晶の析出/成長が進行する機構が示唆された．一方，ビスマスの場合は電極上の結晶粒界と思われる点からフッ化反応が進行し，サブミクロンサイズの薄片状(厚さ：数十ナノメートル)でクラックを生じながら隆起が伝播する様子が確認された(図 1b)．金属表面の粒界または欠陥部分でフッ化反応が進行し，ビスマスからフッ化ビスマスへの体積変化によるひずみにより隆起したと考えられる．この変化により新たに生じた表面でさらに反応が進行するため，深層部にまでフッ化反応が進行する機構が示唆された．一方，脱フッ化反応ではフッ化反応により生じた結晶や構造変化の一部しか戻らなかった．このように，同一電解液を使用した場合も，金属種に依存してフッ化/脱フッ化反応機構がまったく異なることが明らかとなった．

謝辞： 本研究は NEDO 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)において実施された。

参考文献

[1] K. Okazaki *et al.*, *ACS Energy Lett.* **2**, 1460 (2017), [2] H. Konishi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **164**, A3702 (2017) 他,
[3] V.K. Davis *et al.*, *Science* **362**, 1144 (2018), [4] T. Yamamoto *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 6153 (2019) 他,
[5] T. Yamanaka *et al.*, *ChemSusChem* **12**, 527 (2019) 他.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F02
アルカリ水溶液におけるマグネシウムドープ含水型水酸化ニッケルの充放電特性

○肖銘祺，池澤篤憲，荒井創（東工大）

Charge-discharge characteristics of magnesium-doped hydrous nickel hydroxide in alkaline electrolyte solution

Mingqi Xiao, Atsunori Ikezawa, and Hajime Arai (Tokyo Tech.)

1.目的

電動車用電源や大規模電力貯蔵用電源として、安全性が高い水溶液系電池の期待が高まっている。低コストで安全性の高いニッケル水素電池は、幅広い用途への応用が期待されている。しかし、エネルギー密度が低いという問題を抱えており、さらなる高エネルギー密度化が求められている。現行の正極材料としては、無水型水酸化ニッケルが用いられているが、より高容量の正極材料として、ニッケルを三価以上に充電可能な含水型水酸化ニッケルが知られている。しかし、充放電に伴い無水型に相転移してしまうという問題があり、実用化には至っていない。また、結晶性の高い試料の合成が困難であるため、充放電に伴う結晶構造変化にも不明点が多く残されている。当研究室では、$LiNiO_2$ を出発物質としたソフトケミカル法により、層間にカリウムイオンが挿入された高結晶性の含水型オキシ水酸化ニッケル（$K_xNiO_2{\cdot}nH_2O$）の合成に成功している。しかし、初回放電時に結晶性が大きく低下するという問題があり、充放電時の構造変化を詳細に調べることが困難であった [1)]。そこで本研究では、層間水をより安定に保持することが期待できる層間にマグネシウムイオンが挿入された高結晶性の含水型オキシ水酸化ニッケル（$Mg_xNiO_2{\cdot}nH_2O$）を合成し、その充放電特性を調べた。

2.実験方法

$K_xNiO_2{\cdot}nH_2O$ はソフトケミカル法 [2)] により合成し、そのイオン交換により $Mg_xNiO_2{\cdot}nH_2O$ を得た。合成した試料を活物質（85 wt%）、導電助剤にアセチレンブラック（10 wt%）、バインダーに SBR（5 wt%）、集電体に発泡ニッケルを用いた合剤電極を作製した。作用極に作製した合剤電極、対極にニッケルメッシュ、参照極に水銀-酸化水銀電極を用いた三電極式セルを構築し、29 mA g^{-1} で定電流充放電試験を行った。

3.結果および考察

合成した含水型オキシ水酸化ニッケルの XRD パターンを Fig.1 に示す。いずれの試料においても、不純物相として出発物質である $LiNiO_2$ 由来の反射が認められたが、主相として $Mg_xNiO_2{\cdot}nH_2O$ および $K_xNiO_2{\cdot}nH_2O$ 由来の反射が認められた [1,2)]。003 反射から計算される層間距離は、$K_xNiO_2{\cdot}nH_2O$ が 0.7 nm に対して、$Mg_xNiO_2{\cdot}nH_2O$ が 0.9 nm であった。この層間距離の違いは、$Mg_xNiO_2{\cdot}nH_2O$ が二重水構造 [3)]であることに起因している。Fig.2 に初回放電時の dQ/dV 曲線を示す。$K_xNiO_2{\cdot}nH_2O$ では 0.29 V 付近に 1 段階のプラトーが認められた一方で、$Mg_xNiO_2{\cdot}nH_2O$ では 0.31 V および 0.26 V 付近に 2 段階のプラトーが認められた。このことから、$Mg_xNiO_2{\cdot}nH_2O$ では放電反応が 2 段階で進行していることが示唆された。当日は、その場 XRD を用いた充放電時の結晶構造解析に関しても報告する予定である

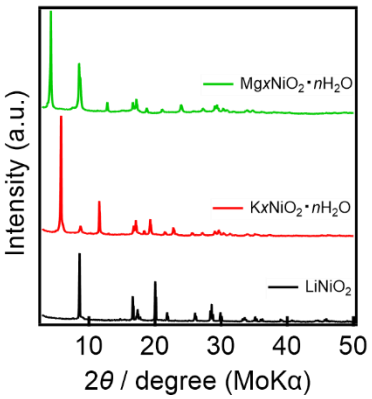


Figure 1. XRD patterns of prepared hydrous nickel

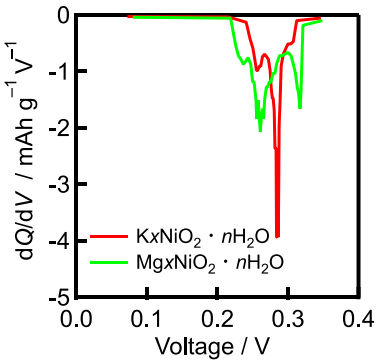


Figure 2. dQ/dV curves of the hydrous nickel hydroxides calculated from the first discharge profiles.

参考文献

1. 今井ら，第 60 回電池討論会要旨集, 1H05 (2019).
2. H. Arai et al., *Electrochim. Acta*., **50**, 1821 (2005).
3. S. Park et al., *Inorg. Chem*., **45**, 3490 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F04

Cr(III)リン酸フッ化物の高電位正極特性

○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 phosphate fluoride
Kosuke Kawai,[1] Daisuke Asakura,[2] Shin-ichi Nishimura,[1,3] and Atsuo Yamada[1,3]
(The Univ. of Tokyo,[1] AIST,[2] ESICB Kyoto Univ.[3])

１．目的

蓄電池の市場拡大に伴い、更なる低コスト化が求められている。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、高い誘起効果を持つフッ素 F の導入による Cr^{4+}/Cr^{3+}酸化還元反応の更なる高電圧化を目指し、$Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$（NCPF）の電極特性評価および反応機構解析を行った。

２．実験

固相法により得られた NCPF 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 β_1 型に帰属され、空間群 $P4_2/mbc$ ($tP144$) 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 0.9 電子反応に相当する可逆容量（56 mAh g^{-1}）が観測された。電極の粉末 XRD パターンに対する 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 測定の結果、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。

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ることが示された。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。

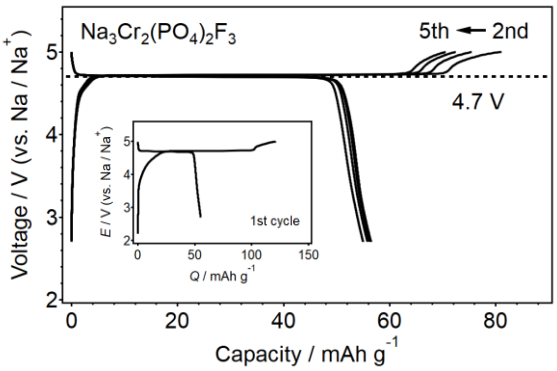


Fig. 1 Galvanostatic charge/discharge curves of NCPF electrode at C/20 in Na half-cell.

(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).
(5) K. Kawai, *et al. Chem. Mater.* **33**, 1373–1379 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション2（一般講演2）

座長:高井 茂臣(京都大学)

2021年9月8日(水) 09:30 ～ 10:30 F会場(S6-1) (E301)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1F05] O3型 $NaFe_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{0.3}O_2$の充放電特性に及ぼす表面酸硫化効果

○相澤 李沙[1]、ゆん ちゃーるす-ぶりん[1]、是津 信行[1] （1. 信州大学）

09:30 ～ 09:45

[1F06] Liイオン電池用バナジン酸塩ガラス正極活物質の充放電特性

○松迫 駿介[1]、森元 悠眞[1]、松尾 紗絵子[1]、今村 涼太[1]、櫻木 貴久[1]、春田 正和[1]、西田 哲明[1]、岡 伸人[1] （1. 近畿大学）

09:45 ～ 10:00

[1F07] リチウムイオン電池の混合正極におけるサイクル特性の解析

○小林 剛[1]、藤原 優衣[1]、大沼 敏治[1] （1. (一財)電力中央研究所）

10:00 ～ 10:15

[1F08] $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$添加による $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$正極特性の向上

○本崎 美夕[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1F05

O3 型 $NaFe_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{0.3}O_2$ の充放電サイクルに及ぼす表面酸硫化効果

〇相澤李沙，Charles-Blin Youn，是津信行（信州大学）

Effects of surface oxysulfidation on the cyclability in O3-type $NaFe_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{0.3}O_2$ cathode for sodium ion batteries

Risa Aizawa, Charles-Blin Youn and Nobuyuki Zettsu (Shinshu Univ.)

１．目的

次世代蓄電池の一つとしてナトリウムイオン二次電池注されている。リチウムイオン二次電池と比べて材料コストや出力特性の面で優位性が高い。しかし，サイクル特性や耐熱性等の基本特性において，リチウムイオン二次電池に劣る。加えて，活物質や電解液，その他周辺材料の開発も十分とは言えない。

正極活物質の一つとして α-$NaFeO_2$ 型 $NaFe_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{0.3}O_2$（NFMNO）に注目した。比較的高い理論容量を示し，またサイクル安定性にも優れる。一方で，電極／電解液界面での高い副反応活性が課題となっている。結晶表面の酸素がもつ非共有電子対による電解液分子への求核反応は，環状カーボネートの開環および電解液中のナトリウム塩の分解を引き起こす。電解液の分解により，正極表面には，無機ナトリウム塩および有機カーボネートからなる抵抗膜を形成する [1]。抵抗膜の過剰成長は電極／電解液界面の抵抗を増加させるため，反応の抑制が求められる。本研究では，酸化物イオンの一部を硫化物イオンで置換した $NFMNO_xS_{2-x}$ を合成し，NFMNO の充放電サイクル特性におよぼす硫化物イオン置換効果について調べた。

２．実験

既往の報告 [2] を参考に，硫黄ドープアモルファスヘテロカーボン粒子と NFMNO 結晶粒子とアモルファスヘテロカーボンを任意の割合で混合し，600℃で混焼することにより，表面酸硫化した $NFMNO_xS_{2-x}$ 結晶粒子を合成した。XRD 測定および FE-SEM 観察から，硫黄置換による NFMNO の結晶構造および粉体の形態変化を評価した。加えて，X 線光電子分光（XPS）測定により表面の化学状態変化を調べた。XPS 測定から，アニオン種の化学組成を同定した。アセチレンブラック，PVDF を含む合剤電極を作製した。対極にハードカーボン，電解液に 2wt%の FEC と 1M の $NaPF_6$ を含む EC-DEC 混合溶液を電解液として用いた，R2032 型コインセルを作製した。充電上限電圧と放電終始電圧を 1.5～4.0（vs Na/Na^+）に設定し，cccv-cc モードで定電流充放電測定を実施した。XPS 測定を用いて，充放電試験後の $NFMNO_xS_{2-x}$ 電極表面の化学状態を分析した。

３．結果および考察

ヘテロカーボンの混焼により，NFMNO の回折線は低角度側にシフトした。(110)，(104)面に帰属される回折ピークから a 軸長，および c 軸長の格子定数を算出した。混合したヘテロカーボン量に依存して，c 軸長が 0.1～0.2 Å 増加した。XPS-S2p3/2 コアレベルスペクトルから，酸硫化物に帰属されるピークが検出された。以上の結果から，NFMNO 表面への硫化物イオンの部分置換が示唆された。

充放電試験結果から，硫黄置換による放電過程における平均電位が約 0.05 V（vs Na/Na^+）低下した。ニッケルの酸化還元電圧が低下していることから，硫黄との配位により，共有結合性が増加したことに由来すると考える。加えて，コインセルの可逆容量は約 127 mAh/g から約 98 mAh/g に低下した。また，容量損失は硫黄置換量に比例することが分かった。

サイクル特性を評価した結果，30 サイクル後における放電容量維持率が 86 %から 80 %に低下した。充放電試験後の NFMNO 電極表面の化学状態を分析した結果，表面酸硫化により，電解液分解（$NaPF_6$）に由来する分解生成物のピーク面積比が減少した。この結果は，表面酸硫化により電極／電解液界面における電解液の分解が抑制されたことを示唆する。

本研究は，科研費：19H04693 および NEDO（官民による若手研究者発掘支援事業の助成）を受けたものである。

(1) M. Gauthier, T. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour etal, *J.Phys. Chem. Lett,* **6**, 4653-4672, (2015)
(2) D-W. Kim, N. Zettsu et al., *J. Mater. Chem. A*, **8** 22302-22314 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F06

Li イオン電池用バナジン酸塩ガラス正極活物質の充放電特性

○松迫駿介 [1]，森本悠眞 [1]，松尾紗絵子 [1]，今村涼太 [1]，櫻木貴久 [1]，春田正和 [1]，西田哲明 [1]，岡伸人 [1]，
（近畿大 [1]）

Charge-discharge capacity of Li-ion battery with a cathode active material of vanadate glass
Shunsuke Matsusako,[1] Yuma Morimoto,[1] Saeko Matsuo,[1] Ryota Imamura,[1] Takahisa Sakuragi,[1] Masakazu Haruta,[1]
Tetsuaki Nishida[1] and Nobuto Oka[1] (Kindai Univ.[1])

１．目的

近年、環境配慮の観点からハイブリッド車（HV）や電気自動車（EV）の開発が盛んに行われており、より多くの電気を貯蔵できる二次電池の開発が期待される。現行のリチウムイオン電池 (LIB) では、一般的な正極活物質に結晶材料が使用されている。例えば $LiFePO_4$ は約 160 mAh･g^{-1} の放電容量を有する。一方、アモルファス (amorphous) のガラスは、マトリックス中に無数の原子サイズの空隙が存在するため、結晶材料よりも多くの Li^+ を貯蔵できると期待される。本研究では、$15Li_2O$･$10Fe_2O_3$･$5P_2O_5$･$70V_2O_5$ ガラス [1] をベースに新規正極活物質を開発し、充放電容量と構造の関係について詳細な測定を行った。

２．実験

$15Li_2O$･$10Fe_2O_3$･$5P_2O_5$･$70V_2O_5$ ガラスを作製するため必要量の試薬を精秤し、混合・溶融・急冷を経て、均質なガラス試料を得た。これを正極活物質として 30 mg を秤量し、アセチレンブラックと PTFE を添加して正極 (10 mmΦ) を作製した。さらに対極に Li 金属を用いてコイン型ハーフセルを作製し、電流密度 (1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mA/cm^2)、電圧範囲 (1.0-3.5 V, 1.5-3.5 V, 1.5-4.5 V) を調節し、15 サイクルまたは 100 サイクルの充放電試験を実施した。ガラス正極活物質の構造解明のため、X 線回折および ^{57}Fe メスバウアー分光測定を実施した。

３．結果および考察

図 1 に X 線回折の結果を示す。1200ºC で溶融急冷した $15Li_2O$･$10Fe_2O_3$･$5P_2O_5$･$70V_2O_5$ 試料は均質なガラスであることが分かった。図 2 に $15Li_2O$･$10Fe_2O_3$･$5P_2O_5$･$70V_2O_5$ ガラスの充放電特性の測定結果を示す (電圧範囲: 1.5-3.5 V, 電流密度: 1.5 mA/cm^2)。図 3 に 100 サイクルまでの放電容量を示す。サイクル特性は、電圧範囲 1.5 V から 3.5 V の間での充放電において最も優れ、その際の放電容量が 250～300 mAh･g^{-1} となった。

メスバウアー分光測定より得られたガラス骨格構造の局所歪みなどの局所構造の詳細については当日報告する。

(1) S. Kubuki, H. Masuda, K. Matsuda, K. Akiyama, A. Kitajou, S. Okada, P. Zsabka, Z. Homonnay, E. Kuzmann, T. Nishida, *Hyperfine Interact.*, **226**, 765-770 (2014).

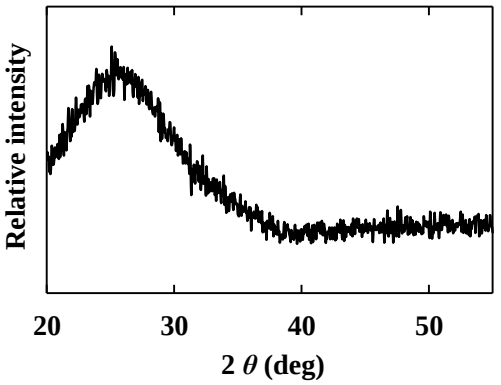


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $15Li_2O$･$10Fe_2O_3$･$5P_2O_5$･$70V_2O_5$ glass recorded at a scanning rate of 0.3 deg min^{-1}.

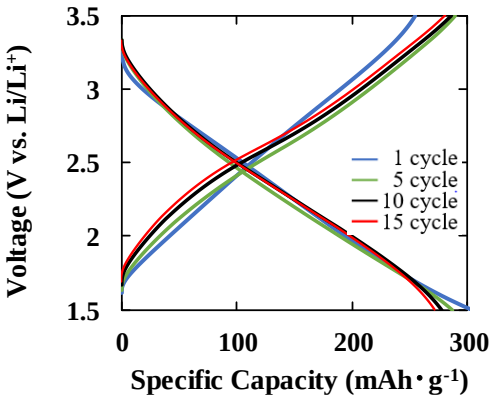


Fig. 2. Charge-discharge profiles of LIB containing$15Li_2O$･$10Fe_2O_3$･$5P_2O_5$･$70V_2O_5$ glass as a cathode active material.

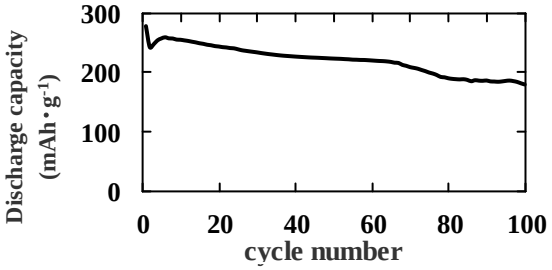


Fig. 3. Discharge capacity of $15Li_2O$･$10Fe_2O_3$･$5P_2O_5$･$70V_2O_5$ glass used as a cathode active material.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F07

リチウムイオン電池の混合正極におけるサイクル特性の解析

○小林剛[1]，藤原優衣[1]，大沼敏治[1]（電中研[1]）

Analysis of Charge-discharge Cycling Performance of Blended Cathode in Lithium-ion Battery

Takeshi Kobayashi,[1] Yui Fujihara,[1] and Toshiharu Ohnuma[1] (Central Research Institute of Electric Power Industry [1])

1．目的

リチウムイオン電池の正極には、単一の正極活物質や複数の正極活物質を混ぜた混合正極が利用されている[1, 2]．$LiMn_2O_4$(LMO)に層状酸化物(例えば $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$(LNC)など)を混ぜると、電解液の分解で生成したフッ化水素(HF)による LMO からの Mn 溶出現象が低減されるため、充放電サイクル特性が改善すると報告されている[1, 2]．しかし、層状酸化物の混合による HF と LMO の反応抑制機構は未だ明らかになっていない．一方、混合正極での異種の正極活物質間で、充放電後の緩和過程において Li の交換が起きていることが報告されている[3, 4]．そこで、本研究では混合正極の充放電後に、Li 以外の遷移金属イオンが正極活物質間を移動し、それが混合正極のサイクル特性の変化に寄与していると想定した．本発表では、充放電サイクル後の混合正極の充放電特性および構造変化を明らかにすることを目的とした．

2．実験

正極活物質の LMO および LNC を 750℃で合成した[1]．これらの活物質を重量比 80：20 で混ぜ、混合正極活物質(BLC)を作製した．これらの活物質(AM)に対して、カーボンブラック（C）とポリフッ化ビニリデン(PVdF)を AM：C：PVdF= 76：15：9wt.%で、N-メチル-2-ピロリドン中において混合し、金属 Al 上に塗布・乾燥した．これらの電極を φ16 mm に打ち抜き(AM 量：10 mg-13 mg)、1 mol/L で $LiPF_6$ を溶解させたエチレンカーボネート：ジメチルカーボネート(DMC) = 50:50vol.%の電解液、金属 Li を用いハーフセルを作製した．ハーフセルを 50℃、60℃でそれぞれ 3.0 V-4.2 V、1C で充放電試験を 200 回繰り返した．充放電サイクル試験の前後において、25℃、3.0 V-4.2 V、C/20 で充放電試験を実施した．

3．結果および考察

50℃の充放電サイクル試験前後での 25℃、C/20 での充放電曲線を Fig. 1 に示す. 充放電サイクル試験により LMO では 24%、LNC では 17%、BLC では 29%の容量低下があり、BLC の容量低下が最も大きかった．さらに充放電サイクル試験により LMO や LNC では充放電曲線の大きな変化は見られなかったが、BLC では、3.4 V 以下に緩やかな放電挙動が見られ、25℃で 3 回繰り返してもその挙動は消失しなかった．さらに 60℃の充放電サイクル試験を行った BLC においても同じ放電挙動を示した．そのため、充放電サイクル試験により、BLC における活物質間の反応が示唆された．X 線吸収微細構造測定や X 線回折測定を実施し、活物質の構造変化について、発表当日に報告・考察する予定である．

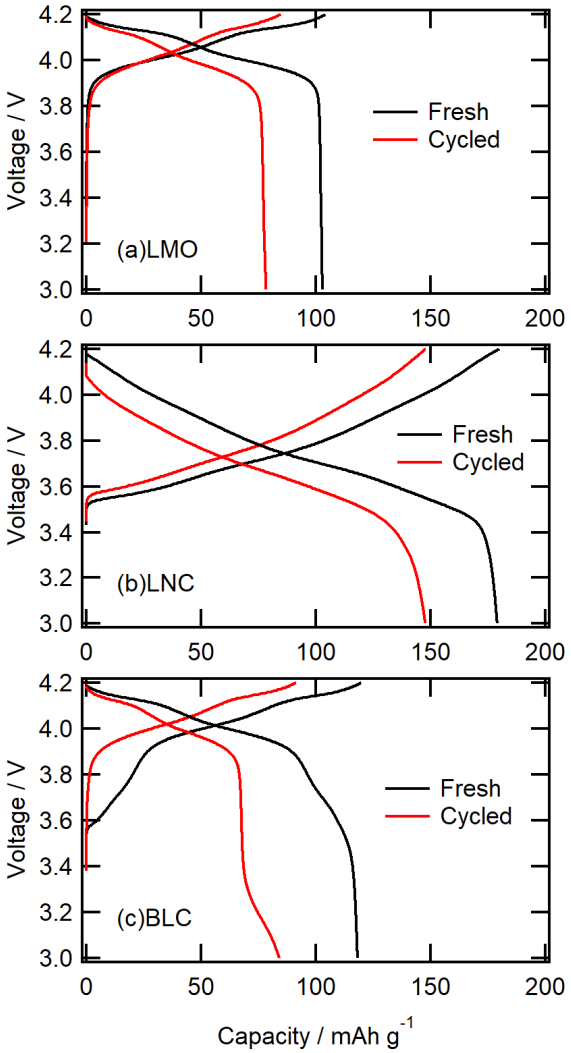


Fig. 1 Charge-discharge curves of half-cells using (a) LMO, (b) LNC and (c) BLC.

(1) T. Numata, *et al.*, *J. Power Sources,* **97**, 358 (2001).
(2) C. Heubner, *et al., Electrochim. Acta*, **269**, 745 (2018).
(3) H. Tanida, *et al., J. Phys. Chem. C*, **120**, 4739 (2016).
(4) T. Kobayashi, *et al., J. Mater. Chem., A*, **5**, 8653 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F08

$LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ 添加による $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 正極特性の向上

○本﨑美夕，棟方裕一，金村聖志（東京都立大学）

Improvement of $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ Cathode Properties by Adding $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$

Miyu Motosaki, Hirokazu Munakata, and Kiyoshi Kanamura (Tokyo metropolytan Univ.)

1．目的

エネルギー密度の高いリチウムイオン電池の実現へ向けて三元系正極材料の応用が進んでいる。Ni 含有率が高いほど三元系正極材料は大きな容量密度を有するが、熱的安定性が低下する問題がある。高い容量密度を維持しながら正極としての安全性を高める方法としてリン酸塩系正極活物質の添加が検討されている。本研究では、高 Ni 含有 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811)正極に $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$(LMFP)を添加し、その電極特性に及ぼす効果を検証した。

2．実験

Li_2SO_4、$MnSO_4・5H_2O$、$FeSO_4・7H_2O$、$(NH_4)_2HPO_4$、carboxy methyl cellulose を用い、N_2 雰囲気下にて 200 ºC、3 時間の条件でカーボンコートされた LMFP の前駆体を水熱法により合成した。得られた粉末を遠心分離と凍結乾燥により回収し、遊星ボールミル(400 rpm, 1 h×10) により粉砕した後 Ar /3% H_2 雰囲気下 にて 700 ºC で 1 時間熱処理を行い、LMFP を得た。粉末 X 線回折、走査型電子顕微鏡より、粒子の結晶構造及び形状を観察した。LMFP と NCM811 の混合比を重量比で 1 : 9、2 : 8、3 : 7、4 : 6 と変えた混合正極活物質を調製した。これに導電助剤としてカーボンナノチューブ、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを 97.6(NCM811+LMFP) : 0.4 : 2 の割合で混合し、溶媒に N-メチルピロリドンを用いてスラリーを調製し、混合正極の多孔質電極を作製した。対極に Li 金属を用いて 2032 型のコインセルを作製し、各混合正極の電気化学特性を評価した。

3．結果および考察

粉末 XRD 測定から、得られた LMFP が単相であることを確認した。Fig. 1 に本 LMFP と NCM811 を混合して作製した正極の 0.1 C における 5 サイクル目の充放電曲線を示す。放電容量は、NCM811 単独の正極が最も大きく、放電電位と放電容量の積から求めたエネルギー密度も最も高い値となった。LMFP を混合した正極では混合比の増加とともに放電容量の減少がみられた。また、LMFP の混合比の増加に伴う放電電流密度(レート)の影響も検討した。Fig. 2 に結果を示す。混合正極はレートの上昇に伴うエネルギー密度の低下が NCM811 単独の正極に比べて小さく、LMFP の添加が効果的に働くことが確認された。これらの結果に加え、当日は NCM811 の熱的安定性に及ぼす LMFP の添加効果も報告する。

(1) J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Juzkov, H. AI-Janaby, J. Electrochem. Soc., 138, 2207 (1991)

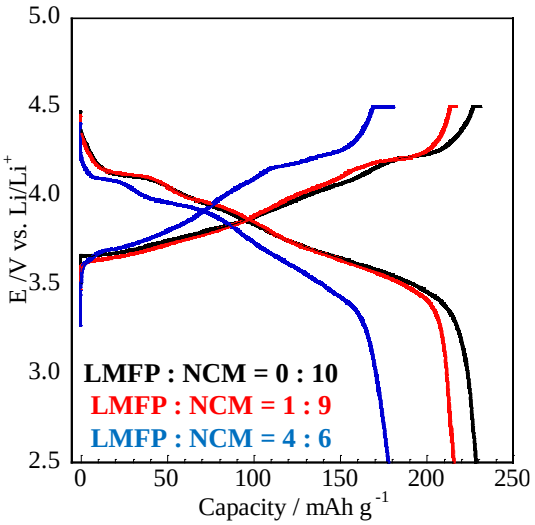


Fig.1 Charge and discharge curves (5 th) of LMFP-NCM811 mixed cathode with different mixing ratios at a potential range of 2.5~4.5 V vs. Li/Li^+ and at 0.1 C-rate.

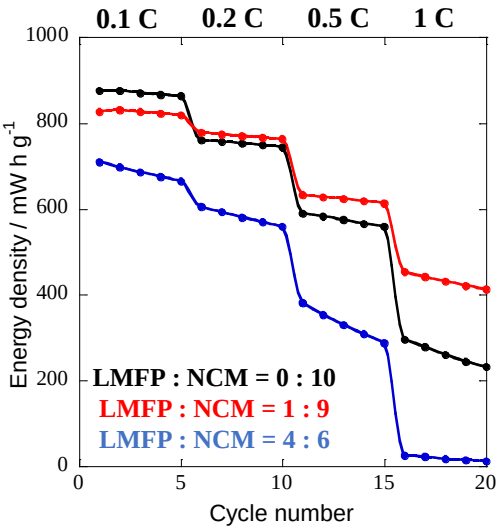


Fig.2 Energy density of LMFP-NCM811 mixed cathode with different mixing ratios as a function of discharge C-rate.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション3（一般講演3）

座長:藪内 直明(横浜国立大学)

2021年9月8日(水) 10:45 ～ 11:45 F会場(S6-1) (E301)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1F09] 0.1Cで高電位領域までリチウム脱離した $Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$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）

10:45 ～ 11:00

[1F10] 酸化物系正極材料における格子酸素安定性と酸素脱離

○中村 崇司[1]、候 雪妍[1]、木村 勇太[1]、為則 雄祐[2]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学、2. JASRI）

11:00 ～ 11:15

[1F12] 量子ビーム実験と第一原理計算を併用した$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$の充放電過程における平均・局所・電子構造のレート依存

○嶋 航汰[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）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

1F09

0.1C で高電位領域までリチウム脱離した $Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ の緩和解析

○亢 健（D3, kang.jian.77w@st.kyoto-u.ac.jp）[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 $Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ after Lithium Extraction down to high potential region at 0.1C

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

$Li(Ni_aCo_bMn_{1-a-b})O_2$ (NCM) は高容量，低コストなどの利点を持つため，電気自動車や電力貯蔵システムの電源の正極材料として優れている．$Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 系は広く研究，実用化されてきたが，近年は高価な Co の置換量の少ない NCM にも注目が集まっている．我々はこれまで Ni-rich な $Li_x(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$ (NCM811) に対して，0.01C で高電位領域 ($x = 0.12 \sim 0.06$) までリチウムを脱離し，構造緩和解析を行った．その結果，脱離直後は主に H3 相が観測されたが，緩和過程で H3 相の一部が H2 相になることがわかった[1]．緩和挙動に対する電流密度の影響を調べるために，今回は NCM811 を用いて，電流密度を 0.1C で高電位領域までリチウムを脱離し，緩和過程における構造変化を測定した．また，NCM において Co の置換量の寄与を議論するために，これまでに報告した $Li(Ni_{0.35}Co_{0.35}Mn_{0.30})O_2$ (NCM353530) の結果を今回の NCM811 と比較する予定である．

2．実験

正極は $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (住友金属鉱山) を活物質とし，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し，乾燥させて作製した．対極には金属リチウム，電解液には 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組み立て，電流密度を 0.1 C で $Li_x(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$ の組成式で $x = 0.12 \sim 0.06$ までリチウム脱離を行った．充電終了後直ちにアルゴン雰囲気でセルを解体し，正極を取り出し気密試料台にセットし，50 時間までの各緩和時間において $15° \leqq 2\theta \leqq 75°$ 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 $Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ を $x = 0.12 \sim 0.06$ までリチウム脱離した後，緩和時間 50 時間まで 10 時間おきに測定した X 線回折パータンを示す．また，18°から 20°までの 003 回折ピークを拡大し，挿入図に示した．18.5° および 19.5°付近のピークはそれぞれ H2 相および H3 相の 003 ピークである．H2 相の 003 ピークは大きな変化が見られなかったが，H3 相の 003 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 H3 相のモル分率の変化を示す．2 相共存であるため，H3 相のモル分率の残りが H2 相のモル分率に相当する．x = 0.12 および 0.09 では H3 相のモル分率には大きな変化が見られなかったが，x = 0.06 では H3 相のモル分率は緩和時間とともにわずかに減少した．これは H3 相の一部が H2 相に変化したと考えられる．以前の 0.01C でリチウム脱離した $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ の緩和解析の結果および 0.1C でリチウム脱離した $LiNi_{0.35}Co_{0.35}Mn_{0.30}O_2$ の結果と比較して議論する予定である．

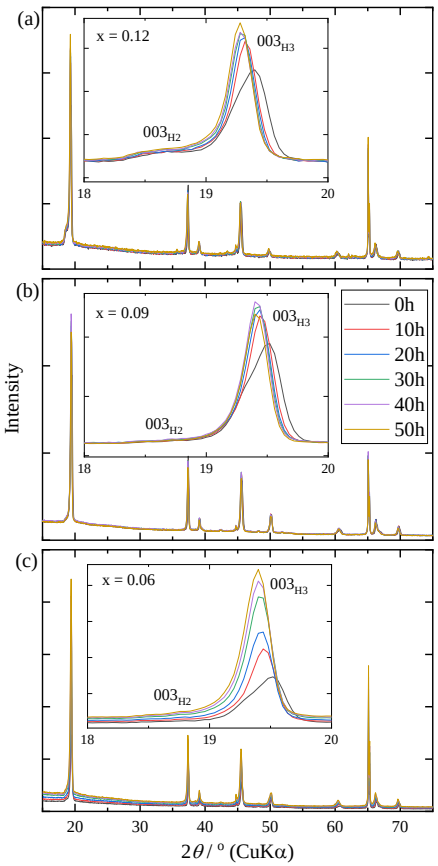


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ obtained at various relaxation time after the termination of lithium extraction. (a) x = 0.12, (b) x = 0.09, (c) x = 0.06.

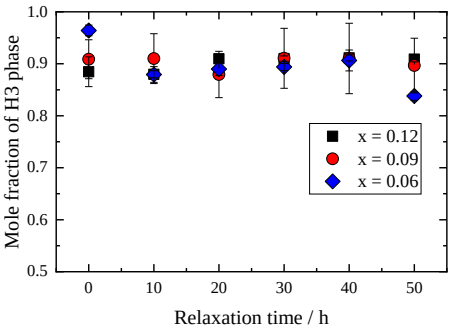


Fig. 2 Obtained mole fraction change of $Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ during the relaxation time.

(1) J. Kang, S. Takai, T. Yabutsuka, and T.Yao, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 010518 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F10

酸化物系正極材料における格子酸素安定性と酸素脱離

○中村崇司[1]，Xueyan Hou[1]，木村勇太[1]，為則雄祐[2]，雨澤浩史[1]（東北大[1]，JASRI[2]）

Lattice Oxygen Stability and Oxygen Release from Oxide-Based Cathode Active Materials
Takashi Nakamura,[1] Xueyan Hou,[1] Yuta Kimura,[1] Yusuke Tamenori,[2] and Koji Amezawa[1] (Tohoku Univ.,[1] JASRI[2])

１．目的

リチウムイオン電池の正極活物質として幅広く利用されているリチウム遷移金属酸化物は優れた電池特性を示す一方、充電状態（脱 Li 状態）において顕著な酸素脱離を起こすことが知られている[1]。脱離した酸素は有機電解液と反応しガス発生や異常発熱の原因となることから、酸素脱離は電池の安全性を低下させる主要因の一つと考えられている。優れた電池特性と高い安全性の両立に向けて、酸化物正極材料における酸素脱離機構を理解し、酸素脱離抑制のための学術的指針を確立することは重要な取り組みである。当グループでは、酸化物系正極の酸素脱離挙動を詳細に評価するため、固体イオニクスに基づいた実験・解析手法を電池材料へ適用することを検討してきた[2, 3]。本発表ではリチウムイオン電池用酸化物正極材料 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を例にとり、酸化物正極材料の格子酸素安定性と酸素脱離について議論する。

２．実験

共沈法により準備した Ni-Co-Mn 炭酸塩前駆体と $LiOH{\cdot}H_2O$ を所定比で混合、焼成することで $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を準備した。対象材料をイットリア安定化ジルコニアチューブに封入し、チューブ内外に Pt 電極を設置することで酸素脱離評価用の固体電解質セルを構成した。セル内部の酸素を電気化学的に排出することで酸素脱離状態を実現し、対象材料の酸素脱離挙動を評価した。また上記電気化学セルを使って、任意量の酸素を脱離した酸素欠損サンプルを準備し、酸素脱離に伴う結晶構造変化を XRD により、電荷補償機構を SPring-8 BL27SU での軟 X 線吸収分光測定により評価した。

３．結果および考察

Figure 1 に $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ の酸素脱離挙動（酸素脱離量 vs. 平衡酸素分圧）を示す。Pristine サンプルから 5 mol%分の酸素を脱離しても、サンプルは還元分解せずに元の層状岩塩構造を維持することが XRD により確認された。つまり本研究で議論するのは、酸素脱離により相変化が起こる前の酸素脱離の初期ステージに該当する。軟 X 線吸収分光測定の結果、2 mol%までは Ni^{3+}が選択的に還元し、さらに酸素脱離が進行すると、Co^{3+}が選択的に還元することが明らかになった。一方、Mn^{4+}は酸素脱離が起こってもほとんど還元しない様子が確認された。$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ における Ni、Co、Mn の形式価数はそれぞれ 2+、3+、4+だが、XAS の結果より Pristine サンプルには微量の Ni^{3+}が存在しており、Ni^{3+}が還元することで酸素の脱離が始まることが分かった。これはつまり、材料中に高価数 Ni が存在すると、格子酸素が不安定化し酸素脱離が促進されることを強く示唆している。上述した一連の結果は、本研究で用いた手法により酸化物正極材料の格子酸素安定性および酸素脱離現象の評価が可能であることを示す好例である。本手法は様々な酸化物系蓄電材料に適用可能であり、次世代電池材料における格子酸素安定性の評価とその機構解明のための有力なアプローチになると期待できる。

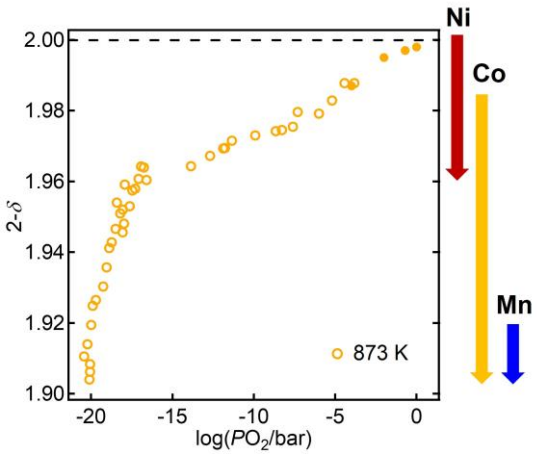


Figure. 1. Oxygen release behavior of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$. Arrows on the right side indicate redox species.

謝辞
本研究は科研費（JP18K05288、JP19H05814）および JACI 研究奨励賞の助成により実施した。

参考文献
[1] I. Belharouak, *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, 329.
[2] X. Hou, *Adv. Energy Mater.*, 2021, in press. DOI: 10.1002/aenm.202101005.
[3] T. Nakamura, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 5009.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F12
量子ビーム実験と第一原理計算を併用した $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$ の充放電過程における平均・局所・電子構造のレート依存

○嶋　航汰，石橋　千晶，石田　直哉，北村　尚斗，井手本　康　（東理大理工）

Rate dependence of average, electronic, and local structure during charge-discharge process of $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$ using quantum beam experiments and first-principles calculations

Kota Shima, Chiaki Ishibashi, Naoya Isida, Naoto Kitamura and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

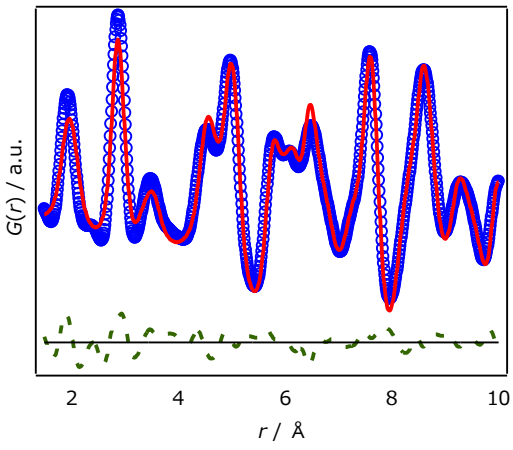
近年、リチウムイオン電池の用途は従来の小型電子機器用電源から車載用電源・大型定置用電源と拡大しており、高エネルギー密度を示す αLi_2MnO_3-$(1-\alpha)Li(Mn_xNi_yCo_z)O_2$ 系正極材料が注目されている。当研究室では固溶体材料における正極特性の組成依存性やレート特性依存性を初回及び 5 サイクル充放電時の構造変化より検討してきた。その結果、$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$ (LMNC1077 と表記)が優れたサイクル特性を示すことが明らかとなり [1]、$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ では、高レートにおいて Mn や Ni が局所構造に影響を与えることが示唆された [2]。しかし、LMNC1077 のレート依存性及び 5 サイクルよりも定常状態である 10 サイクル充放電時の詳細な構造変化は未解明である。そこで本研究では LMNC1077 についてレートを変えた電池特性の評価を行うとともに、10 サイクル充放電時の定常状態における平均・局所および電子構造変化を検討することによって、そのレート依存性を明らかにすることを目的とした。

２．実験

共沈法により LMNC1077 を合成した。得られた試料について粉末 X 線回折測定より相の同定を行い、ICP 測定より金属組成を決定した。電気化学測定として、HS セルを用いて充放電試験 (2.5~4.8V vs. Li/Li$^+$, 0.1C, 1C, 3C) を行い、電池特性について検討した。充放電前と 10 サイクル充放電後について中性子回折測定 (iMATERIA, J-PARC)、放射光 X 線回折測定 (BL19B2, SPring-8) を行い、Rietveld 解析 (Z-code, RIETAN-FP) により平均構造を、MEM (Dysnomia) により電子構造を明らかにした。また、XAFS 測定 (BL14B2, SPring-8) により XANES 及び EXAFS 解析 (Athena, Artemis) を行った。第一原理計算 (VASP) により局所構造モデルを検討し、さらに放射光 X 線全散乱測定 (BL04B2, SPring-8) 及び中性子全散乱測定(NOVA, J-PARC)から PDF 法 (PDFgui) を用いて局所構造解析を行い、電池特性と定常状態における構造変化のレート依存性を検討した。

３．結果および考察

合成した LMNC1077 について粉末 X 線回折測定による相の同定を行ったところ、Li_2MnO_3 型（単斜晶 *C*2/*m*）の構造であることが確認できた。また、ICP 測定より、仕込み通り組成制御されていることを確認した。充放電試験より、0.1C では 200mAh/g を超える容量が得られたが、高レートほど容量が大きく減少した。この原因を検討するために Rietveld 解析を行ったところ、高レートで充放電すると、サイト間の遷移金属の移動がより顕著になり、Li の拡散を阻害している可能性が示唆された。XANES スペクトルの解析により、Ni の価数変化は Mn, Co より大きいことが分かった。さらに、各試料の充放電前から定常状態における局所構造の変化を検討するため、全散乱測定により得られた $G(r)$のフィッティングを行った。その結果の一例を Fig. 1 に示す。PDF 解析の結果より、10 サイクル放電後試料における NiO_6 , CoO_6 八面体のひずみの増加が明らかになり、遷移金属―酸素間の共有結合性の低下による構造の不安定化がレート特性に影響を与えることが示唆された。



○: observed　— : calculated　- - - : residual
Fig.1 PDF-fitting pattern of the electrode after 10th discharge at 1C-rate.

参考文献

1) 桐林夢徳，石田直哉，北村尚斗，井手本康，第59回電池討論会要旨集, 1C13 (2018).
2) 濱田大輔，石田直哉，北村尚斗，井手本康，第59回電池討論会要旨集, 1C14 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション4（一般講演4）

座長:中村 崇司(東北大学)

2021年9月8日(水) 13:30 ～ 14:15 F会場(S6-1) (E301)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1F13] リチウムイオン蓄電池用高耐久性 Ru系高容量正極材料

○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）

13:30 ～ 13:45

[1F14] リチウム過剰系正極材料 Li_2MnO_3-$LiMeO_2$ (Me=Ni, Mn)の結晶二体分布関数PDF解析

○和泉 匡哉[1]、尾原 幸治[2]、廣井 慧[2]、大石 昌嗣[1] （1. 徳島大学、2. 高輝度光科学研究センター（JASRI））

13:45 ～ 14:00

[1F15] Anatase型 TiO_2エピタキシャル膜正極を用いた Li脱挿入時の界面構造変化解析

○吉本 将隆[1]、平山 雅章[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1] （1. 東京工業大学）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1F13

リチウムイオン蓄電池用高耐久性 Ru 系高容量正極材料

○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]）

Li-excess Ruthenium Oxides as Durable and High-Capacity Positive Electrode Materials for Lithium-ion Batteries

Kaito Matsuzaki,[1] Naoaki Yabuuchi,[1] and Yasushi Masahiro [2]
(Yokohama National Univ.,[1] Tanaka Kikinzoku Kogyo Co. Ltd.[2])

1．目的

現在、リチウムイオン蓄電池は電子機器や電気自転車用の電源としての普及が進んでいる。今後、電池にとってより過酷な環境での利用を想定した用途の増加も考えられ、電池材料としても高エネルギー密度化に加え、高温・低温条件化での高い動作安定性も求められている。近年、高容量正極材料として、Li_2MnO_3 系酸化物材料が盛んに研究されているが、アニオンレドックスの可逆性が低い結果、高温でのサイクル特性は不十分である。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と試料の高い電子伝導性により、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、高温・低温環境下でも安定に動作する高性能貴金属 Li_2RuO_3 系材料の電極特性に影響する各種因子について系統的な研究を行い、次世代の高容量電池材料の設計指針を得ることを目的とする。

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 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$ と Li_2RuO_3 ($Li_{1.33}Ru_{0.67}O_2$) の X 線回折図形を示す。いずれもカチオン規則配列層状岩塩型構造に帰属可能な試料が得られた。合成した $Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$ と Li_2RuO_3 を用い、定電流充放電試験を行った結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、$Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$ は 50 ºC 恒温下において、初回エネルギー密度は 1100 Wh kg^{-1} を超えるが、不可逆な酸素脱離が進行し、充放電試験を繰り返すことで、エネルギー密度の低下が確認された。一方、4d 遷移金属イオンを含む Li_2RuO_3 は、50 ℃ という条件下でも電圧と容量の低下は確認されなかった。これは、充放電時に酸素脱離を起こすことなく、ルテニウムイオンと酸化物イオンの安定した酸化還元反応が可逆的に進行していると考えられる。当日はこれらの結果に加えて、Li_2RuO_3 系材料の結晶構造変化など充放電反応機構を調べた結果を元に、高温・低温条件化での動作が必要とされる実用電池での利用の可能性について議論する。

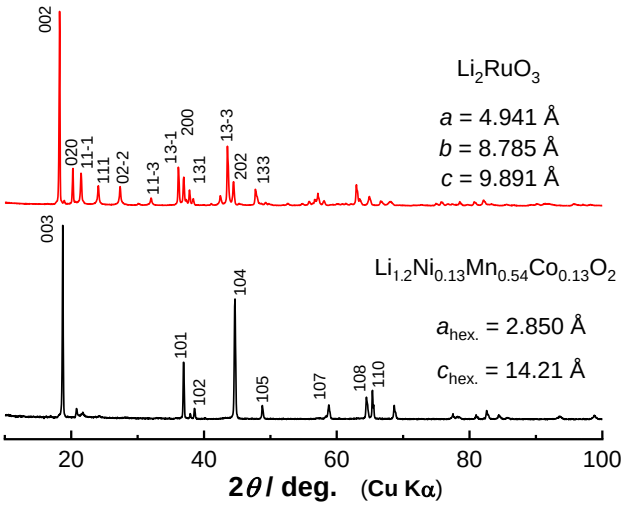


Fig. 1. XRD patterns of $Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$ and Li_2RuO_3.

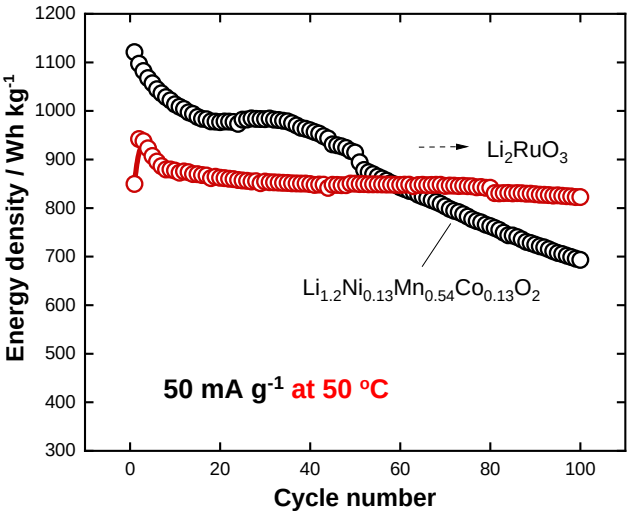


Fig. 2. Comparison of energy density retention for 100 cycles of Li_2RuO_3 and $Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$ in Li cells at 50 ºC.

参考文献 (1) N. Yabuuchi, *Chem. Rec.*, **19,** 692 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム過剰系正極材料 Li_2MnO_3-$LiMeO_2$(Me = Ni,Mn)の結晶二体分布関数 PDF 解析

○和泉匡哉[1]，尾原幸治[2]，廣井慧[2]，大石昌嗣[1]
（徳島大[1]，JASRI[2]）

Crystal pair distribution function analysis of Li-rich layered oxide, Li_2MnO_3-$LiMeO_2$(Me = Ni, Mn)
Masaya Izumi,[1] Koji Ohara,[2] Satoshi Hiroi,[2] Masatsugu Oishi[1]
(Tokushima Univ.,[1] JASRI[2])

１．目的

リチウムイオン電池(Lithium ion battery、LIB)は高いエネルギー密度を持つことから、スマートフォンをはじめとする様々なデバイスに使用されている。これらの更なる高性能化の要求に応えるべく、LIB の高容量化が求められている。そこで、我々は新規正極材料である Li 過剰系層状酸化物正極材料 (Li-rich layered oxides、LLOs)に着目した。その理由は、LLO の実容量が 250 mAh/g 以上を示し、従来の正極材料($LiCoO_2$)の実容量である約 170 mAh/g よりも大きな実容量を有しているからである。(1) この材料は、初期充電過程の 4.5 V 付近で電位平坦部が生じ、この過程で酸素脱離等に伴って不可逆的に結晶構造が再配列し、対称性の低い乱れた構造となる特徴を持つ。以降の充放電過程においては、電位平坦部が消失し、可逆的な充放電特性を示す。(2-4) しかし、不可逆的に生じた乱れた構造と LLO の実容量がどのように関与しているかは明らかになっていない。これまでに我々は、LLO の基幹材料である Li_2MnO_3 を対象として X 線全散乱測定を用いた Pair distribution function (PDF)解析による構造解析を行ってきた(5)。本研究では LLO の実用化を目指し、$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O_2$ [$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$]正極材料に対して PDF 解析を行い、LLO の充放電に伴う構造変化と容量発現との関係性について考察したので報告する。

２．実験

$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O_2$ はまず、Ni、Mn 源の前駆体を液相法にて合成した。その後、得られた前駆体と Li 源を固相法にて合成し目的の粉末試料を得た。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。この合材正極および負極と参照極（リチウム箔）、電解液（1M $LiPF_6$, EC/EMC）を用いて単電池を作製した。カットオフ電圧を 2.0-4.8 V にて充放電評価を 50°C 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。試料を石英キャピラリーに封入して SPring-8 BL04B2 にて X 線全散乱実験を行い、二体分布関数 $G(r)$ を導出した。また、導出した $G(r)$は PDFgui を用いて構造情報を算出した。

３．結果および考察

図 1 に初期状態(pristine)と初期充電後(1c-half(4.4 V)、1c(4.8 V))と初期放電後(1d(2.0 V))における $G(r)$を示す。初期状態から充電後にピーク強度が減少しており、ピーク位置は短距離側へシフトした。放電後は、ピーク強度が増大し、ピーク位置は pristine の $G(r)$よりも長距離側にシフトした。このことから、充電時では、平均構造が乱れるのと同時に高密度化し、放電時では、平均構造が整うと同時に初期状態よりも低密度化する。また、放電後は、初期状態とは異なる $G(r)$を示したことから、初期充放電過程において不可逆的な構造変化することを示している。r = 1.9 Å における Me(Me = Ni、Mn)-O 距離のピーク強度は充電に伴って増大し、放電に伴い減少している。また、r = 2.9 Å における Me-Me 距離のピーク強度は変化しないことから、MeO_6 八面体構造は変化するが、MeO_6 の層構造は変化していないことを示している。初期放電以降では、10 サイクル放電後の $G(r)$は大きな変化が確認されなかったことから、局所構造及び平均構造は可逆的に変化することが示された。発表当日では PDFgui による結果も報告する。

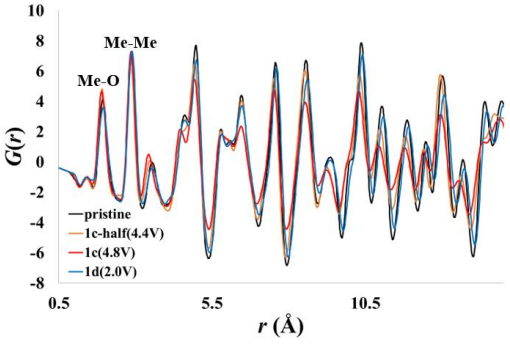


Fig.1. $G(r)$ profiles of $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ samples at pristine state, half charged and charged and discharged states of the 1st cycle.

(1) Z.Chen, et al. Electrochim. Acta,49(7),1079 (2004). (2)M. M. Thackeray, et al. *J. Mater. Chem.* **17**, 3112 (2007). (3) N. Yabuuchi, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4404 (2011). (4) M. Oishi, et al. *J. Power Sources*, **222**, 45 (2013). (5) M. Oishi, K. Ohara, et al. *J. Phys. Chem. C*, **124**, 24081 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F15

Anatase 型 TiO_2 エピタキシャル膜電極を用いた Li 脱挿入時の界面構造変化解析

○吉本 将隆 (D1, yoshimoto.m.ab@m.titech.ac.jp)[1]，平山 雅章[1]，鈴木 耕太[1]，田村 和久[2]，菅野 了次[1]
（東工大[1]，原子力機構[2]）

Lithium insertion/desertion of anatase TiO_2 electrode characterized with an epitaxial-film electrode
Masataka Yoshimoto,[1] Masaaki Hirayama,[1] Kota Suzuki,[1] Kazuhisa Tamura,[2] and Ryoji Kanno[1] (Tokyo Tech,[1] JAEA[2])

1．目的

Anatase 型 TiO_2 はナノサイズ化することで可逆的なリチウム挿入脱離が進行する負極材料である[1]．電気化学界面近傍でのリチウム脱挿入機構を詳細に調べるために，エピタキシャル TiO_2 膜と Li_3PO_4 固体電解質膜からなるモデル固体固体界面を構築し，充放電特性や光電気化学反応特性を調べてきた[2]．本研究では，モデル界面の結晶構造変化を in situ 放射光 X 線回折でその場観測し，バルク材料における結晶構造変化と比較することで，格子歪みがリチウム挿入脱離反応に与える影響を調べた．

2．実験

パルスレーザー堆積法で $SrTiO_3$(100)基板上に集電体 $SrRuO_3$ 膜および anatase 型 Nb:TiO_2 膜電極を積層し，薄膜 X 線回折からエピタキシャル成長を確認した．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 金属負極を積層し薄膜電池を作製した．電圧範囲 3.0-1.0 V で定電流定電圧充放電測定を実施し，リチウム挿入脱離反応の容量，レート特性を調べた．充放電反応時における結晶構造変化は SPring-8 の BL14XU における in situ 放射光 X 線回折測定で検出した．測定は真空セルに設置した薄膜電池に電気化学端子を接続し，電圧を制御しながら実施した．

3．結果および考察

薄膜 X 線回折から $SrRuO_3$(100)/$SrTiO_3$(100)上に合成した TiO_2 膜は，面直方向に 004 反射のみ，面内方向に 040 および hkl 反射が観測され，エピタキシャル成長を観測した．バルク材料と比べて格子が面内方向に膨張，面直方向に収縮した．$SrRuO_3$ が TiO_2 と比べて大きな面内格子を有するために，TiO_2 格子が規制されたと考えられる．作製した薄膜電池は anatase 型 TiO_2 の Li 挿入脱離に対応する可逆的な充放電曲線を示した．一方で，リチウム挿入反応の容量は定電圧保持時間 72 h では 120 mAh g^{-1} を示したが，保持時間を短くするにつれ大きく減少し，リチウム挿入時の反応抵抗が大きいことがわかった．Fig.1 に面直 004，面内 040 反射の in situ X 線回折図形を示す．面直 004 反射は Li 挿入時に低角側にシフトするとともに，Li rich 相への相転移に帰属される反射が L=1.70 付近に観測された．ナノサイズ TiO_2 粉末では，Li poor 相，rich 相ともにリチウム挿入時に c 軸は収縮することが報告されており[3]，異なる構造変化を示した．面内 040 反射はリチウム挿入につれて高角側にシフトし，Li rich 相への転移に伴うピークは観察されなかった．集電体膜による格子規制で面内方向の格子変化が制限されたためと考えられる．リチウム挿入が脱離と比較して進行しづらいことは，リチウム挿入時の格子変化の抑制に起因すると推察される．以上より，anatase 型 TiO_2 エピタキシャル膜を用いて，格子歪みがリチウム挿入脱離反応速度に影響を与えることを明らかにした． これまでに報告されている層状岩塩型 $LiMO_2$ (M=Co, Ni, Mn)およびスピネル型 $LiMn_2O_4$ エピタキシャル膜電極では，リチウム脱離挿入速度に大きな違いは観測されておらず，格子制御によるリチウム脱挿入特性改善の観点からも興味深い．

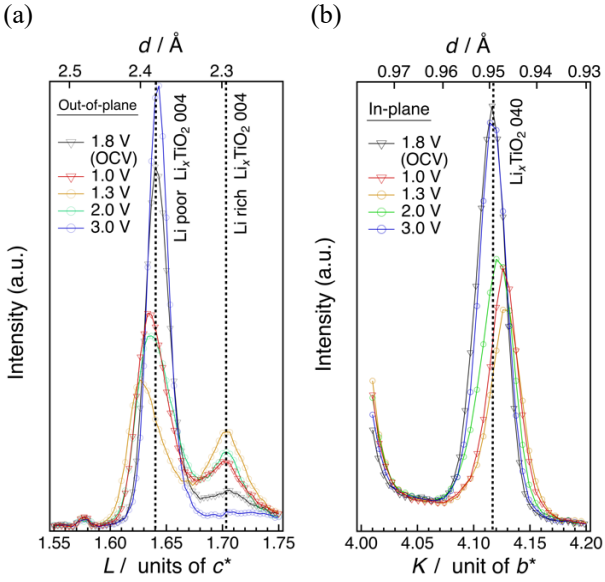


Fig.1 In situ XRD patterns of out-of-plane 004 and in-plane 040 diffraction peaks of the Nb:TiO_2(004) film.

(1) M. Wagemaker et al., *J Am. Chem. Soc.*, **129**, 4327 (2007).
(2) 吉本ら，*電気化学会第 88 回大会*, 3H06 (2021).
(3) M. Wagemaker et al., *J Am. Chem. Soc.*, **125**, 840 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション5（一般講演5）

座長:石田 直哉(東京理科大学)

2021年9月8日(水) 14:15 〜 15:00 F会場(S6-1) (E301)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1F16] A Quantitative Study of The Resistance at The Interface of $LiCoO_2$ Electrode and [Li(G4)][TFSA] Ionic Liquid Electrolyte

○鄧 俊[1]、西尾 和記[1]、渡邊 佑紀[1]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1] （1. 東京工業大学）

14:15 〜 14:30

[1F17] バインダーフリー薄膜電極を用いた電池用活物質材料の精密電気化学計測

○米山 直希[1]、細矢 佳、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学）

14:30 〜 14:45

[1F18] 単粒子電気化学測定を用いた正極活物質/電解液界面への添加剤のその場導入の評価

○高井 香沙音[1]、高橋 圭太朗[1]、宮内 響[1]、西川 慶[2]、中村 龍哉[3]、関 志朗[1] （1. 工学院大学、2. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構、3. 兵庫県立大学）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1F16

A Quantitative Study of The Interface Resistance at $LiCoO_2$ Electrode and [LiG4][TFSA] Ionic Liquid Electrolyte

○Jun Deng (D2, deng.j.ab@m.titech.ac.jp), Kazunori Nishio, Yuki Watanabe, Ryota Shimizu, and Taro Hitosugi
(Tokyo Institute of Technology)

1. Introduction

Ionic liquids are expected to be high-performance electrolyte materials for Li-ion secondary batteries because of their high ionic conductivity, wide potential window, low vapor pressure, and high flame resistance [1]. For a practical application, understanding the origin of the interfacial resistance at the interface of ionic liquids and positive electrodes is essential to achieve fast charging and discharging and stable battery operations [2]. To investigate the interfacial resistance quantitatively, in this study, we fabricated a model battery composed of $LiCoO_2$ (LCO) epitaxial thin films as the positive electrode and an ionic liquid of glyme-lithium equimolar complex, [Li(G4)][TFSA] [3], as electrolyte.

2. Experiments

First, a 70-nm-thick Au(111) thin film was deposited on an Al_2O_3(0001) substrate using direct current magnetron sputtering. Second, a 40-nm-thick LCO(001) thin film was deposited on the Au(111) film using radio frequency magnetron sputtering. The LCO thin-film electrode sample was transferred into an Ar-filled globe box without exposure to the air to suppress any contaminations. A [Li(G4)][TFSA] ionic liquid was fabricated in the globe box by mixing tetraglyme (G4) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSA) in an equimolar amount. Battery operation was tested using a three-electrode type battery cell, where the LCO(001) thin-film electrode (working electrode) and lithium foils (reference and counter electrodes) were immersed in [Li(G4)][TFSA] (Fig. 1a).

3. Results

Figure 1b shows the cyclic voltammogram. Sharp oxidative and reductive current peaks corresponding to the extraction and insertion of Li ions in the LCO were observed at 3.92 and 3.89 V vs. Li/Li^+, respectively. Thus, we succeeded in battery operation using the LCO(001) epaxial thin-film electrode. Details of quantitative evaluation of the interfacial resistance are discussed.

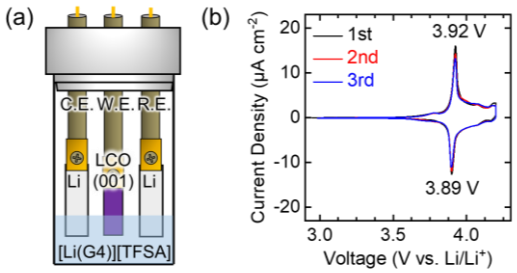


Fig. 1. (a) Schematic of a three-electrode type battery cell. (b) Cyclic voltammogram.

(1) M. Watanabe, K. Dokko, *Chem. Rev.*, **117**, 7190 (2017).
(2) X. Wang, Y, Gogotsi, *Nat. Rev. Mater.*, **5**, 808 (2020).
(3) K. Yoshida, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F17

バインダーフリー薄膜電極を用いた電池用活物質材料の精密電気化学計測

○米山直希，細矢　佳，津田哲哉，桑畑　進（阪大院工）

Precise electrochemical measurements of battery active materials using binder-free thin film electrodes

Naoki Yoneyama, Kei Hosoya, Tetsuya Tsuda and Susumu Kuwabata (Osaka Univ.)

１．目的

Li イオン電池の電極には、活物質、バインダー、導電助剤から構成される合剤電極を使用することが一般的であるが、活物質材料そのものの特性を精密に捉え、材料設計にフィードバックするデータを収集することは難しい。活物質を高速かつ高感度で分析評価する方法として単粒子測定法があるが[1,2]、マイクロプローブ電極を測定対象に接触させるという高度な技術が必要とともに、計測できる粒子の大きさに制限がある。当研究室では、泳動電着法を適用することでマイクロサイズの Si 粒子が約 3000 μm^2 に 1 個の割合で固定されたバインダーフリー電極を作製し、単粒子測定法に匹敵する速度・感度で粒子の電気化学特性評価が可能なことを報告している（微量粒子測定法）[3]。それを基盤として、より簡便に精密計測を可能とする新規方法を開発することが本研究の目的であり、バインダーフリー薄膜電極の有用性について調査した。

２．実験

モデル電極活物質として、マイクロサイズ $LiCoO_2$（LCO）粒子を用いた。アセトンに LCO 粒子を 20 g L^{-1} になるように加え、超音波振動を行うことで懸濁液を作製した。集電体として用いる Al 板上に懸濁液を滴下し、バインダーフリー薄膜電極を作製した。セパレーターに電解液を含侵し、バインダーフリー薄膜電極、セパレーター、Li 箔の順に重ねたものをテフロンブロックで挟み、ネジで固定することで 2 極式セルを作製した。電解液には lithium bis(fluorosulfonyl)amid（Li[FSA]）と 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide（[C_2mim][FSA]）を 16.7-83.3 mol%の比で混合したものを使用した。

３．結果および考察

調製した LCO 粒子懸濁液には様々な粒径の LCO が含まれており、それを分画することを行った。懸濁液を 300 rpm で 30 秒間遠心分離し、上澄みを回収したところ平均粒径 4 μm の LCO 懸濁液となっていることが分かった。この懸濁液を用いてバインダーフリー LCO 薄膜電極を作製し、サイクリックボルタモグラムを行った結果を **Fig. 1** に示す。一般的な LCO 合剤電極よりも明瞭な酸化還元波が得られた。その際のピーク電位は、LCO 単粒子測定によって得られているリチウム化・脱リチウム化反応の電位とほぼ一致しており、サイクルを繰り返しても大きな変化は無かった。分画を行わない LCO を用いて作製した電極は、合剤電極で得られるボルタモグラムのように、酸化還元波はブロードになっただけでなく、サイクル毎の劣化が激しく、詳細な電極反応解析を行うには不適であった。このように懸濁液の調製条件を最適化することで、電池活物質の電気化学特性がバインダーフリー薄膜電極により、簡便に評価できるようになった。

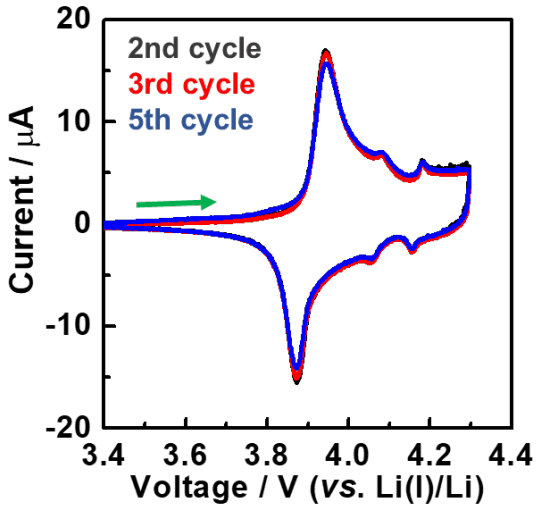


Fig. 1 Cyclic voltammograms recorded at a binder-free $LiCoO_2$ microparticle electrode in a 16.7-83.3 mol% Li[FSA]-[C_2mim][FSA] at 298 K. The scan rates were 1.0 mV s^{-1}.

(1) I. Uchida, H. Fujiyoshi, and S. Waki, *J. Power Sources*, **1997**, 68, 139-144.
(2) K. Nishikawa, H. Munakata, and K. Kanamura, *J. Power Sources*, **2013**, 243, 630-634.
(3) K. Hosoya, T. Tsuda, and S. Kuwabata, *J. Power Sources*, **2020**, 459, 228041.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F18

単粒子電気化学測定を用いた添加剤の正極活物質/電解液界面への影響評価

○髙井 香沙音[1], 高橋 圭太朗[1], 宮内 響[1], 西川 慶[2], 中村 龍哉[3], 関 志朗[1]
（工学院大院工[1], 物材機構[2], 兵庫県大[3]）

Evaluation of the Effect of Additives at the Interface between Positive Electrode Material and Electrolyte Using Single Particle Electrochemical Measurements

Kasane Takai[1], Keitaro Takahashi[1], Hibiki Miyauchi[1], Kei Nishikawa[2], Tatsuya Nakamura[3], and Shiro Seki[1]
(Kogakuin Univ. [1], NIMS[2], Hyogo Univ. [3])

１．目的

電気自動車と電力の供給安定化の普及のため，近年リチウムイオン電池（LIB）の性能向上が求められている．LIB のシート電極は，活物質，導電助剤，結着剤の合剤として構成され，従来の電気化学測定法では活物質のみの影響を評価することが困難であった．そこで，微小電極を用いることで活物質単一粒子の電気化学的特性を抽出できる単粒子電気化学測定法が提案されている．先行研究(1)では単粒子電気化学測定により活物質と電解液の界面抵抗の詳細分離を可能としたが，活物質と微小電極との接触等に課題が残っていた．そこで，本研究は改良した微小電極を用いて単粒子電気化学測定を行い，1 粒子の活物質の抵抗成分の可視化を試みた．

本報告では，単粒子電気化学測定を用い充放電測定と交流インピーダンス測定を行った結果について述べる．

２．実験

ϕ 30 μm の Pt 線をガラス細管で被覆し，先端を研磨したものを作製し微小集電体として使用した．

Ar 雰囲気下のグローブボックス内(露点<-90 ℃)にて，負極に Li 箔(ϕ 10 mm)，電解液(1mol-$LiClO_4$/kg-PC)，正極活物質粒子に $LiCoO_2$ (粒径 20-30 μm)をそれぞれ用いて開放型セル(Fig.1)を構成した．マニピュレーターを用いて活物質粒子に微小集電体を接触させ，自然電位測定により導通を確認した後に，定電流充放電(電圧範囲：2.5-4.4 V)を行いその活物質容量及び繰り返し特性を測定した．更に交流インピーダンス測定(保持電圧：4.2 V，印加電圧：100 mV，周波数：500 kHz-10 mHz)を行い抵抗成分の検出を試みた．

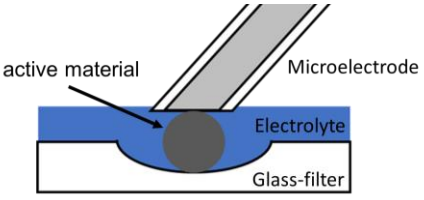


Fig.1 Schematic illustration of the cell for the single particle electrochemical measurement.

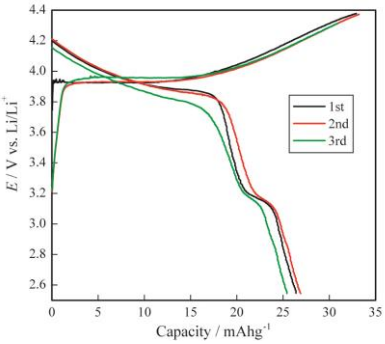


Fig.2 The charge / discharge profiles (constant current:5 nA, LCOca. 24 μm diam).

３．結果および考察

Fig.2 に定電流充放電測定の結果を示す．充電・放電電圧ともに設定値に達したことが確認され，少なく見積っても活物質を真円と仮定しその重量を理論密度，計測粒径より約 25 $mAhg^{-1}$ の安定した繰り返し充放電容量を示し，現実的に妥当と考えられる容量と可逆性を実現したことから，活物質粒子の全体が電解液に接触していると考えられる．また，放電曲線に 2 段目の変曲点が現れたことから，3.2 V 付近で活物質の構造が変化すると考えられる．

Fig.3 に交流インピーダンス測定の結果を示す．抵抗成分を表す半円弧が 2 つ確認できた．活物質単一粒子(粒径 25 μm)に対して負極の Li 箔(ϕ 10 mm)が十分に大きいことから負極の抵抗成分は無視できる．したがって，高周波側が電解液/活物質界面，低周波側が活物質粒子の内部抵抗を表すと考えられる．

本講演では，詳細な実験方法及び抵抗の帰属手法を含め，各々の条件における電気化学的特性について報告を行う．

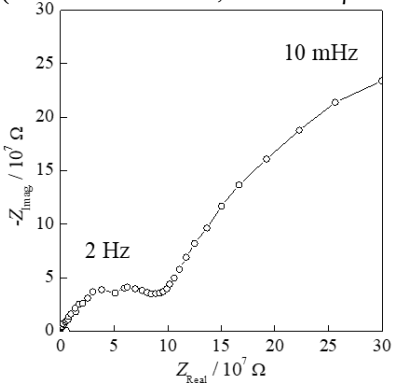


Fig.3 Nyquist plot (hold voltage:4.2 V, LCOca. 25 μm diam) of prepared cell.

(1) T. Saito, *et. al.*, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 16758, (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション6（一般講演6）

座長:四反田 功(東京理科大学)

2021年9月8日(水) 15:15 ～ 16:15 F会場(S6-1) (E301)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1F19] 単粒子電気化学測定の各種正極材料への展開と塗布型正極との相関検討

○澤橋 保[1]、中村 龍也[2]、西川 慶[3]、小林 剛[4]、平岡 紘次[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学大学院、2. 兵庫県立大学、3. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、4. 電力中央研究所）

15:15 ～ 15:30

[1F20] パルス印加単粒子測定を用いた三元系正極活物質の電気化学特性評価

○蔦 舞[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

15:30 ～ 15:45

[1F21] $LiMn_2O_4$正極の活物質粒径推定を目指したインピーダンス測定・解析

○藤原 優衣[1]、小林 剛[1] （1. 一般財団法人　電力中央研究所）

15:45 ～ 16:00

[1F22] 三元系正極多孔質電極内の直流イオン伝導性評価

○小澤 祥太[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1 F19

単粒子電気化学測定の各種正極材料への展開と塗布型正極との相関検討

○澤橋 保[1]，中村 龍哉[2]，西川 慶[3]，小林 剛[4]，平岡 紘次[1]，関 志朗[1]
（工学院大院工[1]，兵庫県大[2]，物質・材料研究機構[3]，電力中央研究所[4]）

Application of single-particle electrochemical measurement to various cathode materials and correlation study with coated cathode

Tamotsu Sawahashi[1], Tatsuya Nakamura[2], Kei Nishikawa[3], Takeshi Kobayashi[4], Koji Hiraoka[1] and Shiro Seki[1]
(Kogakuin Univ.[1], Hyogo Univ.[2], National Institute for Materials Science[3], Central Research Institute of Electric Power Industry[4])

１．目的

電池の電極材料に用いられる活物質は、電池性能に大きく関与する物質である。現在、様々な場面で用いられているリチウムイオン電池には正極材料として $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ などが採用されているが、更なる性能向上のため反応カチオン 2 種の変化を伴う新規正極材料の開発が進められている。本研究では、5 VLi 系級正極材料である $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$[1](LMNO)、Na 系級正極材料である $NaCoO_2$(NCO)や $Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$[2](NCPP)に着目し電気化学的特性の評価を試みた。一般的な塗布型電極を用いた電気化学測定は、導電助剤などの構成材料や電極表面の多孔性・電極厚み等の影響が反映されるため、活物質本来の性能を抽出し、明確に得ることが難しい。このため、活物質 1 粒子の電気的性質を評価する単粒子測定の結果を塗布型電極のそれと相関付け、検証することを試みた。本研究では正極活物質単一粒子(LMNO,NCO,NCPP)の計測を試みた。

２．実験

本研究はアルゴン不活性雰囲気下のグローブボックス(GP)内で測定を行った。単粒子電気化学測定では、活物質単一粒子径は 10-20 μm のため、ϕ10 μm の Pt 線をガラス被覆したマイクロプローブを用いて、単一粒子への接触を試みた。Pt 線の断面径を粒径と同等にすることで、効率的な測定を可能とした。デジタルマイクロスコープで外観を把握しながら、Fig.1 に示す $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 単一粒子の電気化学的特性の計測を行った。電解液として 1.0 M-$LiClO_4$/PC、参照極として Li 箔を用いて、GB 内の開放にてセルを作製し、カットオフ電圧 2.5V-5.0V の条件で充放電測定を行った。

また、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$-アセチレンブラック-PVdF（重量比 86:7:7）の合材を正極とし、電解液・負極は単粒子測定と同一のものを使用したコイン電池を作製し、単粒子電気化学測定と同様に充放電測定を実施して、それぞれの電気化学的特性の相互比較を行った。

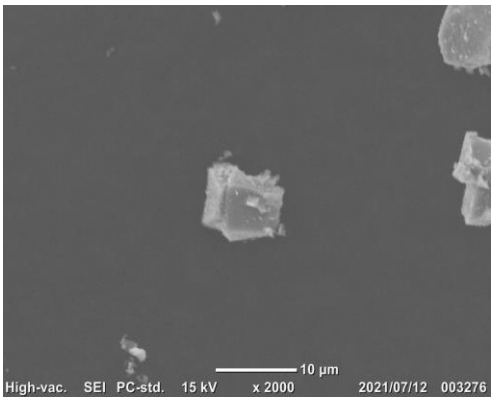


Fig.1. SEM image of $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ single

３．結果および考察

Fig.2 に $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 単一粒子の充電曲線を示す。目測による粒径、理論密度より求めた活物質 1 粒子の重量を基にした容量から考えると、妥当な値に近い充電容量の充電曲線が得られた。しかし、セルの劣化が激しく高い可逆性を得ることは難しかった。

発表当日は、LMNO,NCO,NCPP 等の単粒子充放電特性、及び塗布型正極を用いたコインセルの電気化学的特性との比較について報告を行う予定である。

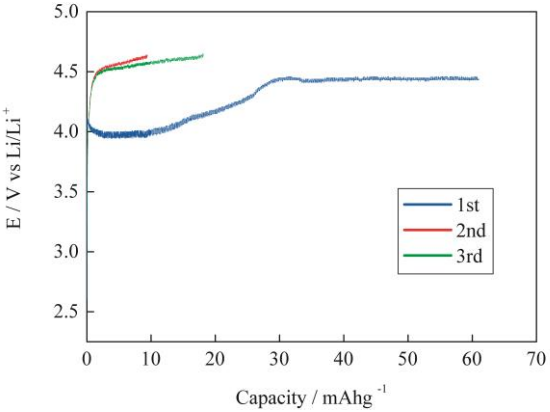


Fig.2 Charge profiles of single particle cell at 1st ~ 3rd cycles

[1] T. Konya *et al.*, *Powder Diffraction*. 34 (2019).
[2] M. Nose *et al.*, *Power Sources*, 234, 175-179 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F20

パルス印加単粒子測定を用いた三元系正極活物質の電気化学特性評価

〇蔦 舞，棟方 裕一，金村 聖志（東京都立大学）

Electrochemical Characterization of Ternary Cathode Active Materials Using Pulse Applied Single Particle Measurement

Mai Tsuta, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan University)

1．目的

リチウムイオン電池の特性は、電極活物質の電気化学特性に大きく依存する。一般的に、電極活物質の電気化学特性はコンポジット電極を用いて評価されるが、その電気化学応答には導電助剤やバインダーの混合比、電極の厚さや多孔度の影響が含まれる。そのため、電極活物質の本来の電気化学特性を正確に評価することが困難である。我々はこの問題を解決するため、導電助剤やバインダーの影響を排除できる単粒子測定に取り組んできた。本研究ではより高い精度で電極活物質の電気化学パラメータを導出するために、単粒子測定にパルス印加試験を組み合わせ、三元系正極材料の評価を行った。

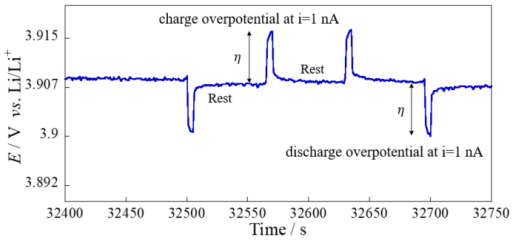


Fig. 1 Schematic diagram of the pulse application

2．実験

正極活物質に $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$(NCM622)、対極に Li 金属、電解液に 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/ ethylene carbonate : propylene carbonate = 1 : 1 (in vol.)を用いた。Ar 雰囲気のグローブボックス内に設置した光学顕微鏡で観察しながら、マイクロ電極の先端を活物質粒子に接触させ単粒子測定を行った。最初に放電容量を確認するため、カットオフ電位を 2.5 - 4.3 V vs. Li/Li^+として、1 nA で 3 サイクルの充放電試験を行った。その後、再び 1 nA の電流値で充電し、depth of discharge(DOD) 30 %まで 1 nA の電流値で放電し、パルス印加試験を行った。Fig. 1 に示すように、1 nA で i×5 秒間放電を行った。その後、レストを 1 分間おき、平衡電位を確認した。その後、i nA で 5 秒間充電を行い充電時の過電圧を確認した。続いて、1 nA で i×5 秒間充電を行い、レストを 1 分間おき、平衡電位を確認した。その後、i nA で 5 秒間放電を行い放電時の過電圧を確認した。この i の値を 1 から 20 まで増加させることで放電と充電のレート試験に相当する電気化学応答を得た。電流と過電圧の関係を表すターフェルプロットを作成して各電気化学パラメータを導出した。この測定を DOD50, 70 %についても同様に行った。

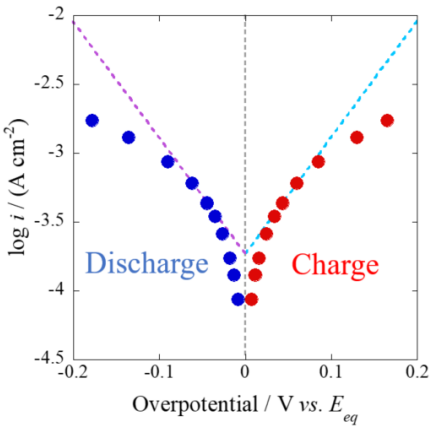


Fig. 2 Quasi Tafel plot of NCM622 single particle obtained at DOD 30%

3．結果および考察

パルス印加試験から得られた充電・放電それぞれに対応するターフェルプロットを Fig. 2 に示す。本プロットより、充電反応と放電反応の進行のしやすさの比に相当する電荷移動係数 α は 0.501(DOD30%)と求められた。Fig. 3 にターフェル式のフィッティング直線と平衡電位の交点から求まる交換電流密度から導出した電荷移動抵抗を示す。DOD の増加に伴って抵抗が増加した。放電が進むにつれてリチウムイオンが活物質と電解液の界面を通過しづらくなっていることを示唆している。当日は $LiLoO_2$ 粒子の評価結果も交え、Li^+イオンの拡散係数や交換電流密度の値についても報告する。

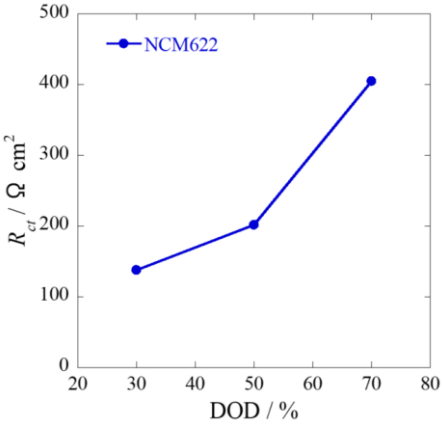


Fig. 3 Charge transfer resistance of NCM622 single particle as a function of DOD

(1) Allen J. Bard, Larry R.Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. **3**, 103-107, (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F21

$LiMn_2O_4$ 正極の活物質粒径推定を目指したインピーダンス測定・解析

○藤原優衣 [1]，小林剛 [1]（電中研 [1]）

Impedance Measurement and Analysis for Estimation of Particle Size of $LiMn_2O_4$ Cathode Active Material
Yui Fujihara[1], and Takeshi Kobayashi[1] (Central Research Institute of Electric Power Industry [1])

1．目的

リチウムイオン電池の電極反応におけるインピーダンス応答は一般的に、Randles 型回路で表されることが多い(Fig. 1)．この場合、活物質固体内拡散を表す Warburg インピーダンスの応答は、式(1)のように表され（R_{wo} は定数、δ は Li の固体内拡散長、D は拡散係数）、高周波数から掃引すると、円弧に続いて現れる 45° の直線と Z' 軸に垂直な発散挙動が現れる(Fig. 1)．拡散長 δ は活物質半径に相当するが、インピーダンス解析によって実験的に活物質粒径を決定した例は少ない [1]．これは、多孔性構造の電極に浸透した電解液中の Li イオン拡散が、Warburg インピーダンスで現れる 1 Hz 以下の低周波数領域のインピーダンス挙動に影響を与えるため [2,3]、電極の多孔性に依って Randles 型回路では解析できない場合が多いためと考えられる．そこで本研究では、多孔性構造内の電解液中の Li イオン拡散を考慮した回路モデルを用いて、インピーダンス解析から活物質粒径を求めることを目指し、低周波数領域のインピーダンス挙動における活物質固体内拡散を除く因子の影響を検討した．

$$Z_{Wo} = \frac{R_{wo}}{\sqrt{j\omega D}} \coth\left(\delta\sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right) \qquad (1)$$

2．実験

二種類の粒径の MnO_2 粉末をそれぞれ $LiNO_3$ 粉末と混合し焼成することで、二種類の粒径の $LiMn_2O_4$ を合成した．それぞれの $LiMn_2O_4$ に対して、$LiMn_2O_4$ 活物質、炭素導電助剤、ポリフッ化ビニリデンが 80:10:10 (wt/wt) の塗布電極を作製した．これらをコイン型ハーフセルにて 1/5C、1/2C で充放電サイクルを行った後、4.0 V に電圧を調整し、対称セルに組み替えて 200 kHz-200 μHz の周波数範囲でインピーダンスを測定した．電解液には 1 M $LiPF_6$ 炭酸エチレン：炭酸ジメチル= 1:1 (vol/vol)溶液（1 M $LiPF_6$@EC:DMC = 1:1）を用いた．

3．結果および考察

大小の粒径の $LiMn_2O_4$ に対して、インピーダンス測定により得られたプロットを Fig.2 に示す．Fig.2 では低周波数領域において、円弧と Z' 軸に垂直な発散挙動の間の挙動が 45° の直線ではなく、容量成分を持った曲線となった．これらを Fig.3 のモデルでフィッティングしたところ、Fig.2 のように計算値が実験値と比較的よく一致し、得られた拡散長 δ の値が大小の粒径の $LiMn_2O_4$ の粒度分布と相関した．当日は、フィッティングの詳細及び得られた拡散長 δ の値と粒度分布や電子顕微鏡から得られた粒径の値の関係について議論する予定である．

(1) H. Nara *et al.*, *Electrochim. Acta*, **241**, 323 (2017).
(2) G. Paasch *et. al.*, *Electrochim. Acta*, **38**, 2653 (1993).
(3) J. Huang *et. al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1983 (2016).

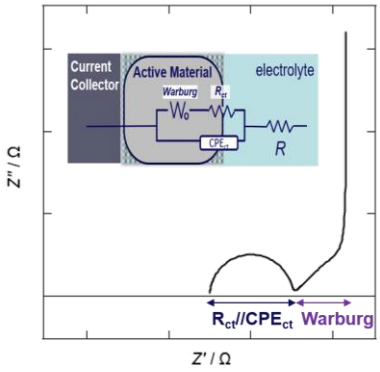


Fig. 1. General equivalent circuit of lithium ion battery (Randles type) electrode and typical impedance behavior.

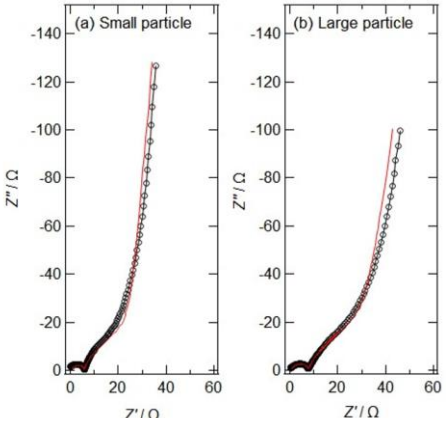


Fig. 2. Impedance plots of symmetric cells of $LiMn_2O_4$ electrode with each particle size of active material. Black points and red lines are experimental and simulated results, respectively.

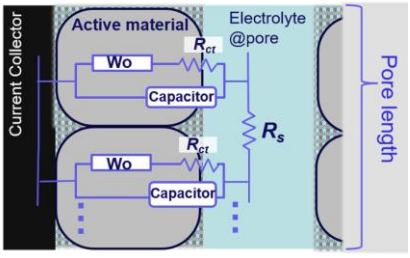


Fig. 3. Equivalent circuit model for porous electrode used in this study.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F22

三元系正極多孔質電極内の直流イオン伝導性評価

○小澤祥太，棟方裕一，金村聖志（東京都立大学）

Evaluation of DC Ion Conductivity in porous composite electrode electrodes of ternary cathode materials

Shota Ozawa, 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．本研究ではバインダーにポリアクリル酸(PAA)，正極材料に $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NCM523)を用いて多孔質電極を作製し,その内部のイオン伝導性が充放電反応の進行によってどのように変化するかを明らかにすることを目的とした.

２．実験

NCM523，アセチレンブラック，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多孔質電極を作製した．電解液に 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC: DEC = 1: 1 (in vol.),対極にリチウム金属を用いた 2032 型コインセルを使用して多孔質電極の充放電を行った．充放電試験後の多孔質電極を Fig. 1 に示す測定セル中央部に配置し，電極内のイオン伝導を直流分極下で評価した．充放電試験時と同様の電解液を測定セルの中へ注入した．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.

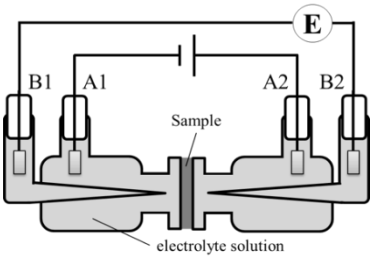


Fig. 1 Schematic illustration of the cell for the ion conductivity measurement under DC polarization.

３．結果および考察

Fig. 2 に充放電試験前後の多孔質電極内のイオン伝導性を示す．充放電試験の前後にかかわらず各多孔質電極は電解液浸漬直後から一定のイオン伝導性を示した．正極材料に $LiFePO_4$ を用いた先行研究からバインダーに PAA を用いた多孔質電極では，PAA バインダーが電解液中で膨潤しにくい為，多孔質電極内のイオン伝導性がほぼ一定の値を示すことを明らかにしており，正極材料に NCM523 を用いた多孔質電極においても同様の変化を確認することができた．三元系の正極材料では充電時に電解液の分解が起こりやすく，多孔質電極内に分解物が堆積することが報告されている [3]．充放電試験を 10 サイクル行った後の多孔質電極内のイオン伝導性は充放電を行う前の電極に比べて約 70 %に低下した. 10 サイクルの充放電試験で認められた不可逆容量の積算値は 2.2 mAh (放電容量：23 mAh)であり,電解液等の分解物によって多孔質電極内のイオン伝導パスが阻害された可能性が示唆された．当日は充放電試験やイオン伝導度測定の結果を交えて，三元系多孔質電極内のイオン伝導について詳細に報告する.

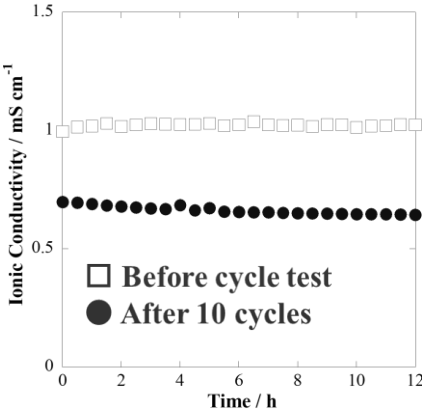


Fig. 2 Ionic conductivity of electrolyte in the $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ composite electrodes before and after the 10 cycles potential range of 4.3 ~ 3.0 V vs. Li/Li^+ at 0.03 C.

(1) A. Koyama, K. Fukami, T. Sakka, T. Abe, A. Kitada, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 19105-19116.
(2) J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) A1373-A1387.
(3) J. Zheng, W. HayKan, A. Manthiram. ACS Applied Materials & Interfaces, 7(2015), 6926-6934.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション7（一般講演7）

座長:小林 剛((一財)電力中央研究所)
2021年9月8日(水) 16:15 ～ 17:15 F会場(S6-1) (E301)
共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1F23] 円筒型リチウムイオン電池の昇温時の発熱反応の非破壊解析

○齋藤 喜康[1]、岡田 賢[1]、倉谷 健太郎[1]、鹿野 昌弘[1]、小林 弘典[1]、廣岡 誠之[2]、川治 純[2]、奥村 壮文[2] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 株式会社日立製作所）

16:15 ～ 16:30

[1F24] 劣化した Ni系18650型リチウムイオン二次電池における充放電中の吸発熱挙動

○上村 直也[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学）

16:30 ～ 16:45

[1F25] 円筒型市販リチウムイオン電池充放電および保存時の劣化解析

○加藤 尚[1] （1. 東北電力株式会社）

16:45 ～ 17:00

[1F26] 低温で容量低下した18650型リチウムイオン二次電池の微分容量曲線解析

○李 碩[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学）

17:00 ～ 17:15

©公益社団法人 電気化学会

1F23

円筒型リチウムイオン電池の昇温時の発熱反応の非破壊解析

○齋藤喜康[1]，岡田 賢[1]，倉谷健太郎[1]，鹿野昌弘[1]，小林弘典[1]，廣岡誠之[2]，川治 純[2]，奥村壮文[2]
（産総研[1]，日立製作所[2]）

Non-destructive Analysis of Exo-thermic Reactions of Cylindrical Lithium-ion Batteries at the Elevated Temperatures
Yoshiyasu Saito,[1] Ken Okada,[1] Kentaro Kuratani,[1] Masahiro Shikano,[1] Hironori Kobayashi,[1] Motoyuki Hirooka,[2] Jun Kawaji,[2] and Takefumi Okumura[2] (AIST,[1] Hitachi, Ltd.[2])

１．目的

リチウムイオン電池（LIB）は高温時の安定性に課題があり，電解液の分解や電極活物質と電解液成分の反応が生じることで劣化が加速すると考えられている．我々はこのような高温劣化の原因を解明するために，高温での発熱挙動を評価するとともに，加熱処理した LIB から回収した電極や電解液の分析を進めてきたが，解体時にこれらの材料が変質してしまうという問題があった．そこで高エネルギーの X 線を利用し，満充電状態の円筒型 LIB を 20°C 間隔でステップ状に昇温しながら非破壊で内部の構成部材の X 線回折測定（XRD）を行った結果，90°C 以上で負極のリチウム吸蔵黒鉛の構造が stage-1 から stage-2 に変化することが確認された[1]．今回は昇温速度を一定に制御しながら XRD 測定を行った結果を報告する．

２．実験

既報[1]と同様，直径 18 mm，長さ 65 mm の円筒型 LIB を試作し，試料とした．正極活物質および負極活物質にはそれぞれ $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ と黒鉛を使用した．電極シートの捲回数は 15 周であり，1 周の厚さは約 310 μm であった．この試料について，SPring-8 の BL46XU を利用し，多軸 X 線回折計（Huber 製）を用いて XRD 測定を実施した．昇温速度は 0.1°C min^{-1} と 0.5°C min^{-1} の 2 条件とし，前者では外周から 2 周目，7 周目，12 周目の三ヶ所を周期的に，後者では 7 周目に測定位置を絞り，温度上昇に伴う構成部材の結晶構造の変化を評価した．また負極集電体（Cu 箔）の回折線から各測定部位の大まかな温度変化を推察した．

３．結果および考察

昇温速度を 0.1°C min^{-1} として測定した結果では，ステップ昇温測定と同様，負極の構造が 90°C 付近から変化する様子が示された（Fig. 1）．ただしステップ昇温では測定位置によって stage-1 と stage-2 のピーク強度の比に顕著な差が見られ，内側ほど stage-2 の相対ピーク強度が増加する結果が得られていたが，今回の等速昇温制御においては，12 周めでは他より反応の進行が顕著であったものの，2 周めと 7 周めとでは優位な差が認められなかった．12 周めには昇温前から微弱な stage-2 のピークが認められたことから，電極部位によって充電状態に差が生じていたと考えられ，それが結果の違いに反映されていると推察される．

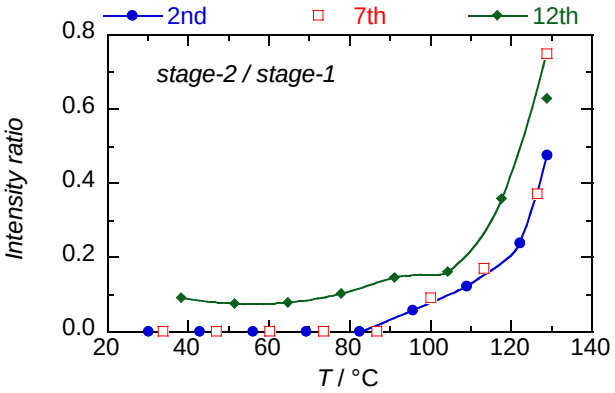


Fig. 1. Variation of peak intensity ratio of stage-2 to stage-1 in XRD patterns of lithiated graphite anode at nth layer from the outer surface in a cylindrical lithium-ion battery depending on temperature.

昇温速度を 0.5°C min^{-1} とした時は昇温中にはほとんどステージ構造の変化は認められなかった．しかし引き続き 130°C に温度を 5 時間ほど保持したところ，stage-1 から stage-2 への変化が進行した．昇温中に変化が見られなかった要因としては，電池の内部への温度伝搬が遅いこと，あるいは反応速度が遅いことの 2 つが考えられるが，負極集電体の回折角のシフトから，この位置の負極集電体の温度はほぼ表面と同様に上昇していることが示唆されたため，反応速度が遅いことが最大の要因と推察された．

(1) Y. Saito, et al., PRiME 2020, A02-0179 (2020).

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

1F24

劣化した Ni 系 18650 型リチウムイオン二次電池における充放電中の吸発熱挙動

○上村直也，白仁田沙代子，梅田実（長岡技術科学大学）

Endothermic and exothermic behavior of degraded Ni-based 18650-type lithium-ion cell during charge/discharge

Naoya Kamimura, Sayoko Shironita, Minoru Umeda
(Nagaoka University of Technology)

1．目的　これまで当研究グループでは，リチウムイオン二次電池のエントロピー変化量と充放電時の熱量測定により熱的特性の解析を行ってきた(1)．正極材料の異なる 2 種類の電池についてエントロピー測定試験と電池表面温度測定試験を行い，エントロピーの変化は正極材料によって異なること，電池表面温度の変化は充放電レート，環境温度，エントロピー変化から議論できることを見出している(1)．しかし，作動温度領域外における充放電や保管により劣化した電池のエントロピー変化の検討は未だ不十分である．本研究では，低温充放電および高温保管した電池の熱的特性の解析を目的として，エントロピー変化量と充放電時の熱量測定を行い，それぞれの劣化電池を新品電池と比較した．

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材料に $LiNiO_2$，負極材料にグラファイトを用いたものを使用した．25℃環境下で電池を CC/CV 方式で充電レート 0.2 C，上限電圧 4.2 V, CV 保持時間 1 h で充電を行い, CC 方式で放電レート 0.2 C，下限電圧 2.5 V まで放電を行った．この充放電を計 3 サイクル行い，コンディショニングとした．その後，リチウムイオン二次電池の SOC を任意の値に調整し，電池を恒温槽に設置し，0, 10, 20, 30℃環境下で OCV を 1 h 測定した．得られたデータよりエントロピー変化 ΔS を算出した．また，20℃の断熱環境に設定した走査型断熱式熱量計(ARC：Accelerating rate calorimeter)内に電池を設置し，充電中の電池表面温度を測定した．充電は CC/CV 方式，上限電圧 4.2 V, Cut off 電流は 50 mA とした．放電は CC 方式，下限電圧 2.5 V で行い，充放電レートは C/6, C/3, C/1 とした．次に，以下の条件で劣化させた電池においても同様の条件で測定を行った．

高温保管電池：25℃環境下で電池を CC/CV 方式で充電レート 0.2 C，上限電圧 4.2 V, CV 保持時間 1 h で充電を行い, SOC=100%に調整した電池を, 80℃に設定した恒温槽内において 3 週間保管した．

低温充放電電池：5℃に設定した恒温槽内において CC/CV 方式で充電レート 1.0 C，上限電圧 4.2 V, CV 保持時間 1 h で充電を行い, CC 方式で放電レート 1.0 C，下限電圧 2.5 V まで放電を行った．充放電を計 10 サイクル実施した．

3．結果および考察　断熱環境下で充電を行った際の電池表面温度の測定結果を Fig. 1 に，放電を行った際の電池表面温度の測定結果を Fig. 2 に示す. C/6 の充放電時，電池は最も発熱量が小さく, C/1 の充放電時，最も発熱量が大きくなった. (1)式に示すように，充放電時の熱量 Q はジュール熱による発熱量(右辺第一項)，エントロピー変化 ΔS による吸発熱量(右辺第二項)の和で示される(2).

$$Q = -I^2 R_i + T\Delta S \frac{I}{n\mathrm{F}} \quad \cdots (1)$$

ここで, I は電流, R_i は抵抗値, T は温度, n は反応に関与する電子数, F はファラデー定数である. Q が負の場合は発熱，正の場合は吸熱を示す．同様の充放電条件において，新品電池，低温充放電電池，高温保管電池の発熱量が異なったのは低温充放電や高温保管によって，電池の内部抵抗が変化したことが原因であると考えられる．

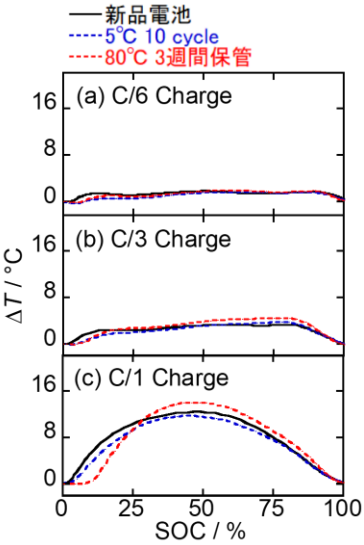


Fig. 1 Change in cell surface temperature during charging (a)C/6 (b)C/3 (c)C/1.

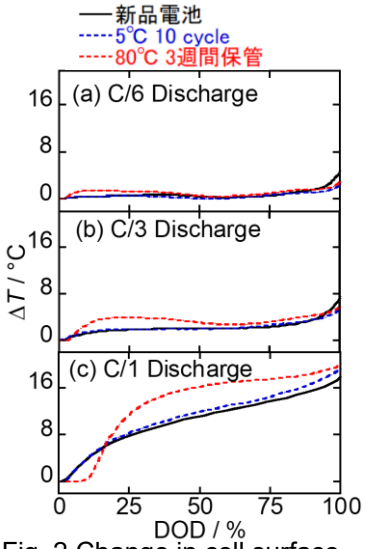


Fig. 2 Change in cell surface temperature during discharging (a)C/6 (b)C/3 (c)C/1.

(1) 佐久間ら，第 58 回電池討論会(2017) 1I07.
(2) K. Jalkanen, K. Vuorilehto, *J Power Sources*, *273*, 351 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F25

円筒型市販リチウムイオン電池充放電および保存時の劣化解析

○加藤　尚（東北電力（株））

Degradation analysis of a commercial cylindrical lithium-ion battery under cycle and storage conditions

Hisashi Kato (Tohoku Electric Power ,Co.,Inc.)

１．目的

リチウムイオン電池は自動車駆動用，定置用など幅広い分野で使用されており，今後も導入量が増えると予想される。定置用ではこれまで比較的エネルギー密度の低い電池が使われてきたが，今後は高エネルギー密度の電池の導入が進むことが予想される。今回，高エネルギー密度の円筒型市販リチウムイオン電池について充放電および保存による劣化状況の把握と電池の解体による劣化要因について調べたので，その結果を報告する。

２．実験

対象とした電池は 18650 円筒型電池で公称容量 3.2Ah である。試験温度は 25℃, 35℃, 45℃の 3 条件, 充放電サイクル試験は 0.5C, SOC10-90%の範囲，保存試験は SOC50%，85%，100%の 3 条件とした。容量確認試験は 25℃で，0.5C,0.2C,0.05C 電圧範囲 4.2-2.5V の CC 充放電により実施した。解体分析は新品および劣化電池を放電末 3.0V にて 10 時間保持後，アルゴングローブボックス内にて解体，正極・負極を取り出し，DMC にて洗浄乾燥後，片面剥離後 14mmφ に打ち抜き，対極 Li のコイン電池による単極容量測定を実施した。また，解体した正極について SEM による断面観察，負極について SEM による表面・断面観察と ICP-AES による Li 量定量を行った。

３．結果および考察

図 1 に各温度における充放電サイクルおよび保存試験時における容量確認試験の C/20 での容量推移を示す。保存条件では高温ほど，SOC が高いほど大きな劣化傾向を示した。また，充放電サイクルでは，温度によらず同様の劣化傾向を示した。解体電池の正極・負極の単極容量試験結果より，電池劣化の要因は，正極可逆容量低下と電池運用窓シフト(SOW)であることが示された。新品および劣化電池から取り出した正極断面から解析した活物質粒子割れは劣化前後で大きな変化がないことを確認した。図 2 に負極表面および断面観察結果を示す。保存条件の負極では，表面に堆積物が確認されたものの，サイクル条件のそれでは表面形状は新品とほとんど変わらない。一方，断面観察結果から，負極厚さはサイクル品のほうが保存品よりも増加している。このことから，保存条件では負極表面に堆積物が多く，サイクル条件では深さ方向にも堆積物が形成されていることが示唆される。また，ICP-AES 測定より，負極 Li 量がそれぞれ未劣化品 171μg/cm^2, 保存 274μg/cm^2，サイクル 361μg/cm^2 となり，サイクルおよび保存時における負極での Li 堆積物増加が確認された。

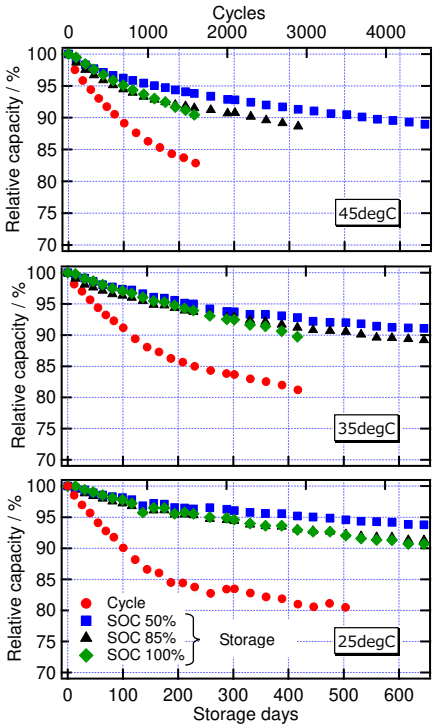


Fig.1 Capacity retentions in various cycle and storage conditions.

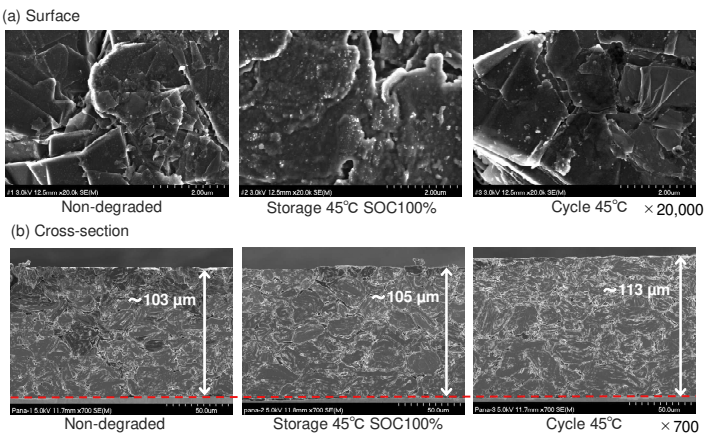


Fig.2 SEM image of surface and cross-section in the anode.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F26

低温で容量低下した 18650 型リチウムイオン二次電池の微分容量曲線解析

○李 碩，白仁田 沙代子，梅田 実
（長岡技術科学大学）

Differential capacity curve analysis of 18650-type Li-ion cells degraded at low temperature

Shuo Li, Sayoko Shironita, and Minoru Umeda (Nagaoka Univ. Technol.)

1．目的　リチウムイオン二次電池を低温下で充放電すると，電池性能が劣化することは既知である．dQ/dV-V 曲線は電池内部の電極構造変化を捉えることができるため，電池の劣化解析手法として使われている．しかし，dQ/dV-V 曲線の各ピークにおける電極反応の帰属は不十分である．本研究は市販品 18650 型リチウムイオン二次電池を用い，低温環境下で異なる条件で充放電を行い，電池容量測定と dQ/dV-V 測定により電池性能を評価することを目的とする．さらに，擬似参照電極付き 3 電極式コイン型セルの微分容量測定により，dQ/dV-V 曲線のピーク帰属を行い，容量低下メカニズムを検討することを目的とする．

2．実験　18650 型リチウムイオン二次電池は市販品を使用した．正極に $LiCoO_2$+additives，負極にグラファイトを用いている．電池の容量低下を検討するため，二つの充放電手法で実験を行った．手法①では，恒温槽内に電池を設置し，槽内の温度は 25，20，15，10，5，25°C の順に変化させた．電池は各温度下で充放電レート 1 C で 4.2 V まで CC-CV 充電 35 分，2.75 V まで CC 放電 30 分の充放電を 5 cycles ずつ行った．また，最初と最後の 25°C と 5°C で充放電 5 cycles 後に，それぞれ 0.05 C で dQ/dV-V 曲線を測定した．手法②はまず 25°C で dQ/dV-V 曲線を測定した．その後，5°C 環境下に保管し，1 C で 4.2 V まで CC-CV (CV 1h) 充電，2.75 V まで CC 放電で 50 cycles 充放電を行った．50 cycles 終了後，測定温度を 25°C に再び戻した後に，それぞれ容量確認および dQ/dV-V 曲線を測定した．

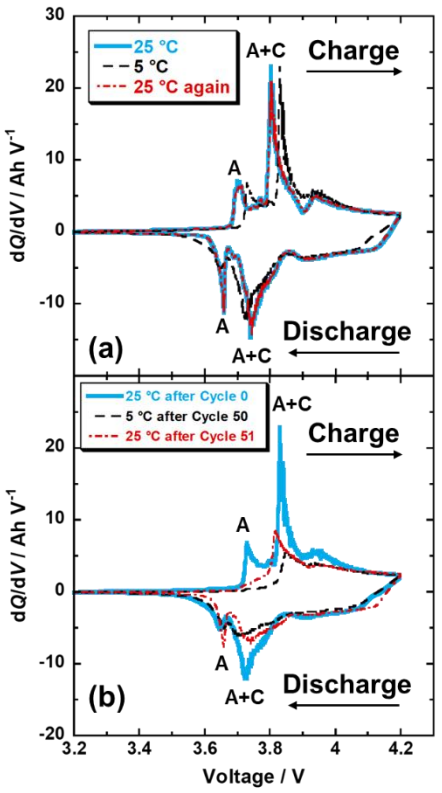


Fig. 1 dQ/dV-V curves of 18650-type cells surveyed at 25 and 5 °C by (a) procedure ①, (b) procedure ②. (A means anode staging change; C means cathode structural change; A+C means combined effect of anode staging change and cathode structural change.)

3．結果および考察　手法①の電池では，5°C の電池容量は，初期の 88%に低下したが，25°C に戻して充放電 5 cycles を行った後の容量は 100%に回復した．手法②の電池では，5°C で 50 cycles 後の容量は 55%になり．再び 25°C に戻すと，容量は 69%まで回復した．この容量回復の違いを dQ/dV-V 曲線より考察する．なお，dQ/dV-V 曲線のピークを擬似参照電極付き 3 電極式コイン型セルで帰属した．Fig .1a は手法①の充放電際の 25°C と 5°C における dQ/dV-V 曲線である．帰属の結果より，A は負極のステージ構造変化，C は正極の結晶構造変化，A+C は負極のステージ構造変化と正極の結晶構造変化の複合になっていることをそれぞれ示している．5 °C では，25°C の曲線にある 3.70 と 3.80 V の充電ピークが正方向にシフトし，過電圧が発生している．充電中に $LiCoO_2$ 正極からの Li イオンの脱離およびグラファイト負極への Li イオンの挿入反応が起こりにくくなることがわかる．さらに，放電中にグラファイトのステージ構造変化に由来する 3.65 V のピークが小さくなったため，放電中に一部の Li イオンが負極から脱離できず，グラファイトに残ると考えられる．しかし，温度が 25 °C に戻すと，ピークが完全に回復した．これは，容量が完全に回復した現象と一致する．一方，Fig .1b は 5 °C で繰り返し充放電した際の dQ/dV-V 曲線である．ここで，Cycle 0 と Cycle 51 は 25 °C で測定している．5 °C での 50 サイクル充放電後の dQ/dV-V 曲線では，充電側の 3.73 と 3.83 V のピークと放電側の 3.72 V のピークが非常に小さくなっている．これらのピークが対応している反応に関与する Li イオン量が減少し [1]，グラファイト負極のステージ構造変化および $LiCoO_2$ 正極の結晶構造変化が機能していないことが示唆される．さらに，温度を 25 °C に戻しても，ピークが完全に回復しておらず，電極 (特にグラファイト負極) が劣化していることが示唆され，これも容量低下の現象と一致する．

1)　E.M. Krieger, J. Cannarella, C.B. Arnold, Energy, **60** (2013) 492–500

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション8（一般講演8）

座長:市坪 哲(東北大学)

2021年9月9日(木) 08:30 ～ 09:30 F会場(S6-1) (E301)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[2F01] 機能の異なる二種のシリサイドを含有するケイ素系電極のリチウム二次電池負極特性

○岡阪 拓親[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）

08:30 ～ 08:45

[2F02] 第三元素の添加が SiO_x電極の Li吸蔵ー放出特性に与える影響

○入江 航[1,3]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、廣野 友紀[2,4]、澤田 俊之[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. 山陽特殊製鋼）

08:45 ～ 09:00

[2F03] 多層 CNTを導電性バインダーに用いる SiO_x@C電極の充放電サイクル特性に及ぼす単層 CNT添加効果

○河辺 奈津実[1]、手嶋 勝弥[1]、是津 信行[1] （1. 信州大学）

09:00 ～ 09:15

[2F04] 負極の高容量化を目指した Siの適用技術の開発

○角田 宇蘭[1]、潮田 祐丞[1]、町田 和輝[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

2F01

機能の異なる二種のシリサイドを含有するケイ素系電極のリチウム二次電池負極特性

○岡阪拓親[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]）

Anode Properties of Silicon-based Electrodes Containing Two Silicides with Different Functions for Lithium Secondary Batteries
Takumi Okasaka,[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

Si は非常に高い理論容量を有するため実用化への動きが本格化している．依然としてその障害となっているのは乏しい充放電サイクル安定性である．これまでに Si に $LaSi_2$ を複合化させることにより Si 単独電極と比較して優れたサイクル安定性を示すことを見出してきた[1]．透過型電子顕微鏡（TEM）観察の結果，充放電前では $LaSi_2$ マトリックス相中に Si 相が微分散している組織が形成されていたことから，弾性的な性質を有する $LaSi_2$ が Si からの応力を緩和し電極崩壊を抑制したと考えられる．しかしながら，充放電後では膨張した Si 相中に $LaSi_2$ 相が微分散した組織が形成され両相の配置が逆転していることがわかった．一方で，始めからシリサイド相が Si マトリックス相中に微分散している組織とした場合には，シリサイドに剛性的な性質を有するものを用いるとサイクル性能が向上することを見出している[2, 3]．これらのことから，$LaSi_2$/Si 中に剛性的なシリサイドが混在しているとサイクル性能がさらに改善できると着想した．本研究では剛性的な $CrSi_2$ および弾性的な $LaSi_2$ からなる $CrSi_2$/$LaSi_2$/Si 電極のリチウム二次電池負極特性を評価した．

２．実験

メカニカルアロイング法により $CrSi_2$/$LaSi_2$/Si (35:35:30 wt.%)粉末を合成した．比較として $CrSi_2$/Si (70:30 wt.%)および $LaSi_2$/Si (70:30 wt.%)も合成した．これらを導電助剤や結着剤を必要としない当グループ独自のガスデポジション法により電極化した．この電極を試験極に，Li 金属箔を対極に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 *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Py13-FSA)に Lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)を濃度 1 mol dm^{-3} (M)となるように溶解させたものを使用した．定電流充放電試験は電位範囲 0.005–2.000 V vs. Li^+/Li, 単体の Si あたりの電流密度 3600 mA g^{-1} で充電 (Li 吸蔵)容量を 1000 mA h g^{-1} に規制し実施した．TEM により充放電試験前後における電極の微細組織の変化を観察した．

３．結果および考察

Fig. 1 は $CrSi_2$/$LaSi_2$/Si 電極のサイクル寿命を示す．また，比較として $CrSi_2$/Si 電極，$LaSi_2$/Si 電極および Si 単独電極の結果も示す．$CrSi_2$ の有無によらずシリサイド/Si 電極は Si 単独電極よりも優れたサイクル寿命を示した．$CrSi_2$ と $LaSi_2$ の両相を Si 相と複合化した電極は，$CrSi_2$/Si 電極，$LaSi_2$/Si 電極と比較してさらなる寿命の向上が見られた．

このような性能向上のメカニズムを解明するために TEM により $CrSi_2$/$LaSi_2$/Si 電極の微細組織を観察した．Fig. 2 は充放電前後におけるエネルギー分散型 X 線分光法（EDS）による元素マッピングを示す．ここで，白色は単体の Si 相を表している．充放電前の組織はシリサイド（$CrSi_2$ および $LaSi_2$）マトリックス相中に Si 相が微分散しており，$LaSi_2$/Si と同様の組織が形成されていた．他方，600 サイクル後の組織を観測したところ，両相の位置関係は逆転しておらずサイクル前と同じ組織が維持されたままであった．このことから，剛性的な $CrSi_2$ をシリサイド相中に添加することによりシリサイド相と Si 相の組織変化が抑制されることがわかった．以上の結果から，$CrSi_2$/$LaSi_2$/Si 電極は組織を維持できる $CrSi_2$ および Si からの応力を緩和できる $LaSi_2$ が相補的に機能することで最も長いサイクル寿命を示したと結論した．

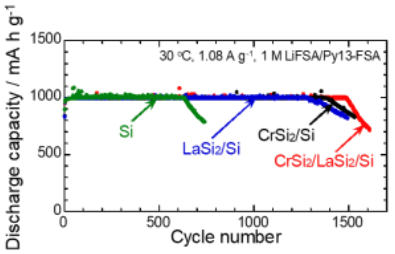


Fig. 1 Cycle life of various composite electrodes in 1 M LiFSA/Py13-FSA.

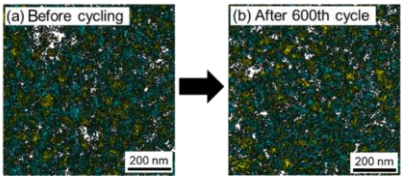


Fig. 2 Overlapping display of EDS maps for $CrSi_2$/$LaSi_2$/Si electrodes. Yellow, blue, and white-colored areas denote $CrSi_2$, $LaSi_2$, and elemental Si, respectively.

参考文献

(1) H. Sakaguchi, T. Iida, M. Itoh, N. Shibamura, and T. Hirono, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **1**, 012030 (2009).
(2) Y. Kimura, Y. Domi, H. Usui, and H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **88**, 330 (2020).
(3) Y. Kimura, Y. Domi, H. Usui, and H. Sakaguchi, *ACS Omega*, **6** 8862 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F02

第三元素の添加が SiO_x 電極の Li 吸蔵－放出特性に与える影響

○入江航[1,3]，薄井洋行[2,3]，道見康弘[2,3]，廣野友紀[2,4]，澤田俊之[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]，山陽特殊製鋼[4]）

Effect of the Third Element Addition on Lithiation/Delithiation Behavior of SiO_x Electrodes
Wataru Irie[1,3], Hiroyuki Usui[2,3], Yasuhiro Domi[2,3], Tomoki Hirono[2,4], Toshiyuki Sawada[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] Sanyo Special Steel[4])

１．目的

リチウム二次電池用負極活物質として SiO_x が実用化されている．SiO_x は Si と SiO_2 との混合相からなり，クラスター状の Si が網目状の四面体 SiO_4 中に微分散した構造を有することを当グループが以前に報告している[1]．この材料は，Li 吸蔵－放出時の Si の体積膨張による応力を SiO_2 マトリックスが緩和するため Si 単体電極と比較して良好な充放電サイクル特性を示すという特長をもつ．しかしながら，SiO_2 は極めて電子伝導性に乏しいため電極材料としては好ましくない．そこで本研究では，メカニカルミリング法により SiO_2 マトリックス中に第三元素を添加することでその電子伝導性を改善し，SiO_x 負極の性能向上を試みた．

２．実験

負極活物質には，山陽特殊製鋼で調製した SiO_x/M 粉末（Si:SiO_2:M = 52:45:3 wt.%，M = Sn，B，Al）を用いた．この粉末を Acetylene black，Carboxymethyl cellulose，Styrene-butadiene rubber とともに混錬機を用いて混合し，塗工量 1.0 mg cm^{-2} 程度で Cu 箔集電体上に塗布し合剤電極を得た．この SiO_x/M 電極を試験極とし，Li 金属対極とガラス繊維セパレータを用いた 2032 型二極式コインセルを構築した．電解液には Propylene carbonate（PC）に Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide（LiTFSA）を濃度 1 mol dm^{-3}（M）となるように溶解させたものを用いた．充放電試験は電位範囲を 0.005−2.000 V vs. Li^+/Li，電流密度を 1.86−1.93 A g^{-1}（1C）とし，充電（Li 吸蔵）容量を 1000 mA h g^{-1} に規制して実施した．

３．結果および考察

Fig. 1 は第三元素（Sn，B，Al）を添加した SiO_x からなる電極の放電（Li 脱離）容量の推移を示す．比較のために評価した Si 単独電極では，100 サイクルまでに急激な容量衰退を招いた．これに対して，SiO_x 電極の場合は予想通りサイクル寿命が延長されることを確かめた．SiO_x 電極のさらなるサイクル安定性の向上を期待して Al を添加した場合では性能の改善には至らなかったものの，Sn および B を添加したものはさらに 200 サイクル以上もの長寿命化を達成できた．抵抗率測定の結果，Al を添加しても SiO_x の電子伝導性は改善されなかったが，Sn および B を添加すると期待通り向上することが確認された．このことから，電子伝導性が向上した SiO_x がより均一に Li を吸蔵－放出できるようになり，応力が集中しにくい構造となったことで電極の崩壊を軽減できサイクル性能が向上したものと考えられる．

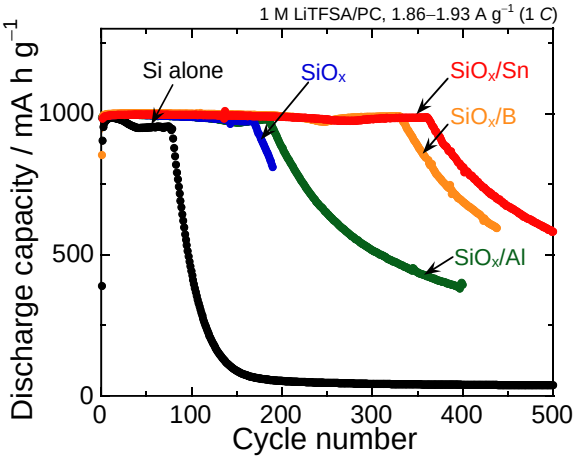


Fig. 1 Cycling performances of SiO_x/M electrodes in 1 M LiTFSA/PC.

参考文献

(1) Y. Nagao, H. Sakaguchi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1572.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F03

多層 CNT を導電性バインダーに用いる SiO_x@C 電極の充放電サイクル特性に及ぼす単層 CNT 添加効果

○河辺奈津実[1]，手嶋勝弥[1,2]，是津信行[1,2]（信州大[1]，信州大先鋭材料研究所[2]）

Effect of SW-CNT hybridization to MW-CNT binder on the cyclic characteristics in SiO_x@C electrodes

Natsumi Kawabe,[1] Katsuya Teshima,[1,2] and Nobuyuki Zettsu[1,2] (Shinshu Univ.,[1] RISM Shinshu Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン電池の高容量化に向けて，従来の黒鉛負極に代わる高容量負極材料として，一酸化ケイ素（SiO_x）負極が注目されている。SiO_x 負極は，黒鉛負極の 7 倍に相当する 2615 $mAh{\cdot}g^{-1}$ の理論容量を示す。一方で，リチウムイオン吸蔵・脱離過程の大きな体積変化（約 400%）は，充放電サイクル中の急速な容量低下の主要因となっている。体積変化は，SiO_x 粒子の微粉化，導電パスの断線および集電体からの剥離を引き起こす。加えて，固体電解質界面層形成および初回リチウムイオン吸蔵過程における Li_4SiO_4 の不可逆的生成により，初回サイクルにおけるクーロン効率（ICE）は 70%程度にとどまる。ICE の向上に関しては，リチウムイオンのプレドープにより大幅に改善されるが，SiO_x 粒子表面の活性化や合剤ペーストの強塩基性化により，SBR-CMC 系のバインダーが使用できなくなる。当研究室では，強塩基耐性の高い導電性バインダーとして，MW-CNT バインダーの開発に取り組んできた[1]。本発表では，MW-CNT の一部を SW-CNT に置き換えた混合 CNT バインダーを用い，SiO_x@C 電極の充放電サイクル特性に及ぼす SW-CNT 添加効果を調べた。

２．実験

炭素被膜 SiO_x（SiO_x@C）粒子表面に UV 処理した（SiO_x@C-OH）後，シランカップリング反応により，オリゴエチレンイミン鎖をもつ自己組織化単分子膜（SAM）を SiO_x@C 表面に修飾した（SiO_x@C@SAM）。エチレンジアミンカルボジイミドを用いた縮合反応により，MW-CNT を SiO_x@C 表面に固定化した。水系合剤スラリーを調整し，銅箔上に塗工することにより，MW-CNT を導電性バインダーに用いた SiO_x@C 電極を作製した。MW-CNT の一部を SW-CNT に置き換えた混合 CNT 導電性バインダー（MW/SW-CNT）についても同様の条件で電極を作製した。比較のため，SBR と CMC を任意割合で混合した合剤電極を作製した。対極にリチウム金属，電解液に 1 M $LiPF_6$/EC-DMC を用いて，R2032 型コインセルを作製した。充電上限電圧と放電終止電圧を 0.005～1.2 V（vs Li/Li^+）に設定し，cc-cc モードで定電流充放電測定を実施した。充放電試験前後の電極を収束イオンビームにより断面加工し，電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM)にて電極構造の変化を観察した。

３．結果および考察

50 サイクル後の定電流充放電試験の結果，MW-CNT，SBR/CMC，MW/SW-CNT をバインダーに用いた SiO_x 電極の放電容量は，それぞれ 41.5 $mAh{\cdot}g^{-1}$，218.1 $mAh{\cdot}g^{-1}$，651.0 $mAh{\cdot}g^{-1}$ であった。MW/SW-CNT バインダーを用いることで，放電容量維持率は最も高く 38.5 %を示したことから，SW-CNT 添加による容量維持率の顕著な増加が認められた。サイクル数に対する放電容量の低下はなだらかに推移した。MW-CNT，CNT/SBR/CMC バインダーは 10 サイクル目から急激に低下した。サイクル後の電極断面 FE-SEM 像から，平均粒子面積変化率と膜厚変化率をそれぞれ算出した。MW-CNT の平均粒子面積変化率と膜厚変化率はそれぞれ 110 %と 180 %であった。膜厚変化率に対し，平均粒子面積変化率が小さかったことから，SiO_x 粒子の微粉化が推察される。つまり，SiO_x 粒子とバインダー間の剥離によって，活物質の利用効率が低下した可能性が高い。一方，MW/SW-CNT では，平均粒子面積変化率は 150 %，膜厚変化率は 155 %であった。活物質粒子の膨張と膜厚変化がほぼ同程度であったため，体積変化に対する CNT バインダーの追従性が向上したと考える。サイクル後のセルを解体すると，MW/SW-CNT では集電箔と合剤層の界面で剥離し，その他の電極では合剤層内での剥離が認められた。以上の結果から，SW-CNT 添加により活物質間の結着が強化されたことがわかった。

本研究は，科研費：17H01322 および NEDO（官民による若手研究者発掘支援事業）の助成を受けたものである。

(1) H. Kim, N. Zettsu et al., *Scientific Reports* **10**, 2342 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F04

負極の高容量化を目指した Si の適用技術の開発

○角田　宇蘭[1]，潮田　祐丞，町田　和輝，関　志朗　（工学院大院工）

Application of Si-related materials for high capacity negative electrode

Uran Tsunoda, Yusuke Ushioda, Kazuki Machida, Shiro Seki (Kogakuin University)

１．目的

再生可能エネルギーの貯蔵媒体として、蓄電池の開発が急務となっている。現行のリチウムイオン電池はエネルギー密度に限界があり、さらなる高エネルギー密度化、低環境負荷の二次電池の実現が期待されている。二次電池の高性能化に向けた開発のなかで Si 負極は黒鉛(C_6)の 10 倍以上の理論容量(4,200 $mAhg^{-1}$)を持ち、地上に大量に存在する酸化ケイ素 SiO_2 を還元・高純度化して作製されることから資源量が豊富にあり、蓄電池の新しい負極材料の候補として期待されている。 一方で、Si 負極には Li^+の挿入脱離に伴う体積変化による低い寿命性能が課題である[1]。本研究では、Si 負極の膨張収縮を抑制するため既存黒鉛に Si を混合した電極又は、良好なサイクル特性が期待できる粒径を制御した一酸化ケイ素(SiO)を混合した電極を作製及び評価を行い、Si の適用範囲の研究を行った。

２．実験

所定量の C_6 : Si : Acetylene Black : PVdF を NMP 溶媒中で混合し、得られたスラリーを銅箔上に塗布し 80℃で乾燥した。ϕ16 mm に打ち抜き圧着し、Si/C_6 電極を作製した。作製した電極を不活性 Ar 雰囲気下のグローブボックスに導入し、[Li| 1M-LiFSI EC/DEC(=3/7) | Si/C_6]のセルを作製し、30ºC で定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に、[Li| 1M-LiFSI EC/DEC(=3/7) | *x* wt%-Si/C_6]セルのサイクル数と放電容量の関係を示す。C_6 の理論容量と比較して、各組成において高い初期放電容量を確認した。しかし、Si の混合比の増加に伴い、著しい放電容量の低下が確認された。これは、充放電反応に伴う Si の体積変化に起因する微粉化に伴い、活物質/電解質界面での反応が抑制されたと考えられる。2nd cycle 以降も不可逆的反応が起きていると考えられ、電解液の不足が考えられた。また 10wt%-Si の場合に、一番低い容量推移が見られ、活物質の孤立化の影響も考えられた。Fig. 2 に[Li| 1M-LiFSI EC/DEC(=3/7) | *x* wt%-SiO/C_6]セルのサイクル数と放電容量の関係を示す。C_6 の理論容量と比べ高い初期放電容量を確認し、Si/C_6 電極と比べて容量劣化が少なく高い可逆性を確認した。また、SiO 粒径が大きくなるほど容量劣化の増大が確認された。これは粒径が大きいほど、充放電反応に伴う SiO の体積変化に起因する微粉化による活物質/電解質界面での反応が抑制される影響が顕著になると考えられる。しかし、初期の数サイクルでは容量劣化が激しいことからサイクル特性を改善する必要があり、添加剤や負極自身の設計によるサイクル特性改善を検討する必要がある。当日は、サイクル特性向上のため添加剤を用いた検討なども含め、報告を行う予定である。

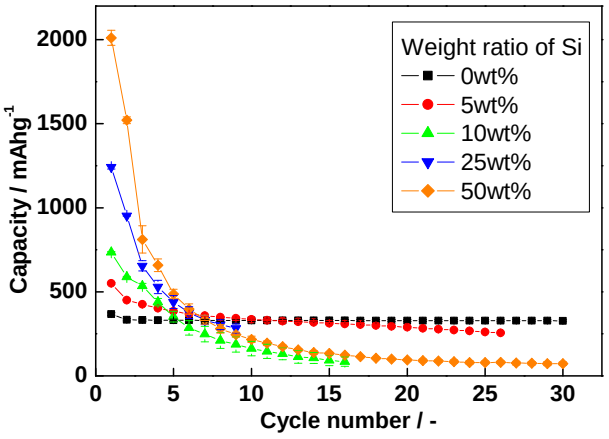


Fig.1 [Li| 1M-LiFSI EC/DEC(=3/7) | x wt%-Si/C_6]セルのサイクル数と放電容量の関係

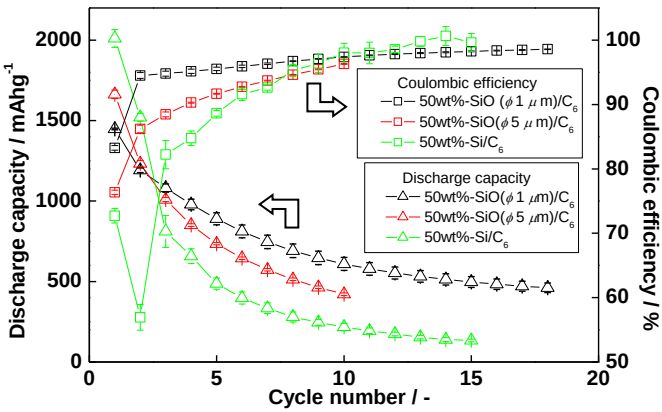


Fig.2 [Li| 1M-LiFSI EC/DEC(=3/7) | x wt%-SiO/C_6]セルのサイクル数と放電容量の関係

(1) W. Luo et al., *Adv. Energy Mater.*, **7**,1701083 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション9（一般講演9）

座長:池澤 篤憲(東京工業大学)

2021年9月9日(木) 09:30 ～ 10:30 F会場(S6-1) (E301)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[2F05] 難黒鉛化性炭素負極へのアルカリ金属イオン吸蔵脱離挙動の速度論的解析(2)

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

09:30 ～ 09:45

[2F06] リチウム合金化に伴う体積歪形成の回避

○李 弘毅[1]、山口 滝太郎[2]、松本 慎吾[2]、星河 浩介[2]、熊谷 俊昭[2]、岡本 範彦[1]、市坪 哲[1] （1. 東北大学、2. 住友化学株式会社）

09:45 ～ 10:00

[2F07] リチウム蓄電池用集電体一体型アルミ箔負極の開発

○西村 匠平[1]、李 弘毅[1]、山口 滝太郎[2]、松本 慎吾[2]、星河 浩介[2]、熊谷 俊昭[2]、岡本 範彦[1]、市坪 哲[1] （1. 東北大学、2. 住友化学株式会社）

10:00 ～ 10:15

[2F08] Fe_2O_3と Sbからなるコンポジット電極の電気化学的ナトリウム吸蔵ー放出特性

○岩間 詠志[1,3]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、黒川 晴己[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. 戸田工業）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2F05

難黒鉛化性炭素負極へのアルカリ金属イオン吸蔵脱離挙動の速度論的解析(2)

○辻本尚大，近藤靖幸，横山悠子，宮原雄人，宮崎晃平，安部武志（京大院工）

Kinetic Analysis of Insertion/Extraction Behaviors of Alkali Metal Ions into Non-graphitizable Carbon Electrodes (2)
Shota Tsujimoto, Yasuyuki Kondo, Yuko Yokoyama, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, and Takeshi Abe
(Graduated School of Engineering, Kyoto University)

１．目的

リチウムイオン電池(LIB)の負極には現在黒鉛が主に用いられているが，実用上は既に理論値に近い容量が得られており，更なる高容量化には黒鉛に代わる負極材料を開発することが必要となる．そこで本研究ではグラフェン層間だけでなく，内部の細孔にもイオンが貯蔵可能な難黒鉛化性炭素に着目した．難黒鉛化性炭素は熱処理温度によって構造とリチウムイオン吸蔵脱離特性が変化することが知られている[1]．また，ナトリウムイオン電池負極に難黒鉛化性炭素を用いた場合，電気化学特性の熱処理温度依存性が LIB の場合と異なる挙動を示す[2]．これまでの研究で，電極／電解液界面での電荷移動反応はリチウム系の方が速度論的には優位であることを見出した[3]が，その要因は完全には明らかとなっていない。そこで，本研究では電解液組成や電極表面の被膜組成が両系での電荷移動反応について及ぼす影響を明らかにすることを目的とした．

２．実験

難黒鉛化性炭素として 1800 ℃で熱処理された Carbotron P (クレハ製)を用いて合剤電極を作製した．その合剤電極を作用極に用い，リチウム系では対極と参照極にリチウム金属，電解液に 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/炭酸エチレン(EC)+炭酸ジエチル(DEC) (1:1 by vol.)あるいは 1 mol dm^{-3} lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA)/炭酸フルオロエチレン(FEC)を用いて電気化学測定を行った．ナトリウム系では対極に天然黒鉛合剤電極，参照極にナトリウム金属，電解液に 1 mol dm^{-3} sodium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (NaTFSA)/EC+DEC (1:1 by vol.)あるいは NaTFSA/FEC を用いた．以下電位はリチウム系では Li/Li^+基準で，ナトリウム系では Na/Na^+基準で示す．まず EC+DEC 溶媒の電解液で CV 測定を行うことで炭素電極上に表面被膜を形成させた後に，電解液を FEC 溶媒の電解液に入れ替え，電気化学インピーダンス測定を行った．直流電極電位はそれぞれ 0.2 V とした．

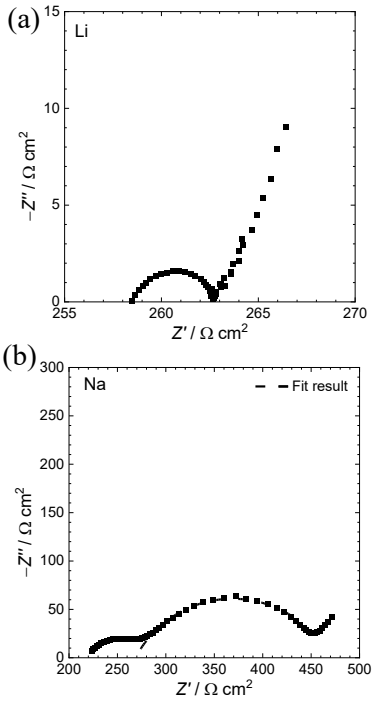


Fig. 1 Nyquist plots of non-graphitizable carbon composite electrodes in (a) 1 mol dm^{-3} LiTFSA/FEC and (b) 1 mol dm^{-3} NaTFSA/FEC.

３．結果および考察

Fig. 1 (a)にリチウムイオンおよび，Fig. 1 (b)にナトリウムイオン含有 FEC 系電解液中における難黒鉛化性炭素電極のナイキストプロットをそれぞれ示す．Fig. 1 (a)に観察される半円弧が主に電極／電解液界面における電荷移動抵抗に起因すると考えられ，その大きさはおよそ 5 Ω cm^2 であった．一方で，Fig. 1 (b)のナイキストプロットでは中周波数側の半円弧が電極／電解液界面における電荷移動抵抗に由来すると考えられ，その大きさはおよそ 200 Ω cm^2 であり，依然としてナトリウム系の方が電荷移動抵抗が大きかった．また，EC+DEC 系電解液中の電荷移動抵抗と比較した場合，両系とも界面抵抗の大きさは溶媒に依存しなかった．当日は，界面電荷移動の活性化エネルギーや表面被膜の影響等も含めて，界面電荷移動反応機構に関して詳細に議論する．

(1) E. Buiel and J. R. Dahn, *Electrochimica Acta,* **45**, 121 (1999).
(2) G. Hasegawa, K. Kanamori, N. Kannari, J. Ozaki, K. Nakanishi, and T. Abe, *ChemElectroChem,* **2**, 1917 (2015).
(3) S. Tsujimoto, Y. Kondo, Y. Yokoyama, Y. Miyahara, K. Miyazaki, and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.,* **168**, 070508 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F06

リチウム合金反応に伴う体積歪形成の回避

○李　弘毅[1]，山口　滝太郎[2]，松本　慎吾[2]，星河　浩介[2]，熊谷　俊昭[2]，岡本　範彦[1]，市坪　哲[1]
（東北大[1]，住友化学株式会社[2]）

Circumventing the volume stain formation in lithiation reaction
Hongyi Li,[1] Takitaro Yamaguchi,[2] Shingo Matsumoto,[2] Hiroaki Hoshikawa,[2] Toshiaki Kumagai,[2]
Norihiko L. Okamoto[1] and Tetsu Ichitsubo[1] (Tohoku Univ.,[1] Simitomo Chemical Co., Ltd.[2])

１．目的

リチウム蓄電池の高エネルギー密度化にむけ，高い理論容量を有する合金系負極材料（Si，Sn，Al）の使用が期待されている．しかし，これらの材料は高いリチウム貯蔵能力を有するものの，合金化に伴って体積が数倍に膨張し，体積歪みに起因する構造劣化によってサイクル特性を維持することが難しい[1,2]．これまで，体積変化を許容するため，ポーラス構造体化などの方法は有効性が示されているが[3]，これらの電極組織構造の工夫は，多段階の複雑な作製工程を必要とするうえ，バインダや集電体など，非活物質部材の使用も一般的に避けられない．その結果電池のエネルギー密度と製造コストの面において，合金負極を使用するメリットが減り，現行の炭素系材料に代替するにはいまだ至っていない．本研究グループは冶金学的なアプローチを用いて，Al や Sn などの金属圧延箔におけるリチウム合金反応によって発生する巨大体積歪の形成機構を調査することにした．圧延 Al 箔負極において，組成や硬さを制御することにより，体積歪の生成を回避することに初めて成功した．これにより圧延箔タイプの Al 合金負極を使用することが可能になり，リチウム電池の高エネルギー密度化と低コスト化が期待できる．

２．実験

リチウム合金化挙動の調査において，硬さが異なる Al, Sn などの金属圧延箔において，定電流条件（0.5 mA cm^{-2}，10 時間）で，箔全体の理論容量の 10~30%まで部分的なリチウム合金化反応を行った．圧延 Al 箔について，硬さの影響を調べるため，純度と熱処理条件が異なる 3 種類の圧延箔を準備した．合金化した電極の表面および断面形態を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した，母相元素の合金化挙動を調査するため，エネルギー分散型 X 線分析用いて元素分布を測定した．また，合金反応におけるリチウムの分布を観察するため，飛行時間型二次イオン質量分析法を用いて，圧延箔の断面におけるリチウムの元素分布を測定した．

３．結果および考察

定電流条件でリチウム合金化実験を行った結果，圧延箔の硬さや母相元素によって，合金挙動が顕著にことなることがわかった．硬い Al 箔（純度 99.8%，ビッカース硬さ HV60）では，生成した LiAl 合金相は硬い母相からの応力によって脆性破壊され，合金相の破壊に伴って母相は延性破壊されることが観察された．一方，柔らかい純 Al 箔（純度 99.99%，HV15）や純 Sn 箔（純度 99.9%，HV7）では，リチウム合金相の成長に伴って，未反応母相を含めた箔全体に塑性変形が起きることが見られた．SEM 観察の結果から，リチウム合金相の周りの母相にすべり線が観察された．この結果から合金相の周辺の母相に体積歪エネルギーが加わることによって，合金反応が局所的に集中して進行し，反応が不均一に進行することが考えられる．このように，Al 母相と LiAl 合金相の機械的強度が釣り合わない場合，合金化に伴う歪形成により破壊や変形が生じ，安定な構造が得られない．硬さが釣り合う条件を探索した結果，HV35 の純 Al 箔において，母相と合金相が互いを変形させることができず，Fig. 1 に示すように，弾性拘束により合金相が面内方向に均一に形成され，面直方向に LiAl 相の固溶範囲内の濃度勾配により一方向のみの体積膨張を実現した．

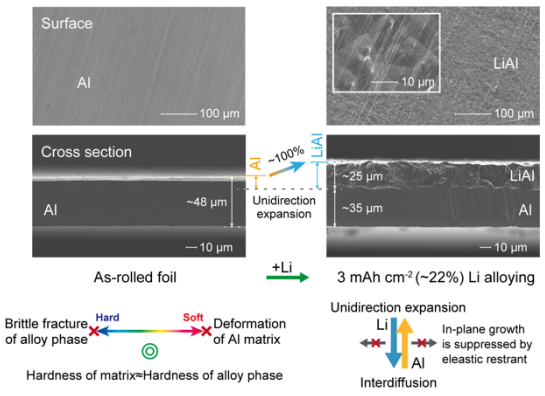


Fig. 1. Circumvention of volume strain in Li alloying on an Al foil with proper hardness

(1) T. Ichitsubo et al, *J. Mater. Chem. A* 21, 2701 (2011). (2) T. Ichitsubo et al, *J. Electrochem. Soc.* 159, A14 (2012). (3) T. Wada, T. Ichitsubo et al, *Nano Lett.* 14, 4505 (2014). (4) H. Li, T. Ichitsubo et al, *Nat. Commun.* 11, 1584 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F07

リチウム蓄電池用集電体一体型アルミ箔負極の開発

○西村 匠平[1]，李 弘毅[1]，山口 滝太郎[2]，松本 慎吾[2]，星河 浩介[2]，熊谷 俊昭[2]，岡本 範彦[1]，市坪 哲[1]
（東北大[1]，住友化学株式会社[2]）

Development of “one-material” Al anode for lithium batteries
Shohei Nishimura,[1] Hongyi Li,[1] Takitaro Yamaguchi,[2] Hiroaki Hoshikawa,[2] Toshiaki Kumagaya,[2]
Norihiko L. Okamoto,[1] and Tetsu Ichitsubo[1] (Tohoku Univ.,[1] Sumitomo Chemical Co., Ltd.[2])

１．目的

リチウム蓄電池は正極，負極の活物質部材および導電助剤，バインダ，集電体などの非活物質部材によって構成されている．蓄電池の高エネルギー密度化に向け，正極，負極活物質の作動電圧，容量を向上させるほか，非活物質部材の使用を減らすことも重要である．アルミニウム，シリコン，スズなどの合金負極材料を箔構造で利用できれば，非活物質部材を含む合剤負極の作製が不要になり，電極容量の向上が期待できる．本研究グループは，アルミニウムの組成と純度を制御し，アルミ箔のリチウム合金化に伴う構造劣化を回避することに成功した．これにより，初期充電において Operando で形成される，活物質と集電体の機能を兼備した，一体型のアルミ箔負極を実現した．従来の銅箔集電体を持つ炭素系負極と比べ，集電体層一体型アルミ箔負極の活物質層の質量比容量（$Al+Li^{+}+e^{-}\rightarrow LiAl$: ~990 mAh g_{Al}^{-1}）は LiC_6（372 mAh g_C^{-1}）の約 3 倍であり，また非活物質である導電助剤やバインダを含んでおらず，集電体層の比重は銅箔の約 3 分の 1 であることから，一体型アルミ箔負極による電極容量の向上が期待できる．また，一体型アルミ箔負極には合剤電極の塗布・乾燥といった工程が不要であるため，作製コストの低減も見込まれる．本研究では,リチウム蓄電池用集電体一体型アルミ箔負極の開発を目的とし，反応挙動と電極特性を評価した結果を紹介する．

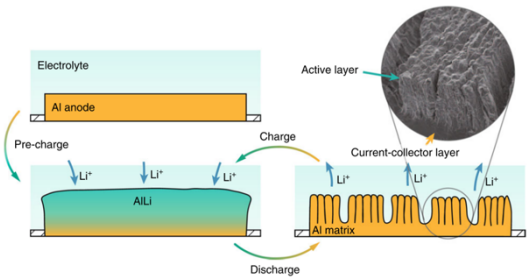


Fig. 1. Electrode reaction of an Al foil anode

２．実験

純アルミ圧延箔の反応挙動の調査において，3 極式コインセルを用いて Li 対極でハーフセル実験を行った．電解液には 1 M $LiPF_6$/EC:DMC(50:50 vol%)を使用した．定電流充放電試験を 1.0 mA cm^{-2}，2 時間の条件で行い，箔全体（厚さ 50 μm）の約 15%を活物質として反応させた．リチウム合金化前後のアルミ箔の断面形態を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し，更に X 線回折法（XRD）で構造解析を行った．また，純アルミ圧延箔の電極特性の調査のため，同様の定電流条件下において合金化容量固定（2 mAh cm^{-2}）でサイクル試験を行った．サイクル後のアルミ箔の反応面と断面を SEM で観察し，サイクルに伴う電極形態の変化を調査した．

３．結果および考察

初期リチウム合金後のアルミ箔の断面を SEM で観察した結果，平滑な界面を有するリチウム合金層（活物質層）と Al 集電体層が形成されたことを観察した．また，XRD 測定を行った結果，合金層は LiAl 相であることを確認した．さらに，脱リチウム後のアルミ箔電極を観察した結果，リチウムの脱離によって，活物質層の Al 母相は，体積収縮に伴う自己組織化でポーラス構造を形成した．これらの結果から，適度の硬さの圧延アルミ箔は集電体を兼備した一体型の合金負極として使用できることがわかった．圧延 Al 箔負極の電極特性を 30 サイクルまで調査した結果，3 サイクル目以降において 90%以上のクーロン効率を実現しており，電極電位が 0.3~0.4 V vs Li を維持できることがわかった．XRD の結果から，脱リチウム後のアルミ箔電極においても少量の LiAl 相が残っており，不可逆容量に寄与していると考えられる．また，1 サイクル目の反応電位に比べ，2 サイクル以降では反応の過電圧が減少している．この結果は，Operando で形成されるポーラス構造の活物質層は，リチウムの挿入・脱離に伴う体積変化を許容できることを示した．サイクル試験後のアルミ箔を SEM 観察した結果，サイクルに伴い活物質層はより微細なポーラス構造になり，層状構造を維持したまま徐々に集電体層を侵食することが見られた．一体型の圧延アルミ箔負極の実用化にむけ，充放電の電流・電圧条件や電解液を含めた電池構成の最適化が必要だと思われる．

(1) H. Li, T. Yamaguchi, S. Matsumoto, N. L. Okamoto, T. Ichitsubo *et al.*, *Nat. Commun.* **11**, 1584 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F08

Fe_2O_3 と Sb からなるコンポジット電極の電気化学的ナトリウム吸蔵－放出特性

○岩間詠志[1,3]，薄井洋行[2,3]，道見康弘[2,3]，黒川晴己[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]，戸田工業[4]）

Electrochemical Sodiation−Desodiation Properties of Composite Electrode Consisting of Fe_2O_3 and Sb
Eiji Iwama,[1,3] Hiroyuki Usui,[2,3] Yasuhiro Domi,[2,3] Haruki Kurokawa[4] and Hiroki Sakaguchi[2,3]
(Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,[1] Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,[2] Center for Research on GSC, Tottori Univ.,[3] Toda Kogyo Corp.[4])

１．目的

ナトリウム二次電池（NIB）は Na 資源の豊富さと低いコスト等の特長により電力平準化用の大型定置用電源としての利用が期待されている．従来のリチウム二次電池と同様に，その負極活物質としてハードカーボンなどの炭素系材料が主に研究されている[1]．しかしながら，定置用電源では重量よりもむしろ体積あたりの充放電容量が重要となる場合があるため，1.5 g cm^{-3} 以下の低い密度のハードカーボンに替わる高密度の負極材料が望まれている．Fe_2O_3 は 5.2 g cm^{-3} の高い密度を有し，多くの Na^+を吸蔵－放出する活物質である．ただし，電子伝導性が低いことに加えて，充電時に形成される Na_2O の熱力学的安定性が高いためサイクル安定性に乏しい課題を抱える．そこで本研究では，高い密度（6.7 g cm^{-3}）と優れた電子伝導性を有する活物質である Sb を Fe_2O_3 と複合化させることでこの問題の解決を試みた[2]．

２．実験

負極活物質には Fig.1 に示すような戸田工業製の α-Fe_2O_3（ヘマタイト相）を用いた．結晶子サイズの異なる α-Fe_2O_3(ultrafine, small, big)と Sb の重量比が 90:10 となるようにジルコニア容器に入れ，試料とボールの重量比を 1：30，回転速度を 380 rpm として 30 分間のメカニカルミリング処理を行い，混合粉末を得た．この粉末と Acetylene black, Carboxymethyl cellulose，Styrene-butadiene rubber を混錬し，塗工量 1.0 mg cm^{-2} 程度で Al 箔上に塗布することで Fe_2O_3/Sb 複合電極を作製した．比較のため Fe_2O_3 単独電極も作製した．この電極を試験極とし，対極に Na 金属を用いた 2032 型二極式コインセルを構築した．電解液には Propylene carbonate（PC）に Sodium bis(fluorosulfonyl)amide（NaFSA）を濃度 1 mol dm^{-3}（M）となるように溶解させたものを用いた．定電流充放電試験は温度 303 K，電位範囲 0.005−3.000 V vs. Na^+/Na，電流密度 50 mA g^{-1}（0.05−0.06 *C*）の条件で実施した．

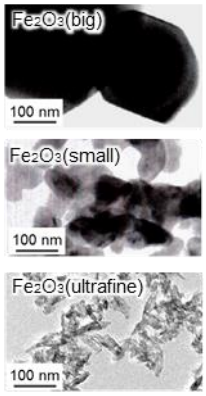


Fig. 1 Transmission electron microscopic images of Fe_2O_3 particles.

３．結果および考察

Fig. 2 は結晶子サイズの異なる Fe_2O_3 を用いて作製した電極の体積当たりの放電（Na^+放出）容量を示す．Fe_2O_3 の結晶子サイズ減少にともない初期サイクルの容量が増加した．一方で，容量衰退が顕著になることがわかった．これは，Na^+吸蔵－放出（$Fe_2O_3 + 6Na^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Fe + 3Na_2O$）を繰り返すたびに Na_2O および Fe 粒子の凝集が進むことで活物質層内の電気的な孤立が生じやすくなったためと考えられる．これに対し，Fe_2O_3 を Sb と複合化したものからなる電極においては，容量衰退が大幅に改善されることが明らかになった．これは，電子伝導性に優れる活物質である Sb が Fe_2O_3 の周囲に存在することで，活物質層内における Na^+と電子の移動を容易にしたためと考察した．特に，Fe_2O_3(ultrafine)/Sb 複合電極はハードカーボン負極の 4 倍程度に相当する 1580 mA h cm^{-3} もの高容量を維持しており，Fe_2O_3 結晶子の微細化と Sb との複合化により高性能な酸化鉄系負極を創製できることが示された[2]．

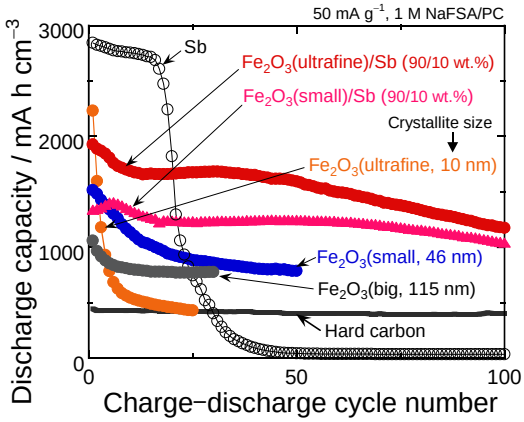


Fig. 2 Cycling performances of Fe_2O_3 electrodes and Fe_2O_3/Sb composite electrodes.

参考文献

(1) S. Komaba *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **21** (2011) 3859.
(2) H. Usui, Y. Domi, E. Iwama, H. Kurokawa, H. Sakaguchi, *Mater. Chem. Phys.*, **272** (2021) 125023.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション10（一般講演10）

座長:津田 哲哉(大阪大学)

2021年9月9日(木) 10:45 ～ 11:45 F会場(S6-1) (E301)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[2F09] 水系リチウムイオン電池用高容量モリブデン酸化物系負極材料

○佐藤 良彦[1]、藪内 直明[1] （1. 横浜国立大学）

10:45 ～ 11:00

[2F10] 硫酸水溶液における MoO_3の電気化学特性

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

11:00 ～ 11:15

[2F11] Mg蓄電池用負極材料の作製と各種特性評価

○附田 之欣[1]、中川 拓朗[1]、森脇 誠也[1]、木倉 健成[1]、櫻栄 里玖[1]、栗原 英紀[2]、田畑 裕信[3]、鈴木 真由美[4]、會田 哲夫[1] （1. 富山大学、2. 埼玉県産業技術総合センター、3. 中越合金鋳工（株）、4. 富山県立大学）

11:15 ～ 11:30

[2F12] Mg二次電池スピネル型正極材料 $Mg_{1.33+y}(V_{1.67-x-y}Mn_x)O_4$の電池特性と量子ビームを用いた充放電後の平均・局所・電子構造解析

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

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2F09

水系リチウムイオン電池用高容量モリブデン酸化物系負極材料

○佐藤良彦，藪内直明（横浜国立大）

High-capacity molybdenum oxide-based negative electrode material for aqueous lithium-ion batteries
Yoshihiko Sato and Naoaki Yabuuchi (Yokohama National Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池の普及に伴い、リチウムイオン電池が原因の火災事故も増加している。事故の一因として、市販のリチウムイオン電池に電解液として用いられている炭酸エチレン (EC) やジメチルカーボネート (DMC) などの有機溶媒が可燃性であることをあげられる。そこで、不燃性の溶媒である水を電解液として用いる水系リチウムイオン電池が報告され、高安全なリチウムイオン電池としての利用が期待されている。しかし、従来の水系電解液は電位窓が 1.23 V 程度と有機溶媒系電解液と比較して狭く、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 水溶液が水系電解液として 2 V 以上の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電池の高エネルギー密度化の可能性が示唆された。[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て、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^{-1} となるように LiTFSA 水溶液を調製した。一般的な有機電解液である 1 M $LiPF_6$/EC:DMC=3:7 と 21 mol kg^{-1} LiTFSA 水溶液を電解液として、マンガン系酸化物 ($Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$) を正極材料として、モリブデン系酸化物 ($Li_{9/7}Nb_{2/7}Mo_{3/7}O_2$) を負極材料として用いたフルセルを作製し、定電流充放電試験により電気化学特性を調べた。なお、$Li_{9/7}Nb_{2/7}Mo_{3/7}O_2$ は事前に浸水処理による、化学的酸化反応によりリチウムを固体中から予め一部脱離させてから電極材料として用いた。

３．結果および考察

Figure 1 に、正極としてスピネル型酸化物である $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ を用い、負極として低結晶性の岩塩型酸化物である $Li_{9/7}Nb_{2/7}Mo_{3/7}O_2$ を用い、電解液として一般的な有機溶媒である 1 M $LiPF_6$/EC:DMC = 3:7 と 21 mol kg^{-1} LiTFSA 水溶液を用いて作成したフルセルを 1000 mA g^{-1} の電流密度で 1000 サイクルの充放電試験を行った際の放電容量の変化とクーロン効率を示す。水系電解液を用いた場合でも 1000 サイクル後でも比較的高い容量の維持が確認され、クーロン効率も有機溶媒系電解液とほぼ同等となる値で安定して推移することが確認された。
当日はこ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。

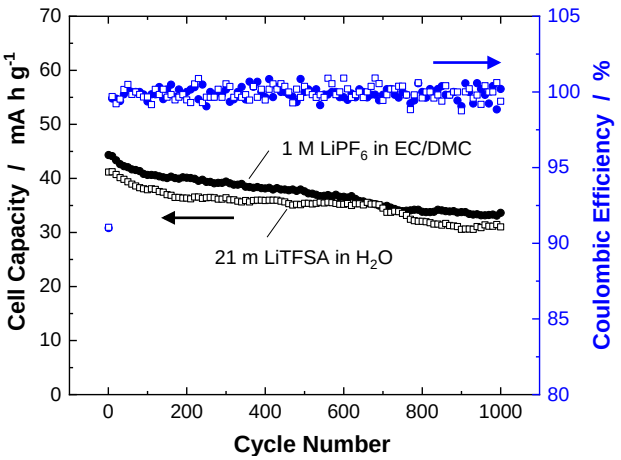


Fig. 1. Discharge capacity and Coulombic efficiency of the full cells consisting of $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ and $Li_yNb_{2/7}Mo_{3/7}O_2$ with 1 M $LiPF_6$/EC:DMC = 3:7 by volume and 21 mol kg^{-1} LiTFSA/H_2O used as electrolyte solutions.

(1) Wu Li, J. R. Dahn, D. S. Wainwright, *Science*, **264**, 1115 (1994).
(2) Suo, L. *et al*., *Science*, **350**, 938 (2015).
(3) Y. Yamada. *et al*., *Nat. Energy*, **1**, 16129 (2016).
(4) S. Hoshino et al., and N. Yabuuchi, *ACS Energy Lett*., **2**, 733 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F10

硫酸水溶液における MoO_3 の電気化学特性

○池澤篤憲，西澤忠晃，荒井創（東工大）

Charge-discharge properties of MoO_3 in aqueous solutions of sulfuric acid

Atsunori Ikezawa, Tadaaki Nishizawa, and Hajime Arai (Tokyo Tech.)

1．目的

近年高い安全性と耐久性が期待できる水系電解液を用いたロッキングチェア型電池が着目されている。その中でも、プロトンを稼働イオンとするプロトン電池は、プロトンの高い移動度、小さなイオン半径、軽い重量に起因した、高出力特性、高耐久性、高容量が期待できる電池系である。プロトンの高い移動度を最大限に活かすためには酸性電解液の使用が好ましいため、酸性電解液に対して十分な耐食性を持ち、かつ電気化学的にプロトン挿入脱離が可能な電極材料の探索が近年盛んに行われている。層状構造を持つ MoO_3 は、酸性水溶液において層内および層間にプロトンを挿入することが可能であり、古くからエレクトロクロミック材料として知られていたが、近年はプロトン電池用負極材料としても着目されている[1,2]。220 mAh g^{-1} 近い可逆容量と高いレート特性およびサイクル特性を持つことが報告されているが、初回に大きな負荷逆容量を伴う点など充放電メカニズムは完全には明らかとなっていない。また、比較的反応電位範囲が広いため、実用電池電極としては扱いづらいという問題もある。本研究では、その場 X 線回折（XRD）測定を用いて、MoO_3 の充放電メカニズムに関する知見を得ることを目的とした。また、充放電に用いる電位領域の検討も行った。

2．実験

市販の MoO_3 粉末（85 wt%）、カーボンブラック（10 wt%）、アニオン交換アイオノマー（FAA-3, Fumatech）（5 wt%）を N–メチルピロリドンに分散させたスラリーをグラファイトシートに塗布、乾燥させることで合剤電極を作製した。作用極に作製した MoO_3 合剤電極、対極に黒鉛合剤電極、参照電極に KCl 飽和銀塩化銀電極、電解液に 50 wt%硫酸水溶液を用いた三電極式セルを構築し、その場 XRD 測定を行った。電流密度は 100 mA g^{-1}、カットオフ電位は 0.50 V および–0.3 V に設定し、充放電間に 15 分間の開回路電位測定を行った。XRD 測定には Mo 線源のラボ XRD 装置を用いて、1 プロファイルあたり 4.45 分の頻度で回折プロファイルの測定を行った。

3．結果および考察

図 1 に初回充放電時のその場 XRD プロファイルを示す。周期的に回折強度の増減が認められるが、これは XRD 装置由来のノイズである。初回還元時には、4 段階の電位平坦部が認められた。それぞれの電位平坦部において、層内にプロトン含む $H_{0.33}MoO_3$、および層間にプロトンを含む $H_{0.95}MoO_3$、$H_{1.68}MoO_3$、$H_{2.0}MoO_3$ に由来すると思われる反射が認められた。初回酸化時は 3 段階の電位平坦部が認められ、大きな不可逆容量を示した。酸化後の XRD プロファイルには MoO_3 の反射が認められず、初回還元時に不可逆的な構造変化が生じていることが明らかとなった。これらの結果は先行研究[2]と概ね一致しているが、先行研究では還元後に $H_{1.68}MoO_3$ の反射が認められた一方で、本研究ではよりプロトンが挿入された $H_{2.0}MoO_3$ の反射が認められた点が異なっている。当日は電位領域を変えた際の充放電挙動に関しても報告する予定である。

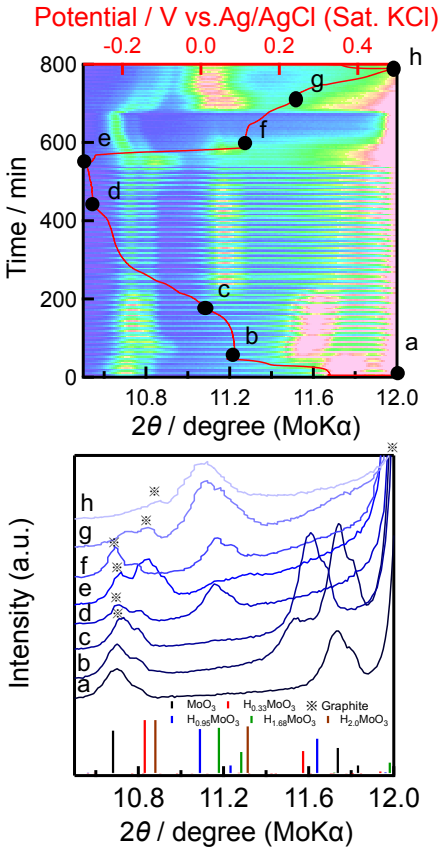


Figure 1. In-situ XRD patterns of MoO_3 composite electrode in 50 wt% H_2SO_4aq at 1st cycle.

参考文献
(1) X. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 11569 (2018).
(2) H. Guo et al., *Cell Rep.*, **1**, 100225 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F11

Mg 蓄電池用負極材料の作製と各種特性評価

○附田之欣[1]，中川拓朗[1]，森脇誠也[1]，木倉健成[1]，櫻栄里玖[1]，栗原英紀[2]，田畑裕信[3]，鈴木真由美[4]，
會田哲夫[1]（富山大[1]，SAITEC[2]，中越合金[3]，富山県立大[4]）

Manufacturing and Investigation of Anode Materials for Magnesium Rechargeable Batteries
Tadayoshi Tsukeda[1], Takuro Nakagawa[1], Masaya Moriwaki[1], Kensei Kikura[1], Riku Sakurae[1], Hideki Kurihara[2], Hironobu Tabata[3], Mayumi Suzuki[4], Tetsuo Aida[1] (Univ. of Toyama,[1] SAITEC,[2] Chuetsu Metal,[3] Toyama Pref. Univ.,[4])

１．目的

革新的多価金属蓄電池用活物質として，安全でかつ枯渇の心配のない Mg は有望な元素である[1]．また，構造材料としての Mg-Al-Ca 系合金は，Ca の増加とともに耐クリープ性が向上するが，耐食性は逆に劣化するため[2]，負極材料として期待が持てる．そのミクロ組織は、Mg 初晶の粒界を共晶化合物が被覆する[3]．一方，Mg 負極材料としては厚さが 200μm 以下であることが望まれ，一般的には冷間圧延が想定されるが，hcp 構造ですべり系が少ないために変形抵抗が大きく，加工コスト高となる．そこで，その他の薄肉 Mg 製造プロセスとして液体急冷凝固法に着目し，特に低コスト化が可能な単ロール式を用いた Mg 負極材料の製作を試み，製造条件による薄帯の各種特性を評価し，特に電気化学活性と微細構造などとの関連性を検討した．

２．実験

今回は噴射原料の組成変動を最小限にするため，予め押出棒を作製して溶解原料とした．出発原料は純 Mg，純 Al，および Mg-30mass%Ca 母合金インゴットを用い，Mg-6mass%Al-3mass%Ca 組成に秤量し，SUS430 製坩堝にて 680℃の大気溶解後，溶湯温度 630℃，金型温度 200℃で金型に鋳造，離型後に外径 50mm に切削，420℃で 20hr の均質化処理を行った．400ton 縦型油圧プレス機を用いて，押出し比 7.06，加工温度 350℃，ラム速度 1mm/s で加工した押出棒を厚さ 10mm に切断して原料とした．単ロール式液体急冷凝固装置では，SUS430 製坩堝内に原料を挿入して高周波コイルにより加熱溶解し，高速回転する無酸素 Cu 製冷却ロールに Ar ガスで噴射して薄帯を作製した．製造条件は，溶解温度，噴射圧力，ノズル-冷却ロール距離，ロール周速である．

特性評価は表面観察，厚さ測定，組成分析（ICP-AES），結晶相同定（XRD），ミクロ/微細組織観察（FE-SEM/FE-TEM）を行った．電気化学活性は 3 極式ビーカーセルを用いて，定電流印加時の Mg の電位挙動により評価した。負極は作製した薄帯試料（3×4mm），正極は Al 箔を集電体とした活性炭電極，参照極は純 Mg 箔，電解液は所定量の無水コハク酸（SA）とマグネシウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド（$MgTFSA_2$）を N-N ジメチルアセトアミド（DMA）に溶解したものを用い，この測定は 35℃の Ar 雰囲気で行った[4]。

３．結果および考察

製造条件の中で薄帯厚さへの影響が大きいのはロール周速であり、30m/s 以上で目標の 200μm 以下を達成でき，厚さの減少により冷却速度も増加することが予想される。比較材としての厚さ 0.2mm の Mg-3mass%Al-1mass%Zn 合金圧延板（AZ31）よりも，電極反応の過電圧が低く活性が高いことが確認された（Fig.1）．これは，表面形態の多孔質化により反応面積が増えたこと，結晶粒が微細化して活性な粒界が増加する[5]ことが主因であると考えられる．

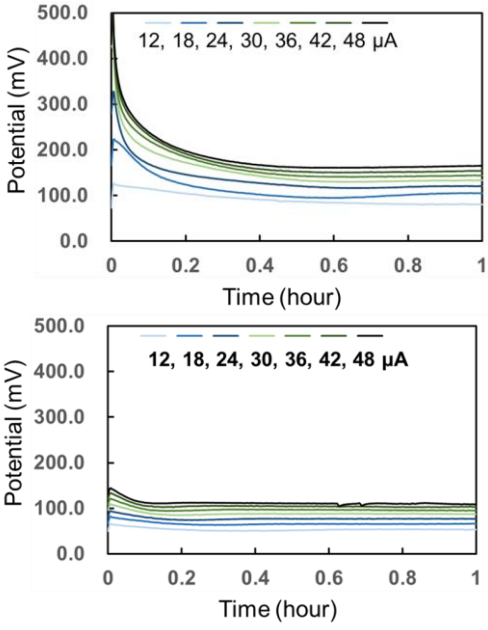


Fig.1 Behavior difference by manufacturing method
Upper：AZ31 sheet, Lower：Mg-Al-Ca based foil

(1) F. Bella, S. D. Luca, L. Fagiolari, D. Versaci, J. Amici, C. Francia, and S. Bodoardo, *Nanomaterials* **11**, 810 (2021).
(2) T. Tsukeda, R. Uchida, M. Suzuki, J. Koike, K. Maruyama, *Materials Science Forum* **419-422**(I), 439 (2003).
(3) 柴田顕弘，鈴木真由美，附田之欣，斉藤 研，丸山公一，*日本金属学会誌*, **70**, 968 (2006).
(4) 栗原英紀，稲本将史，*埼玉県産業技術総合センター研究報告*, **18**, 63 (2020).
(5) H. Tian, R. Jalem, M. Matsui, T. Mandai, H. Somekawa, and Y. Tateyama, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 15207 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F12

Mg 二次電池スピネル型正極材料 $Mg_{1.33+y}(V_{1.67-x-y}Mn_x)O_4$ の電池特性と量子ビームを用いた充放電後の平均・局所・電子構造解析

○高松 実奈，石橋 千晶，北村 尚斗，井手本 康（東理大理工）

Cathode Performance and Average, Local and Electronic Structure using Quantum Beam for Spinel Type Cathode Material $Mg_{1.33+y}(V_{1.67-x-y}Mn_x)O_4$ of Magnesium Secondary Battery After Charge and Discharge.

M. Takamatsu, C. Ishibashi, N. Kitamura, and Y. 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。当研究室では以前よりスピネル型 MgM_2O_4 について M = Co, Mn, V の電気化学的特性に関する研究報告をしてきた。バナジウムは広い混合原子価をもつため可逆容量が大きくなることが期待され、先行研究ではスピネル型正極材料 $Mg_{1.33}(V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ の中でも、y=0.1 では初回放電容量が 120 mAh/g であり、14 サイクル後の放電容量は 160 mAh/g とサイクル性に優れていることが報告された [1)]。本研究では、更なるサイクル特性の向上を目的として新規正極材料である Mn 置換体のスピネル型構造 $Mg_{1.33+y}(V_{1.67-x-y}Mn_x)O_4$ の合成を行い、Mn 置換量に伴う電池特性の評価および充放電過程における結晶・電子構造解析を行い、これらの関係を検討した。

２．実験

試料(x=0.1～0.4)の合成は固相法を用いた。各試料を所定比で混合し、真空焼成することにより試料を得た。得られた試料は粉末 X 線回折により相の同定を行い、ICP-AES により金属成分組成の決定、三極式セルを用いた充放電試験を行い、正極特性について評価した。また粉末試料および充放電後電極に対して、放射光 X 線回折 (BL19B2 , SPring-8)を測定し、Rietveld 法により結晶構造解析を、MEM により電子密度分布の解析を行った。更に 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

得られた試料について粉末 X 線回折を行った結果、主要なピークはすべて立方晶 (*Fd-3m*) のスピネル構造に帰属され、Mn の置換量により格子定数が増加した。また、ICP により Mg : V : Mn 比はおおよそ仕込み組成となっていることが確認できた。得られた試料について放射光 X 線回折パターンを用いて Rietveld 解析を行った結果、Mn 置換量 x=0.2 以上から、8*a* サイトを占有する Mn 量が増加する Mg/Mn のカチオンミキシングが生じることが示唆された。また、XAFS の結果から、Mn は 2 価で置換され、V は 3~4 価であり Mn 置換に伴い高価数になった。Fig.1 に x=2 の充放電試験の結果を示す。今回、電解液として 0.5mol/l [Mg(G4)] $[TFSA]_2$/P13TFSA を用いることで、初回放電容量 63mAh/g から、12 サイクル後には 170mAh/g の放電容量が得られ、24 サイクルまで充放電を行うことができ充放電特性が向上した。また、どの試料においてもサイクルを重ねることにより放電容量が増加した。放射光 X 線回折測定を用いて充放電後電極の Rietveld 解析を行った結果、充放電により伝導経路である 16*c* サイトに Mg が残存し、また Mn 置換量増加に伴い、16*c* サイトを占有する Mg 量が増加することがわかった。更に、充放電による電子密度分布の変化に着目すると、8*a*-32*e* サイト間では、放電後において pristine より電子密度が低くなり、Mg 脱離が容易な結合状態になったことが示唆される。一方、16*d*-32*e* サイト間では、充放電後において他のサイトより電子密度が高くなっていることから、充放電することで共有結合性が高くなり、容量の増加に寄与したと考えられる。また、x = 0.2, 0.3 では放電から充電にかけて八面体の歪みが減少することから、充電時に構造が安定化され、Mg の挿入脱離を繰り返すことができ、サイクル特性が向上したと考えられる。更に、EXAFS フィッティングから、pristine と充放電後の V-O 結合長の変化量は Mn 置換量に伴い増加し、放電容量も増加することから、Mn 置換により V の還元量が大きくなったと考えられる。

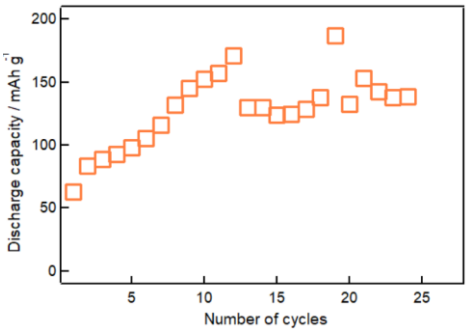


Fig.1 Cycle characteristics of the $Mg_{1.33}V_{1.47}Mn_{0.2}O_4$ at 90℃ using 0.5mol/l [Mg(G4)][TFSA]$_2$/P13TFSA.

謝辞 本研究の一部は先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

1) Y. Idemoto, N. Kawakami, N. Ishida, and N. Kitamura, *J. Power Sources*, **455**, 227962 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション11（一般講演11）

座長:道見 康弘(鳥取大学)

2021年9月9日(木) 13:30 ～ 14:30 F会場(S6-1) (E301)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[2F13] 表面修飾した $MgMn_2O_4$および$(Mg, Zn)Mn_2O_4$の正極特性と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造解析

○井村 智哉[1]、北村 尚斗[1]、石田 直哉[1]、石橋 千晶[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

13:30 ～ 13:45

[2F14] Mg二次電池正極材料 $Mg_xV_{3-x-y}Co_yO_4$の充放電過程における結晶・電子構造解析

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

13:45 ～ 14:00

[2F15] $Li_xMn_{0.50}Ni_{0.167}Co_{0.167}O_{2-\delta}$を用いたMg二次電池の正極特性とLi脱離およびMg二次電池放充電過程における平均・局所・電子構造解析

○市村 一哉[1]、石田 直哉[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

14:00 ～ 14:15

[2F16] 硫黄の高電位反応を利用したアルミニウム金属二次電池の作製

○辻 優人[1]、上村 祐也、佐々木 淳也、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

2F13

表面修飾した $MgMn_2O_4$ および$(Mg, Zn)Mn_2O_4$の正極特性と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造解析

○井村 智哉，北村 尚斗，石田 直哉，石橋 千晶，井手本 康（東理大）

Positive-electrode characteristics of surface-modified $MgMn_2O_4$ and $(Mg, Zn)Mn_2O_4$, and average, local and electronic structure analyses using quantum beams

Tomoya Imura, Naoto Kitamura, Naoya Ishida, Chiaki Ishibashi, and Yasushi idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

2 価の Mg^{2+}が放充電に寄与する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容量を示すことが期待されており、国内外を問わず精力的に研究されている。スピネル型構造を有する $MgMn_2O_4$ はその正極材料として注目されているが [1]、サイクル特性が十分ではないことなどが問題点としてあげられる。これまで当研究室ではサイクル特性を改善する方法の 1 つとして表面修飾に着目し、リチウムイオン電池の正極材料である $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ に対して Zr 化合物を表面修飾することで、正極特性が改善することを明らかにしてきた [2]。このような背景から、本研究では Zr 化合物を $MgMn_2O_4$ に対して表面修飾することで正極特性の改善を試みた。粒子形態および表面修飾の状態は TEM、EDS マッピング、XPS により評価し、量子ビームを用いて表面修飾のプロセスが結晶・電子構造に及ぼす影響を詳細に検討することを目的とした。また、Mg サイトに Zn を置換した$(Mg, Zn)Mn_2O_4$ を合成し、正極特性の評価を行った。

２．実験

原料に硝酸マグネシウム水溶液と硝酸マンガン水溶液を用い、$MgMn_2O_4$ (MMO)を逆共沈法により合成した。その合成した試料に対し 1～3 wt%の酢酸水酸化ジルコニウムを溶解した水溶液に試料を加え、撹拌・乾燥後、600℃, 5h 焼成することにより Zr 化合物を表面修飾した（以下、処理溶液の濃度(x wt%) により各試料を MMO(Zrx)と表記）。また Zn 置換体も逆共沈法を用い合成した。各々の試料の相の同定や格子定数の算出には粉末 X 線回折(XRD)を用い、金属成分の組成分析には ICP 発光分光分析を用いた。また Zr 化合物の表面修飾の状態を検討する際には TEM, EDS 測定と XPS を用いた。これらの試料の正極特性は放充電試験により評価した。さらに放射光 X 線(BL19B2, SPring-8)・中性子(iMATERIA, J-PARC)回折測定を用いた Rietveld 法による平均構造解析と最大エントロピー法による電子構造解析を行った。また、XAFS 測定による局所・電子構造解析も行った。

３．結果および考察

粉末 X 線回折を行った結果、MMO は正方晶のスピネル型構造($I4_1/amd$)に帰属された。また、表面修飾後も正方晶のスピネル型構造を維持していた。ICP-AES による組成分析を行った結果、MMO においては Mg:Mn 比が 0.96:2.04 となり、Zr 修飾後には Zr が検出された。また、XPS の結果から Zr 化合物が MMO 表面に対して修飾されていることがわかり、結合エネルギーの値から表面修飾されている化合物は 4 価の Zr 化合物であることが示唆された。さらに表面修飾の状態を詳細に検討するため、EDS マッピングを行った。表面修飾時における水溶液の濃度の違い(1.0, 3.0 wt%)により Zr 化合物の表面修飾状態に変化が出ることがわかり、修飾濃度が低いとき(1.0 wt%)は Fig. 1 に示すように Zr が一様に分布しているが、3.0 wt%になると Zr 化合物が偏析し、一様に表面修飾されないことがわかった。これらの試料について放射光 X 線回折測定を行い、Rietveld 解析を行った結果、表面修飾のプロセスがスピネル型構造にも若干影響を及ぼしていることが示唆された。以上の結果を考慮して、MMO, MMO(Zr1), MMO(Zr2)について放充電試験を行い、Zr 修飾の影響を検討した。この結果より Zr 化合物を表面修飾することに可逆的な放充電が行われ、サイクル特性とクーロン効率の向上が見られた。

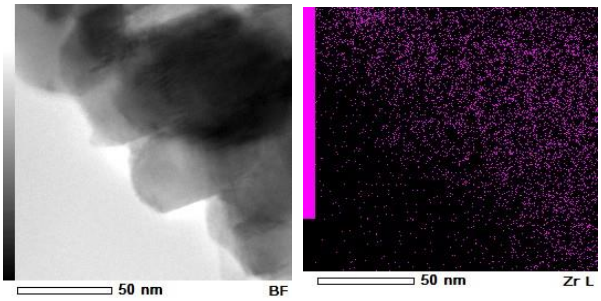


Fig.1　MMO (Zr1)の EDS マッピング(Zr)

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) S. Okamoto, et al., *Adv. Sci.*, **2**, 1500072 (2015).
2) 石川　格臣, 東京理科大学大学院修士論文 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F14

Mg 二次電池正極材料 $Mg_xV_{3-x-y}Co_yO_4$ の充放電過程における結晶・電子構造解析

○加納　顕人、石田　直哉、石橋　千晶、北村　尚斗、井手本　康（東理大理工）

Crystal and electronic structure analysis during charge/discharge process of cathode materials $Mg_xV_{3-x-y}Co_yO_4$ for Mg secondary batteries

Kento KANO, Naoya ISHIDA, Chiaki ISHIBASHI, Naoto KITAMURA, Yasushi IDEMOTO (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

既報のスピネル型 $Mg_xV_{3-x}O_4$ (x = 1.5, 1.33)は、Mg 二次電池正極材料として比較的高いサイクル特性を持つ。しかし、リートベルト解析により出発原料の MgO が残存する事が報告されており [1]、単一相における Mg/V 比と電極特性の関係は未だ検討されていない。一方、Co 置換された $Mg_xV_{3-x-y}Co_yO_4$ (x = 1.0、y = 0.5)は結晶構造解析により Co の大部分が 8a サイトを占有することを報告した [2]。Mg^{2+}は 8a サイトを利用して拡散するため、Co は Mg の拡散を阻害し電極特性を低下させる要因となるが、測定の結果、放電容量は約 200 mAh/g と無置換体よりも高い容量を示した。そこで本研究は単一相の $Mg_xV_{3-x}O_4$ (x =0.83 ~ 1.5)を合成し、Mg/V 比と電極特性の関係を検討することを目的とした。さらに、Co 置換体について充放電過程において結晶・電子構造を解析して Co が電極特性に及ぼす影響を考察した。

２．実験

試料の合成は還元雰囲気において実施した。各原料を所定比で混合し、還元雰囲気を維持した真空炉で焼成 (1000 ℃, 24h, 10^{-4} Pa) して試料を合成した。V の出発原料は異なる価数の V, V_2O_3, V_2O_5 を混合して目的物質の形式価数となるようにあらかじめ調整した。得られた試料に対して、XRD により相の同定と格子定数の算出を、ICP-AES により化学分析をそれぞれ行った。得られた試料と充放電後の結晶構造は、放射光 X 線回折データ (BL19B2, SPring-8) に対して Rietveld 解析により精密化した。遷移金属価数は X 線吸収分光法 (BL14B2, SPring-8)により、XANES 領域から解析した。なお、EXAFS 振動のフィッティングにより局所構造を評価した。試料の導電性を高めるため、試料と導電材 Super C65 (10wt%)をボールミルにより複合化して正極活物質とした。三極式セルを用いて 90 ℃で充放電試験を実施した (参照極: Ag, カットオフ: -1.1 V ~ 1.4 V vs. Ag/Ag^+, 負極: AZ31, 電解液: 1.0 M Mg(TFSA)$_2$/triglyme or 0.3 M Mg[Mg(G4)][TFSA]$_2$/P13TFSA, セパレーター: glass fiber filter)。

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定の結果、合成された x = 1.0 ~ 1.5 は全て単一相であり、出発原料の V の価数を調整する必要が明らかとなった。x = 0.83 は副相として出発原料の V_2O_3 が確認され単一相は得られなかった。XRD パターンより算出した格子定数より x = 1.0 ~ 1.5 ではベガード則に従い、Mg 置換量 x が増加するほど格子定数が収縮した。Mg 二次電池正極特性は単一相の x = 1.0 ~ 1.5 について評価した。また、Co 置換を行った $MgV_{1.5}Co_{0.5}O_4$ は初回充電を過剰に行うことで 14 サイクルの間、可逆的に充放電を行うことができ、最大で 160 mAh/g の放電容量を示した。充電状態において放射光 X 線回折を用いた Rietveld 解析を行った結果、充電状態においてスピネルを維持しながら格子定数が減少したことから Mg が脱離した可能性が示唆された。同様に放電後も解析した結果、放電状態においては 8a サイトを占有していた Co^{2+}が 16d サイトに 68%程度移動することが判明した(Fig.)。したがって、Co 置換体は充放電を繰り返すと Mg^{2+}がより拡散しやすい配列に変化すると考えられる。

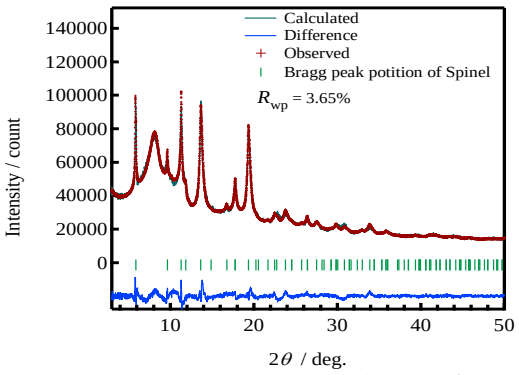


Fig. $MgV_{1.5}Co_{0.5}O_4$ 放電電極の放射光 X 線回折パターンに対する Rietveld 解析

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致します。

1) Y. Idemoto, N. Kawakami, N. Ishida, N. Kitamura, *J. Power Sources*, **455**, 227862, (2020).
2) K. Kano, N. Ishida, C, Ishibashi, N. Kitamura, Y. Idemoto, 第 22 回化学電池材料研究会ミーティング要旨, **2-13**, (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F15

$Li_xMn_{0.50}Ni_{0.167}Co_{0.167}O_{2-\delta}$ を用いた Mg 二次電池の正極特性と Li 脱離前後と放充電前後における平均・局所・電子構造解析

○市村　一哉，石田　直哉，石橋　千晶，北村　直哉，井手本　康 (東理大理工)

Positive electrode characteristics of Mg secondary battery as $Li_xMn_{0.50}Ni_{0.167}Co_{0.167}O_{2-\delta}$ and Mean / local / electronic structure analysis before and after Li desorption and charge / discharge

K. Ichimura, N. Ishida, C. Ishibashi, N. Kitamura, Y. Idemoto (Tokyo University of Science)

１．目的

近年、ポスト Li イオン電池として、エネルギー密度の向上を目的とした Mg 二次電池の研究が行われている。先行研究では Mg^{2+} の挿入が可能な正極材料が検討され、Li イオン電池正極材料 $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ に対する化学酸化により $Li_{0.1}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_{2-\delta}$ が合成された。しかし、初回放電において 400mAh/g の高容量を示すことが明らかにされたがサイクル特性が乏しいことが課題であった [1,2]。また、Li 脱離された $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ について検討した結果、O1 構造よりも O3 構造が高い特性を示すことが報告された [3]。そこで本研究は、$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ の固溶比を増やした $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ に対して化学酸化により Li を脱離した $Li_xMn_{0.50}Ni_{0.167}Co_{0.167}O_{2-\delta}$ を合成し、Mg 二次電池正極特性を評価すると共に、Li 脱離前後と Mg 二次電池としての放充電過程における結晶構造を解析することを目的とした。

２．実験

$0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ の合成および Li 脱離処理は既報 [1] と同様に実施した。得られた試料は、ICP-OES により金属成分の組成を決定した。また、放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)、中性子回折測定(BL20B2,J-PARC)を行い、Rietveld 法による結晶構造解析を行い、Maximum Entropy 法 (MEM)による電子密度分布を算出した。Mg 二次電池正極特性の評価は、負極は AZ31、参照極は Ag を用いて、電解液は 0.3M $[Mg(G4)][TFSA]_2$/P13TFSA を用いて 90℃で行った。

３．結果および考察

$0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ を化学酸化による Li 脱離を行い、$Li_xMn_{0.50}Ni_{0.167}Co_{0.167}O_{2-\delta}$ (x=0.96, 0.65, 0.37)を合成した。ICP-OES で金属組成を分析した結果、Li の脱離が確認された。酸化還元滴定の結果、化学酸化により遷移金属の平均価数が増加したことが確認された。また、Li 量 x=0.96 では酸素脱離量 δ=0.04 と少量だったのに対して、x=0.65 では δ=0.17、x=0.37 では δ=0.20 と、Li 脱離に伴い増加することが分かった。放射光 X 線回折測定に基づく Li 脱離前後の平均構造解析を行った結果、*C*2/*m* から *R*-3*m* への相転移は Li 脱離量に伴い割合が増加したことから Li の脱離が原因だと考えられる。また、Li の占有率は 4*h*,2*c*-site で減少し、これらのサイトで Li 脱離が生じることがわかった。しかし、Li の脱離量に伴い MO_6 八面体ひずみが大きくなることがわかり、これはサイクル特性の低下に影響していると考えられる。Mg 二次電池としての放充電試験の結果、0.3M $[Mg(G4)][TFSA]_2$/P13TFSA を用いた充放電試験による初回放電の結果を Fig.1 に示す。Li 脱離量に伴い放電容量が大きくなることが明らかとなった。Li 脱離量が多い試料では Mg が挿入できる空孔が存在するために放電容量が増加したのではないかと考えられる。

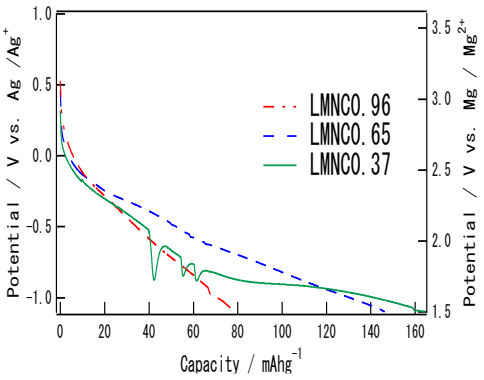


Fig.1 First discharge capacity at Mg battery of $Li_xMn_{0.50}Ni_{0.167}Co_{0.167}O_{2-\delta}$

謝辞

本研究の一部は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします

参考文献

1) N. Ishida, R. Nishigami, N. Kitamura, Y. Idemoto, *Chem. Lett.*, **46**, 1508-1511 (2017)
2) N. Ishida, R. Nishigami, M. Matsui, T. Mandai, K. Kanamura, N. Kitamura, Y. idemoto, Electrochemistry, 21-00038 (2021)
3) N. Ishida, S. Ando, N. Kitamura, Y. Idemoto, *Solid State Ionic*, **343**, 115080 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F16

硫黄の高電位反応を利用したアルミニウム金属二次電池の作製

○辻　優人，上村　祐也，佐々木　淳也，津田　哲哉，桑畑　進（阪大院工）

Fabrication of Aluminum Metal Secondary Battery Using High Potential Reaction of Sulfur cathode

Yuto Tsuji, Yuya Uemura, Junya Sasaki, Tsuda Tetsuya, and Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.)

１．目的

カーボンニュートラルの実現は、二次電池の更なる性能向上および普及なくして困難であり、その要求に応えることのできる、汎用元素のみで作製可能な高性能二次電池の登場が期待されている。このような背景から、我々は Al の高い資源性と理論容量に着目し、アルミニウム金属負極を利用したアニオン二次電池の開発に取り組んでいる [1]。本研究では、アルミニウム金属負極二次電池の正極活物質として、資源量の豊富な硫黄を利用するため、塩化アルミニウム系無機イオン液体電解液中における硫黄の電気化学挙動を調査し、硫黄の還元反応に加え、高電位域に現れる硫黄の酸化反応を正極反応として利用する可能性について検討した。

２．実験

電気化学測定には 3 電極または 2 電極式のセルを使用し、精製した $AlCl_3$、NaCl、KCl を 61.0 : 26.0 : 13.0 のモル比になるように混合して調製した無機イオン液体（共晶点: 366 K）を電解液として用いた。硫黄合剤電極は硫黄、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。全ての実験操作はアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。

３．結果および考察

タングステン電極を用いたサイクリックボルタンメトリーにより、硫黄を添加した電解液中における硫黄の電気化学挙動を調査したところ、1.0 V 付近および 1.5 V を超える電位域において、複数の酸化還元波を確認することができた。1.0 V および 2.0 V 付近での電極反応は Gao や Mamantov らの報告から、それぞれ(1)および(2)である可能性が高い [2,3]。

$$3S + 8[Al_2Cl_7]^- + 6e^- \rightleftarrows Al_2S_3 + 14[AlCl_4]^- \quad (1)$$

$$S + 6[AlCl_4]^- \rightleftarrows [SCl_3]^+ + 3[Al_2Cl_7]^- + 4e^- \quad (2)$$

電解液に硫黄を添加せず、硫黄合材電極を用いて同様の調査を行うと、硫黄を添加した電解液で得られたものと酷似した酸化還元挙動を確認することができ、多重サイクルを行っても消失することはなく（Fig. 1）、硫黄の高電位反応を正極反応として利用できることが示唆された。種々の実験条件で充放電測定を行うことで、2 V 付近に明瞭なプラトー領域が現れることも確認できた。この高電位反応は 4 電子反応（$S \rightleftarrows S^{4+} + 4e^-$）で進行することから、アルミニウム金属負極アニオン二次電池の容量増大に寄与することが期待される。

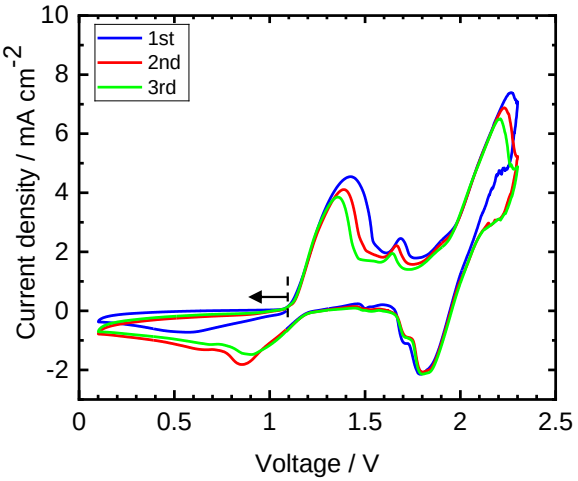


Fig. 1 Multiple cyclic voltammograms recorded at a sulfur composite electrode in a two-electrode cell with a 61.0-26.0-13.0 mol% $AlCl_3$–NaCl–KCl inorganic ionic liquid. The scan rate was 1 mV s^{-1}. The experiments were conducted at 393 K.

(1) C.-Y. Chen, T. Tsuda, S. Kuwabata, and C. L. Hussey, *Chem. Commun.*, **54**, 4164 (2018).
(2) T. Gao, X. Li, X. Wang, A. J. Pearse, M. Noked, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 9898 (2016).
(3) G. Mamantov, M. Matsunaga, S. E. Springer, and J. P. Wiaux, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 231 (1979).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1（一般講演1）

座長:佐野 光(国立研究開発法人産業技術総合研究所)
2021年9月8日(水) 08:45 〜 09:30 G会場(S6-2) (E201)
共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1G01] 高伝導性と電気化学安定性を兼ね備えたCl置換Na_3SbS_4

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

08:45 〜 09:00

[1G02] Liquid-Phase Synthesis and Characterization of 100Li3PS4-50LiI-xLi4SiO4 Solid Electrolytes for Li-Ion Batteries

引間 和浩[1]、○Ho Jia Ler[1]、Indrawan Radian Febi[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

09:00 〜 09:15

[1G03] 液相法による Li_3PS_4-LiCl系固体電解質の合成と評価

○柴 駿一郎[1]、大嶋 智[2]、カルパ マルセラ[2]、ロゼロナヴァロ ナタリーカロリーナ[2]、三浦 章[2]、忠永 清治[2]、寺井 恒太[3]、宇都野 太[3]、樋口 弘幸[3] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院、3. 出光興産株式会社）

09:15 〜 09:30

©公益社団法人 電気化学会

1G01

高伝導性と電気化学安定性を兼ね備えた Cl 置換 Na_3SbS_4

○蒲生浩忠，Nguyen Huy Huu Phuc，引間和浩，武藤浩行，松田厚範（豊橋技科大）

Cl-substituted Na_3SbS_4 with high conductivity and electrochemical stability

Hirotada Gamo, Phuc Nguyen Huy Huu, Kazuhiro Hikima, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda (Toyohashi University of Technology)

１．目的

大規模エネルギー貯蔵に対する需要が高まり、低コストおよび埋蔵量の豊富な Na 資源を用いた全固体 Na イオン二次電池の研究が加速している。全固体 Na イオン二次電池の実用化には、室温で高いイオン導電率を示す固体電解質の開発が必要不可欠である。Na_3SbS_4 は室温で 1 mS cm^{-1} 以上の高い導電率および優れた大気安定性を示すことから、注目されている。[1] しかし、高い導電率の達成には、ボールミリングによる後処理が必要であり、より簡易的な合成プロセスで高いイオン導電率を実現することが重要である。近年、ボールミリング処理により Cl 置換 Na_3SbS_4 が開発され、Cl 置換により生成された Na イオン空孔による導電率の向上が報告された。[2] 本研究では、量産に適した液相合成法を用いて、Cl 置換 Na_3SbS_4 を合成し、Cl 置換が構造および伝導特性、電気化学安定性に与える効果を明らかにした。

２．実験

Na_2S、Sb_2S_3 と S を所定のモル比で秤量し、イオン交換水(IEW)中で 70ºC、4 時間撹拌することで Na_3SbS_4 懸濁液を得た。得られた懸濁液を濾過後、アセトンを加えることで Na_3SbS_4 前駆体を析出させた。Na_3SbS_4 前駆体と NaCl を IEW に溶解させて凍結乾燥を行うことで $Na_{3-x}SbS_{4-x}Cl_x$ ($0 \le x \le 0.10$)前駆体を調製した。得られた前駆体を 150ºC で 1 h 真空乾燥を行うことで $Na_{3-x}SbS_{4-x}Cl_x$ ($0 \le x \le 0.10$)を調製した。合成した試料について、交流インピーダンス測定、XRD 測定によるリートベルト解析を行った。

３．結果および考察

XRD 測定結果から、$Na_{3-x}SbS_{4-x}Cl_x$ ($0 \le x \le 0.10$)は、全ての組成において正方晶 Na_3SbS_4 の結晶相が確認され、$x \ge 0.05$ の試料では NaCl が析出した。リートベルト解析により、格子定数を算出したところ、Cl 添加量の増加に伴い、結晶学的 *a* 軸と *b* 軸はわずかに増加し、*c* 軸は減少した。この結果から、Cl イオンは Na_3SbS_4 構造内の S サイトに置換されたと結論付けた。交流インピーダンス測定結果から、Cl 置換による Na_3SbS_4 のイオン導電率の向上を確認した。Cl 添加量の増加に伴い、$Na_{3-x}SbS_{4-x}Cl_x$ のイオン導電率が増加し、$Na_{2.95}SbS_{3.95}Cl_{0.05}$ では、添加なし Na_3SbS_4 に比べて、3 倍の室温導電率(9.0×10^{-4} S cm^{-1})を示した。Cl 置換が伝導特性に与えた効果をより詳細に議論するために、Bond Valence Sum(BVS)計算を用いてイオン伝導経路を可視化した。$Na_{3-x}SbS_{4-x}Cl_x$ ($0 \le x \le 0.05$)構造の(100)面と(001)面に対する Na イオン伝導経路を BVS 差($\Delta|V_B|$)基づいて Fig.1 に示す。Cl 添加量の増加に伴い、特に *c* 軸に沿った伝導経路のボトルネックサイズが拡大した。したがって、Cl 置換による伝導性の向上は、イオン伝導のためのボトルネックサイズの拡大と Na イオン空孔の形成に起因すると考えられる。当日は、$Na_{3-x}SbS_{4-x}Cl_x$ ($0 \le x \le 0.10$)の Na 金属安定性についても議論する。

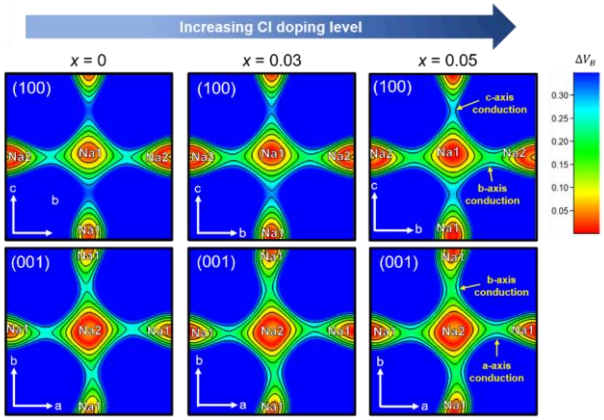


Fig.1 Bond Valence Sum maps of $Na_{3-x}SbS_{4-x}Cl_x$ with isosurfaces of the bond valence sum differences, $\Delta|\boldsymbol{V_B}|$, at each level of the (100) and (001) planes. Contour lines are shown with bond valence sum differences between 0.3 and 0.05 v.u. at intervals of 0.05 v.u.

謝辞

本研究の一部は(独)科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発特別重点領域次世代蓄電池(ALCA-SPRING：JPMJAL 1301)によって実施された。

(1) A. Banerjee et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 9634 (2016).
(2) F. Tsuji, A. Hayashi et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 128 [9], 641 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G02

Liquid-Phase Synthesis and Characterization of $100Li_3PS_4$-$50LiI$-xLi_4SiO_4 Solid Electrolytes for Li-Ion Batteries

引間和浩 [1]，○Ho Jia Ler [1]，Indrawan Radian Febi [1]，松田厚範 [1]（豊橋技術科学大学 [1]）

Liquid-Phase Synthesis and Characterization of $100Li_3PS_4$-$50LiI$-xLi_4SiO_4 Solid Electrolytes for Li-ion Batteries

Kazuhiro Hikima,[1] Jia Ler Ho,[1] Radian Febi Indrawan,[1]and Atsunori Matsuda[1] (Toyohashi Univ. of Tech.[1])

1．Introduction

Liquid-phase synthesis is a practicable technique for industrial-scale production of various sulfide-based solid electrolytes, including Li_2S-P_2S_5-LiI (LPSI). However, the resulting materials generally show lower ionic conductivities (10^{-4} S cm^{-1}) than the ball-milled electrolytes (10^{-3} S cm^{-1}). One effective strategy is the doping of lithium ortho-oxo salts into LPSI solid electrolytes. Previous work using Li_3PO_4 as a dopant has proven its viability to enhance ionic conductivity [1]. In light of it, it is noteworthy to focus on other promising dopants for similar positive effects. In our study, Li_4SiO_4 was introduced into LPSI to develop a new quaternary composition ($100Li_3PS_4$-$50LiI$-xLi_4SiO_4, or "*x*LSiOPSI") that can achieve high ionic conductivity that is comparable to the ball-milled materials without downgrading its electrochemical performances as well.

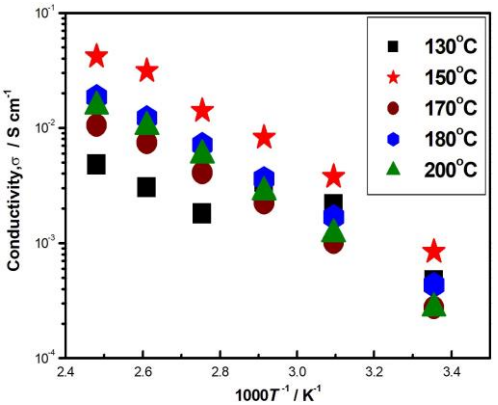


Fig. 1. Temperature dependence of Ionic conductivity of 10LSiOPSI heat treated at 130°C – 200°C for 2h.

2．Experimental and Characterization Methods

Li_2S, P_2S_5 and LiI as starting materials were measured in a 3:1:1 molar ratio and mixed with 10 mol% Li_4SiO_4, 33 g of zirconia balls (4 mm) and 10ml of Ethyl Propionate (EP) solvent in a 45 ml centrifugation tube. The suspension was shaken at 1500 rpm for 3 hours and subsequently dried in an Ar atmosphere under low pressure from room temperature up to 110 °C. Heat treatment with different temperatures (130 °C – 200 °C) was conducted to obtain the solid electrolytes. The structures of the solid electrolytes were characterized using X-ray diffraction. The temperature dependences of the total conductivity were investigated by using impedance spectroscopy from 1 MHz to 10 Hz in a dry Ar flow. Cyclic voltammetry was measured at 5 mV s^{-1} within -0.3V to +10V for 3 cycles. The cell (Li / *x*LSiOPSI (*x*=0, 10) / Li) was prepared for DC polarization measured at 0.1 mA cm^{-2} with 2 hours per one charge/discharge cycle.

3．Results and Discussion

The ball-milled *x*LSiOPSI solid electrolyte with *x*=10 mol% of Li_4SiO_4-doping exhibited the highest conductivity from room temperature up to 130°C, compared to the other doping amounts (*x*=5 mol%, 20 mol%, 30 mol%). The *x*LSiOPSI (*x*=10 mol% Li_4SiO_4) solid electrolyte was then prepared by the liquid phase synthetic approach. As a result, the 10LSiOPSI sample heat-treated at 150 °C under ambient pressure exhibited the highest ionic conductivity of 0.85 mS cm^{-1} at room temperature (25 °C) and low activation energy of 17 kJ mol^{-1} as shown in Fig. 1. The obtained cyclic voltammetry results indicated that no redox peaks other than near 0 V (*vs.* Li/Li$^+$) were observed over the potential range of -0.3 V to +10 V in the 10LSiOPSI electrolyte, showing a wide electrochemical window. The DC polarization of the cell using 10LSiOPSI electrolyte sandwiched with Li sheets also presented an excellent long-time cycling stability of over 680 cycles (1370 hours) in comparison with LPSI with *x*=0, evidencing the high compatibility to lithium anodes as shown in Fig. 2. Thus, this study proved that the Li_4SiO_4-doping into LPSI improved the ionic conductivity and the stability towards Li metal compared with LPSI with *x*=0.

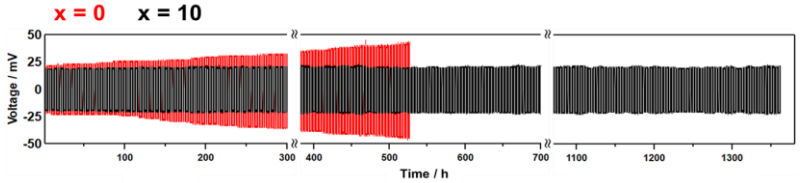


Fig. 2. DC polarization of Li / *x*LSiOPSI (*x*=0, 10) / Li with a current density of 0.1mA

Acknowledgement: This study was partly supported by the JST-ALCA-SPRING (JPMJAL1301).

Reference: (1) R.F. Indrawan, T. Yamamoto, N.H.H. Phuc, H. Muto, and A. Matsuda, *Solid State Ionics*, **345**, 115184 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G03

液相法による Li_3PS_4-LiCl 系固体電解質の合成と評価

○柴駿一郎[1]，大嶋　智[2]，Marcela Calpa[2]，Nataly Carolina Rosero-Navarro[2]，三浦　章[2]，忠永清治[2]，
寺井恒太[3]，宇都野太[3]，樋口弘幸[3]（北大院総合化学[1]，北大院工[2]，出光興産[3]）

Synthesis and evaluation of Li_3PS_4-LiCl solid electrolyte by liquid phase process
Shunichiro Shiba,[1] Satoshi Ohshima,[2] Marcela Calpa,[2] Nataly Carolina Rosero-Navarro,[2] Akira Miura,[2]
Kiyoharu Tadanaga,[2] Kota Terai,[3] Futoshi Utsuno,[3] Hiroyuki Higuchi[3] (Grad. School Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.,[1]
Grad. School Eng., Hokkaido Univ.,[2] Idemitsu Kosan Co., Ltd.[3])

1．目的

無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、難燃性であるため安全性が高く、次世代の電池として関心を集めている。無機固体電解質の中でも硫化物系固体電解質は、高いイオン伝導度と優れた機械的特性をもつことから、有望な固体電解質であるといえる。特に、Li_2S-P_2S_5-LiX(X = Cl, Br, I)系固体電解質の報告例が多く、近年注目されている。固体電解質の合成方法の一つである液相合成は、スケールアップに適しているだけでなく、溶媒の作用により新たな反応経路を提供し、新規の物質が得られる可能性がある。本研究では、様々な溶媒を用いて、液相法による新規 Li_3PS_4-LiCl 系固体電解質の合成を目指した。

2．実験

所定のモル比で Li_2S, P_2S_5 を溶媒に分散し、数日間攪拌した。ここに、LiCl を加えて前駆体懸濁液を得た。得られた前駆体懸濁液を 80 ℃で真空乾燥し生成物を得た。その後、様々な温度で熱処理した。溶媒としては、1,2-ジメトキシエタン（DME）、酢酸エチル（EA）、テトラヒドロフラン（THF）を用いた。

3．結果および考察

各溶媒について、$2Li_3PS_4$･1LiCl の組成における 80 ℃熱処理後の生成物の XRD パターンを Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、DME を用いた場合は LiCl を含まない Li_3PS_4･DME 錯体を形成する。一方 EA 及び THF を用いた場合は Li_6PS_5Cl と共に未知のピークが多数現れており、LiCl を含む錯体を形成していると考えられる。

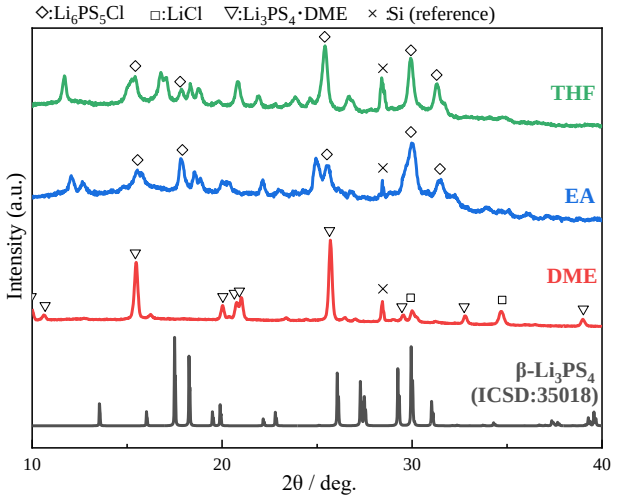


Fig. 1 XRD patterns of $2Li_3PS_4$-1LiCl prepared using different solvents(80 ℃)

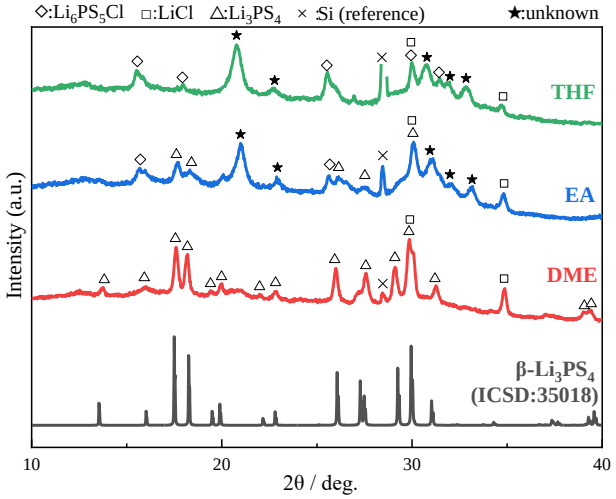


Fig. 2 XRD patterns of $2Li_3PS_4$-1LiCl prepared using different solvents(220 ℃)

同試料を 220 ℃で熱処理した後の XRD パターンを Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、DME を用いた場合は Li_3PS_4 と LiCl のピークのみが確認された。一方 EA 及び THF を用いた場合は未知のピークが複数現れた。これらは LiCl を含む新規相である可能性がある。つまり、溶媒の種類によって 80 ℃熱処理の際に LiCl を含む錯体を形成する場合があり、その後 220 ℃熱処理によってこの錯体を分解することで新規相が得られる可能性があると考えられる。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション2（一般講演2）

座長:田港 聡(三重大学)

2021年9月8日(水) 09:30 ～ 10:30 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1G04] Li_3BS_3ガラス電解質のメカノケミカル合成とイオン伝導度評価

○木村 拓哉[1]、井上 文音[1]、長尾 賢治[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

09:30 ～ 09:45

[1G05] Li-P-S-Iガラスセラミック電解質のドライルーム模擬環境での劣化と真空加熱による回復

○佐野 光[1]、森野 裕介[1]、川本 浩二[1]、樋口 弘幸[2]、山本 徳行[2]、作田 敦[3]、林 晃敏[3] （1. 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、2. 出光興産株式会社、3. 大阪府立大学）

09:45 ～ 10:00

[1G06] 硫化物系全固体 LIBの保存劣化メカニズム解析

○安藤 慧佑[1]、松田 智行[1]、三輪 託也[2]、川合 光幹[2]、今村 大地[1] （1. 一般財団法人日本自動車研究所、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）

10:00 ～ 10:15

[1G07] 硫化物固体電解質/正極界面における電荷移動抵抗の温度依存性

○森野 裕介[1] （1. 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））

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1G04

Li_3BS_3 ガラス電解質のメカノケミカル合成とイオン伝導度評価

○木村拓哉，井上文音，長尾賢治，作田 敦，辰巳砂昌弘，林 晃敏（阪府大院工）

Ionic Conductivity of Li_3BS_3 Glass Electrolytes Prepared via Mechanochemistry

Takuya Kimura, Ayane Inoue, Kenji Nagao, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture University)

１．目的

リチウムイオン伝導性硫化物系ガラスは室温で 10^{-4} S cm^{-1} 以上の高いイオン伝導度を示すことから，注目されている．リンやケイ素を中心元素として用いた Li_2S-P_2S_5 系や Li_2S-SiS_2 系ガラス電解質が溶融急冷法やメカノケミカル法により作製されている．これらのほかにもホウ素を中心元素とする Li_2S-B_2S_3 系ガラスは，イオン伝導度が高い材料として期待され，1980 年代から溶融急冷法によって作製されており，バルクガラスのイオン伝導度が報告されている [1,2]．しかしながら，B_2S_3 は化学的に不安定であるため高純度な出発原料の作製が難しく，Li_2S-B_2S_3 系固体電解質の研究報告は少ない．

我々はこれまでに，酸化物系材料である Li_3BO_3 において，原料混合物を熱処理することで結晶を作製し，その後メカノケミカル処理することにより結晶に対応する組成のガラスが得られることを報告している [3]．

本研究では，B，S，Li_2S から直接合成した Li_3BS_3 結晶をメカノケミカル処理することにより，Li_3BS_3 ガラス電解質を作製し，イオン伝導度評価や構造評価を行った．

２．実験

出発原料の Li_2S と B，S を所定の組成比になるように秤量・混合し，プレス成形により粉末成形体を作製した．原料混合物の粉末成形体をカーボンるつぼに入れ，石英管中に真空封緘し，700°C で熱処理することで Li_3BS_3 結晶を作製した．Li_3BS_3 結晶をメカノケミカル処理することにより Li_3BS_3 ガラスを作製した．得られた粉末試料に対して，X 線回折(XRD)測定や Raman 分光分析，^{11}B MAS-NMR 測定，乾式密度測定を行った．また，ガラス粉末を室温で一軸プレスすることより粉末成形体を作製し，そのイオン伝導度を交流インピーダンス法により測定した．

３．結果および考察

原料混合物を熱処理することで作製した試料では，目的結晶相 Li_3BS_3 に帰属できる XRD パターンが主に観測され，わずかに Li_2S のパターンも見られた．メカノケミカル処理後の試料では一部 Li_2S が残存するものの，ほぼアモルファス化した．Raman スペクトルと NMR スペクトルより，作製した Li_3BS_3 ガラスは主に BS_3^{3-}ユニットから構成されていることがわかった．

Fig. 1 に Li_3BS_3 ガラスと Li_3BO_3 ガラスのイオン伝導度の温度依存性を示す．Li_3BS_3 ガラスは，25°C において 3.6×10^{-4} S cm^{-1} のイオン伝導度を示し，活性化エネルギーは 32 kJ mol^{-1} であった．Li_3BO_3 ガラスはそれぞれ 6.1×10^{-7} S cm^{-1}，54 kJ mol^{-1} であり，Li_3BS_3 は Li_3BO_3 と比較してイオン伝導性に優れていることがわかった．

また，Li_3BS_3 ガラス粉末を成形圧 720 MPa の室温プレス成形することによって，相対密度 92%の緻密なペレットが得られたことから，Li_3BS_3 ガラスは成形性にも優れていることが明らかになった．

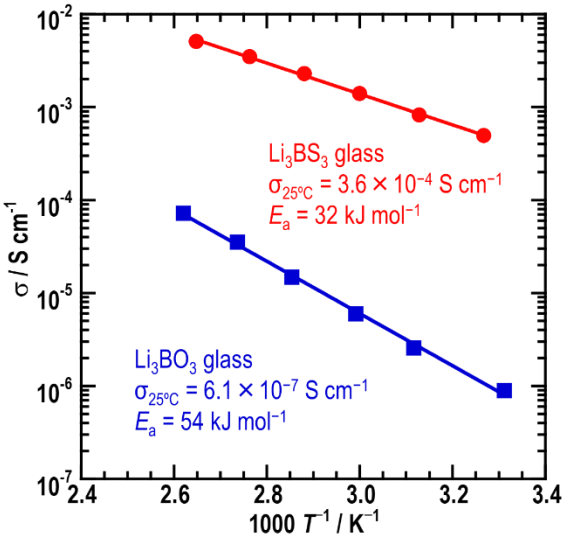


Fig. 1 Temperature dependence of ionic conductivity for Li_3BS_3 and Li_3BO_3 glasses.

1. A. Levasseur *et al.*, *C. R. Acad. Sci. Paris.*, **293**, 563 (1981).
2. Z. Zhang *et al.*, *Solid State Ionics*, **38**, 217 (1990).
3. M. Tatsumisago *et al.*, *J. Power Sources*, **270**, 603 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G05

Li-P-S-I ガラスセラミック電解質のドライルーム模擬環境での劣化と真空加熱による回復

○佐野光[1]，森野裕介[1]，川本浩二[1]，樋口弘幸[2]，山本徳行[2]，作田敦[3]，林晃敏[3]
（LIBTEC[1]，出光興産株式会社[2]，大阪府立大学[3]）

Deterioration of Li-P-S-I Glass Ceramic Electrolyte under Manufacturing Environment and Its Recovery by Heat Treatment

Hikaru Sano,[1] Yusuke Morino,[1] Koji Kawamoto,[1] Hiroyuki Higuchi,[2] Noriyuki Yamamoto,[2] Atsushi Sakuda,[3] and Akitoshi Hayashi[3]
(LIBTEC,[1] Idemitsu Kosan,[2] Osaka Prefecture Univ.[3])

1．目的

硫化物系固体電解質は水分と反応して変性し，イオン伝導度が低下する場合や硫化水素が発生する場合がある．硫化物系固体電解質の水分による変性については通常の実験室雰囲気（相対湿度 50%など）での報告はなされているが，電池製造プロセスで想定されるドライルーム環境に近い露点環境（露点温度 −20°C）での報告例 [1,2] は少ない．また，加熱などによる伝導度の回復 [1-3] の詳細については明らかになっていない．そこで本研究では，Li-P-S-I ガラスセラミック電解質について，露点温度 −20°C 環境での水分暴露処理，暴露後の真空加熱処理による電気化学インピーダンス，イオン伝導度の変化を調べることで，劣化や回復のメカニズムを明らかにすることを目的とした．

2．実験

固体電解質として Li-P-S-I ガラスセラミック電解質（出光興産製，xLi_3PS_4･LiI (x ~5)，D_{50} ~3.5 μm）の粉末を用いた．露点温度を±2°C の精度で制御できるドライエアーグローブボックスから 800 mL min^{-1} で露点温度 −20°C に調湿したドライエアーを取り出し，固体電解質に 1 h 吹付けた．吹付けの方法は既報 [4] の方法に準じた．また，水分暴露処理後に，固体電解質をガラスチューブオーブン中で 100°C，2 h の条件で真空加熱処理に供した．得られた固体電解質粉体を，圧力 73 MPa で SUS 電極で上下を挟み，ペレット状に押し固めた．この圧粉成型体に対して，22°C にて周波数範囲 7 MHz から 1 Hz，電圧振幅 10 mV と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 Z は，ペレットの断面積 S と厚み d で $Z_{norm} = Z \times S / d$ として規格化した．

3．結果および考察

Figure 1 に水分暴露処理前後および，真空加熱処理後の，固体電解質のインピーダンス測定結果をナイキストプロットで示す．水分暴露処理前のものはブロッキング電極に由来する直線的な形を示し，高周波側の端と実軸との切片は固体電解質のバルクの抵抗を表していると考えられる [5]．露点 −20°C の調湿空気で暴露した後は，高周波側に円弧成分が見られた．この円弧を補外すると，補外した円弧の高周波切片の抵抗は，先の水分暴露処理前の抵抗に近い値である．そこで，この円弧成分は水分暴露によって変性した粒界に起因すると考えられる．またこれを真空加熱処理したサンプルでは，この円弧成分が消失し，全体としてイオン伝導度がある程度回復することが分かった．円弧成分が消失したことから，真空加熱処理により変性部のイオン伝導度が回復したと考えられる．これらのインピーダンスの変化挙動は，アルジロダイト型硫化物系固体電解質においても確認されており [1]，同様の変化が起きていると考えられる．

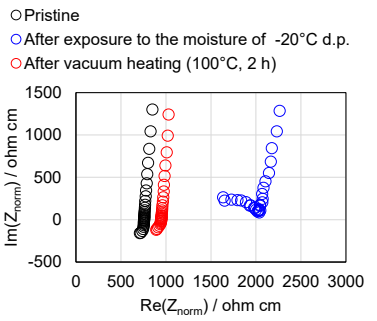


Figure 1. Impedance spectra in Nyquist plot of the sulfide-based solid electrolyte pellet sandwiched by SUS electrodes with amplitude voltage of 10 mV and frequency from 7 MHz to 1 Hz (black) before and (blue) after exposure to the moisture of −20°C d.p. and (red) that followed by vacuum heating (100°C, 2 h).

(1) 佐野，森野，佐藤，板山，作田，林，高橋，宮下，岩崎，竹原，阿部，石黒，第 61 回電池討論会，1F09，(2020).
(2) 佐野，森野，阿部，石黒，作田，佐藤，今西，福井，高橋，平野，堀，菅野，電気化学会第 88 回大会，1H18，(2021).
(3) 井上，濱，増岡，特許第 5772747 号.
(4) 佐藤，寺井，宇都野，小鹿，特開 2020-75855.
(5) Y. Sun *et al.*, *Chem. Mater.*, **29**, 5858 (2017).

[謝辞]本研究は NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期) (SOLiD-EV, JPNP18003)」の委託を受けて実施された．関係各位へ謝意を表する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G06

硫化物系全固体 LIB の保存劣化メカニズム解析

○安藤慧佑[1]，松田智行[1]，三輪託也[2]，川合光幹[2]，今村大地[1]（日本自動車研[1]，LIBTEC[2]）

Calendar Degradation Analysis of Sulfide-based All-solid-state Batteries
Keisuke Ando,[1] Tomoyuki Matsuda,[1] Takuya Miwa,[2] Mitsumoto Kawai,[2] and Daichi Imamura[1] (JARI,[1] LIBTEC[2])

1．目的

NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期) (SOLiD-EV)」では，電気自動車用の全固体リチウムイオン電池（LIB）の実用化に向けて，全固体 LIB のボトルネック課題を解決する要素技術の開発に取り組んでいる．リチウムイオン伝導性が高い固体電解質（SE）として知られる硫化物系 SE は，高電位では酸化分解，低電位では還元分解することが報告されている[1, 2]．しかしながら，硫化物系全固体 LIB における SE を含めた劣化についてはほとんど報告がない．そこで本研究では，硫化物系全固体 LIB の劣化メカニズムを明らかにすることを目的に，温度と SOC をパラメータとした保存試験を行い，劣化の SOC 依存性を調査した．さらに，保存試験後の電極に対して種々の分析を行うことで，SE の劣化状態を解析した．

2．実験

保存試験には SOLiD-EV の標準電池を使用した．標準電池は単層ラミネート型の全固体 LIB（2 cm 角，約 8 mAh）で，正極活物質は $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（住友金属鉱山製）に $LiNbO_3$ コート処理したもの，負極活物質は球形化天然黒鉛（三菱ケミカル製），SE はアルジロダイト型硫化物固体電解質（三井金属鉱業製）が用いられている．標準電池の SOC を 0, 20, 50, 80, 100%に調整し，60, 80 または 100°C の恒温槽で 28 日間保存した．保存中，数日おきに容量確認と交流インピーダンス（EIS）測定を 25°C で行った．さらに 80°C での保存試験後の電池を解体し，正極と負極に対して X 線光電子分光（XPS）測定を行った．

3．結果および考察

80°C での保存試験において，数日おきに 25°C で測定した放電容量維持率（C/3）と EIS 抵抗上昇率（0.1 Hz）を Fig. 1 に示す．容量維持率, EIS 抵抗上昇率ともに, 高 SOC ほど劣化が大きかった．Fig. 2 に 80°C 保存試験前後に測定した正極の S2p XPS スペクトルを示す．寿命試験前は 161 eV 付近のメインピークに加えて，P=S, P-S-P, -S-S-, Sulfur 由来等の微小なピークが確認されたのに対し，寿命試験後の特に高 SOC 保存品において P-S-P, -S-S-と Sulfur のピーク強度が強く確認された．P2p XPS スペクトルにおいても同様に，高 SOC 保存品ほど P-S-P が増えることが確認された．これらの変化は，アルジロダイト型硫化物固体電解質の Li^+放出を伴う酸化分解[2]に起因すると考えられる．一方，負極の XPS ではサンプル間の違いはほとんど確認されなかった．以上のことから，保存劣化の SOC 依存性は，高電位で加速する正極での SE の酸化分解に起因すると考えられる．

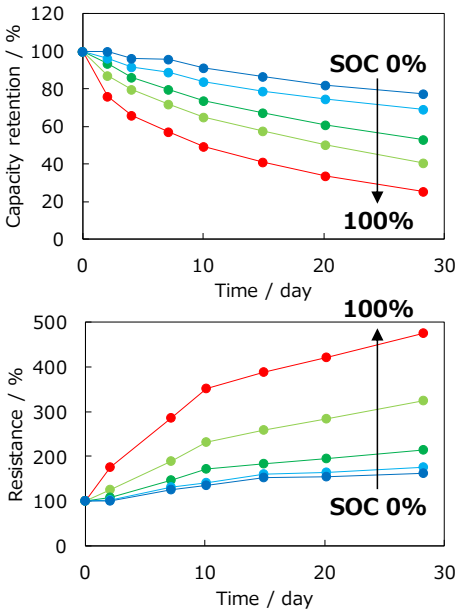


Fig. 1. Capacity retention (upper) and resistance (lower) during the calendar tests at 80°C at various SOC.

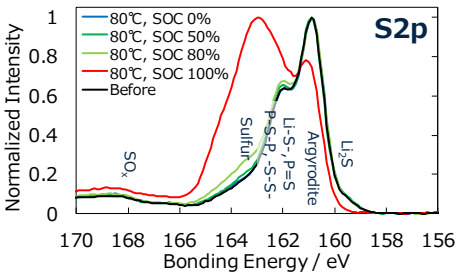


Fig. 2. S2p XPS spectra of cathodes before and after calendar tests.

参考文献

(1) Yizhou Zhu, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 23685 (2015).
(2) Daxian Cao, et al., *Nano Lett.* **20**, 1483 (2020).

謝辞

本研究は NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期) (SOLiD-EV, JPNP18003)」の委託を受けて実施された．関係各位へ謝意を表する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G07

硫化物固体電解質/正極界面における電荷移動抵抗の温度依存性

〇森野 裕介（LIBTEC）

Temperature Dependency of Charge-Transfer Resistance at the Sulfide-Based Solid Electrolyte/Cathode Interface

Yusuke Morino (LIBTEC)

１．目的

硫化物固体電解質を用いた全固体電池は次世代電池の候補として注目を集めている．全固体電池に期待される特性の１つに，従来の有機電解液では高粘度化・凍結により動作困難な低温度域での「低温駆動」がある．そこで，本研究においては，硫化物固体電解質/正極界面の電荷移動について，交流インピーダンス分光法等の電気化学測定から電荷移動抵抗成分を解析し，その温度依存性から硫化物系全固体電池の低温駆動に向けた課題を明確化にすることを目的とした．

２．実験

アルジロダイト型硫化物系固体電解質（SE，三井金属鉱業製）と活物質 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn0_{0.3}O_2$（NCM523，住友金属鉱山製）の 50:50vol%混合体正極層を作用極，In-Li 合金を対極として加圧成型セルを作製した．活物質は未被覆品に加えて，2 – 10 nm の $LiNbO_3$ 均一被覆品を用いた [1,2]．充放電は 3.0 – 4.25 V *vs.* Li/Li^+の範囲で，各電位・各温度において 10^6 – 10^{-2} Hz，振幅 10 mV で 電気化学インピーダンス分光（EIS）測定を実施し，周波数特性等を比較し，また，室温から低温度域までの充放電カーブを取得した．

３．結果および考察

未被覆および $LiNbO_3$ 被覆水準のセルにおける 25℃と-20℃での EIS スペクトルを右図に示す（Fig. 1）．各スペクトルは 4.25 V *vs.* Li/Li^+で取得した．スペクトルには，約 10^3 Hz を境界に高周波数側と低周波数側に 2 つの抵抗成分が存在するが，これらはそれぞれ SE/$LiNbO_3$（未被覆の場合は表面残差物や副反応層等）界面および正極活物質への Li 挿入/脱離反応に由来する電荷移動抵抗であることをこれまでに報告している [2,3]．これら 2 つの電荷移動抵抗の逆数に対して Arrhenius プロットを作成した（Fig. 2）．高周波数側成分の傾きは未被覆および $LiNbO_3$ 被覆の両水準でほとんど差異が見られない．一方，低周波数側成分の傾きは未被覆に対して $LiNbO_3$ 被覆水準で大幅に小さい．これは，$LiNbO_3$ の被覆によって活物質への Li 挿入/脱離反応の活性化エネルギーが低下し，低温時の抵抗上昇が抑制されていることを意味している．

一般的に，硫化物固体電解質と正極との接合で生じる副反応によって抵抗が上昇することが知られている [4]．本結果は，この抵抗上昇が，全固体電池の低温駆動においては，より大きな課題となることを示している．当日は低温での充放電カーブも併せて議論する．

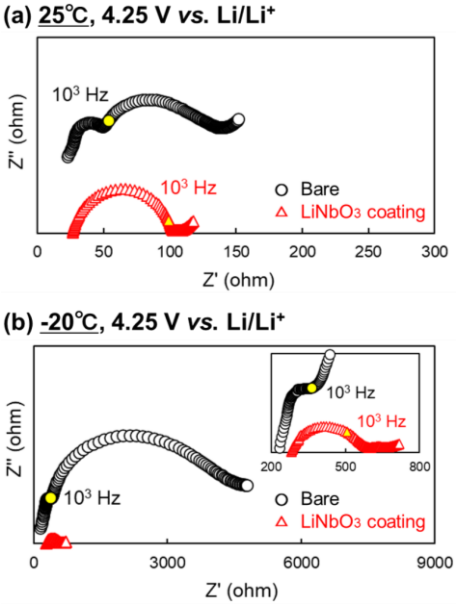


Fig. 1. Impedance spectra of bare (black) and with $LiNbO_3$ coating (red) at 4.25 V *vs.* Li/Li^+. The measurements were performed (a) at 25 ℃ and (b) -20 ℃. The markers (yellow) indicated 10^3 Hz.

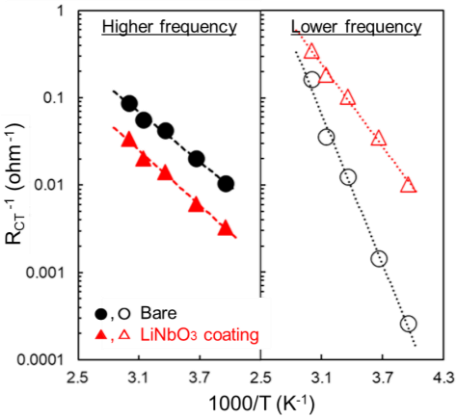


Fig. 2. Arrhenius plot of R_{CT}^{-1} of charge transfer components in higher and lower frequency regions.

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（JPNP18003）を受けて実施した．ここに関係各位への謝意を表する．

(1) N. Ohta, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1486 (2007).
(2) 森野 他，第 61 回電池討論会, 1F14 (2020).
(3) 森野 他，電気化学会第 88 回大会, 1H14 (2021).
(4) J. Haruyama, *et al.*, *Chem. Mater.*, 26, 4248 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション3（一般講演3）

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)

2021年9月8日(水) 10:45 ～ 11:45 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1G08] リチウム過剰系正極材料を用いた全固体電池特性

○野元 邦治[1]、長谷川 洋平[1]、清水 啓佑[1]、山田 悠人[1]、鈴木 耕太[1]、池松 正樹[1]、菅野 了次[1]、影浦 淳一[2]、村上 力[2]、高柳 良基[3]、宮川 絢太郎[3]、齊藤 貴也[3]、西山 浩司[3] （1. 東京工業大学、2. 住友化学株式会社、3. ソフトバンク株式会社）

10:45 ～ 11:00

[1G09] X線コンピューター断層撮影法による、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$複合電極を用いた全固体電池の圧力依存性解析

○作花 勇也[1]、宇野 拓真[1]、山重 寿夫[2]、折笠 有基[1] （1. 立命館大学、2. トヨタ自動車）

11:00 ～ 11:15

[1G10] 全固体電池の反応断面における Operandoラマン分析技術の開発

○小野 貴亮[1]、平岡 紘次[1]、宮内 響[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学大学院）

11:15 ～ 11:30

[1G11] FIB-TOF-SIMSによる LFPカソード分析

○川杉 昂大[1]、五明 直樹[2]、He Linchun[3]、森田 真人[2]、坂本 哲夫[1,2] （1. 工学院大学工学研究科電気・電子工学専攻、2. 工学院大学先進工学部応用物理学科、3. シンガポール国際大学機械工学専攻）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

1G08

リチウム過剰系正極材料を用いた全固体電池特性

○野元邦治[1]，影浦淳一[2]，長谷川洋平[1]，清水啓介[1]，山田悠人[1]，鈴木耕太[1]，池松正樹[1]，菅野了次[1]，村上力[2]，高柳良基[3]，宮川絢太郎[3]，齊藤貴也[3]，西山浩司[3]（東工大[1]，住友化学[2]，ソフトバンク[3]）

Electrochemical Properties of All-solid-state Battery with Li-rich Cathode Materials
Kuniharu Nomoto,[1] Junichi Kageura,[2] Yohei Hasegawa,[1] Keisuke Shimizu,[1] Yuto Yamada,[1] Kota Suzuki,[1] Masaki Ikematsu,[1] Ryoji Kanno,[1] Chikara Murakami,[2] Yoshiki Takayanagi,[3] Shuntaro Miyakawa,[3] Takaya Saito,[3] and Koji Nishiyama[3] (Tokyo Tech.,[1] Sumitomo Chemical Co., Ltd.,[2] SoftBank Corp.[3])

1．目的

モバイル機器や電気自動車の普及に伴い、Li イオン二次電池には高い安全性・信頼性に加えて高エネルギー密度化が求められていることから、全固体リチウムイオン二次電池が着目されている。高エネルギー密度化実現のため、高容量正極材料の実用化が期待される。リチウム過剰系正極材 xLi$_2$MnO$_3$・(1-x)LiMO$_2$ は LiMO$_2$ 型材料と比べて高い理論容量を有するが、高容量を発現させるためには 4.5 V(*vs.* Li$^+$/Li)以上の高電位での動作が必要であり、非水電解液系では電解液の分解や正極材金属成分の溶出などの問題により適用が困難であった。固体電解質を用いた全固体化により課題の解決ができると、高エネルギー密度化の指針となる。本研究では、リチウム過剰系正極材料と Li$_{10}$GeP$_2$S$_{12}$ 系固体電解質を用いて全固体電池を作製した。電気化学特性を評価し、全固体化によるリチウム過剰系正極材の実用可能性を検討した。

2．実験

xLi$_2$MnO$_3$・(1-x)Li(Ni$_{1/3}$Co$_{1/3}$Mn$_{1/3}$)O$_2$ (Li 過剰率 x = 0, 0.3, 0.5)は共沈法に続く熱処理により合成し、X 線回折測定で相同定した。リチウム含有 Nb ペルオキソ錯体水溶液を被覆原料液として、転動流動被覆装置を用いて活物質表面にリチウム-ニオブ複合酸化物層を形成後、熱処理を施すことにより LiNbO$_3$ 被覆を行なった。得られた LiNbO$_3$ 被覆正極活物質、固体電解質に Li$_{10}$GeP$_2$S$_{12}$、導電助剤として VGCF を用い、所定の重量比で混合することで正極複合体を作製した。Li 過剰率の異なる 3 種の正極複合体、Li$_{10}$GeP$_2$S$_{12}$ 固体電解質、および In-Li 合金負極を用いたバルク型全固体電池を作製し、25°C、60°C における充放電特性評価(1.4 ~ 4.0 V (*vs.* In-Li))および、交流インピーダンス測定を行なった。

3．結果および考察

Fig.1 に、合成した活物質の X 線回折図形を示す。組成 x = 0 では、全てのピークが空間群 *R*-3*m* に帰属された。一方、x > 0 組成では、2θ = 20.8° に反射が観察されたことから空間群 *C*2/*m* に帰属され、Li 過剰相の生成を確認した。

作製した 3 種類のバルク型全固体電池の初回充放電曲線を Fig.2 に示す。組成 x > 0 の活物質を用いた初回充電時、3.8 V(*vs.* In-Li)付近に電位平坦部を示し、Li 過剰率の増大に伴い放電容量が増大した。25°C での初回放電容量はそれぞれ 150 (x = 0)、165 (x = 0.3)、192 (x = 0.5) mAh/g であった。60°C の場合、全ての組成で放電容量が増加し、それぞれ 181 (x = 0)、245 (x = 0.3)、257 (x = 0.5) mAh/g であった。放電容量の増大は、昇温によるインピーダンスの低下に起因すると考えられる。本検討より、特に x = 0.5 において 250 mAh/g を上回る初回放電容量が得られたことから、リチウム過剰系正極材料を用いることで高エネルギー密度を有する全固体電池の実現可能性を見出すことができた。

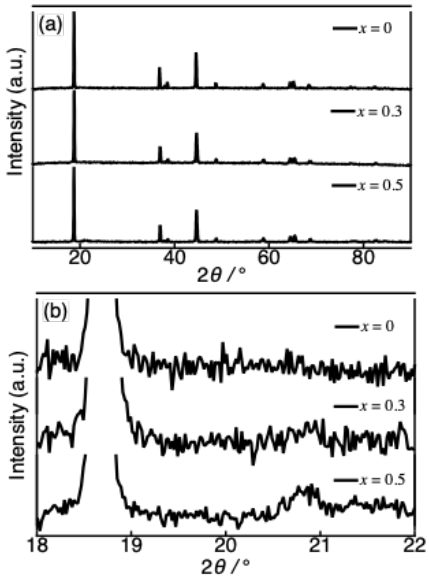


Fig. 1 XRD patterns of xLi$_2$MnO$_3$・(1-x)Li(Ni$_{1/3}$Co$_{1/3}$Mn$_{1/3}$)O$_2$ (x = 0, 0.3, 0.5) (a) and a magnification of the range of 18-22° (b).

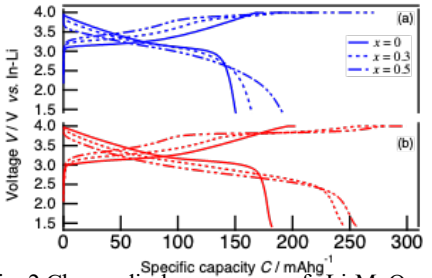


Fig. 2 Charge-discharge curves of xLi$_2$MnO$_3$・(1-x)Li(Ni$_{1/3}$Co$_{1/3}$Mn$_{1/3}$)O$_2$ (x = 0, 0.3, 0.5) between 1.4 V and 4.0V *vs.* In-Li at 25°C (a) and 60°C (b).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G09

X 線コンピューター断層撮影法による $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 複合電極を用いた全固体電池の圧力依存性解析

○作花勇也[1]，宇野拓真[1]，山重寿夫[2]，折笠有基[1]
（立命大[1]，トヨタ自動車[2]）

Pressure dependence analysis of all-solid-state battery using $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ composite electrode by X-ray computed tomography

Yuya Sakka,[1] Takuma Uno,[1] Hisao Yamashige,[2] and Yuki Orikasa[1] (Ritsumeikan Univ.,[1] Toyota Motor Corp.[2])

1．目的

次世代蓄電池として、現行のリチウムイオン電池の電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池が挙げられる。全固体電池は、高い安全性と高エネルギー密度を併せ持つ一方で、粒子間接触が不十分であることから、その性能が制限されることが多い。一般的に、圧力を印加することで、粒子間接触が改善されることから、圧力と導電率または充放電特性の相関について報告がされている。[1] また、全固体二次電池の三次元構造が、圧力に対して大きく影響を受けることから、X 線コンピューター断層撮影法（X 線 CT）を用いた電解質および電極の解析も報告されはじめているが、[2,3] 報告の多くは、定性的な解析にとどまる。印加圧力と電極三次元構造の関係を定量化することは電極設計に有益である。本研究では、三次元構造解析を行うことで、電極および固体電解質層の空隙率や接触面積、屈曲率の圧力依存性を定量解析し、それが及ぼす電気化学的特性への影響の評価を行った。

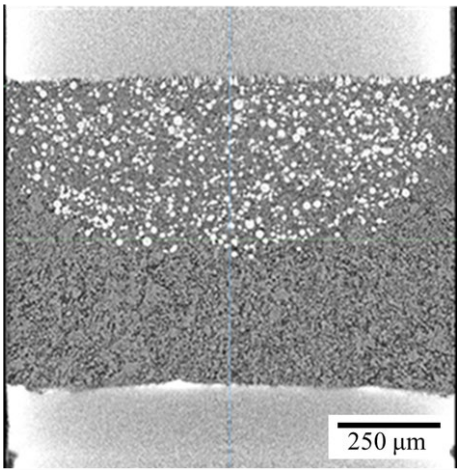


Fig. 1 X-ray CT 2D images of all-solid-state battery NCM | LGPS | In-Li

2．実験

$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NCM)、$Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)、アセチレンブラックを重量比 1:1:0.1 で混合し、複合電極とした。この NCM 複合電極を用いた NCM | LGPS | In-Li 全固体セルを、内径 1mm の円筒形セル中に作製した。印加圧力を変化させて、充放電測定を行った。同種のセルを SPring-8 BL20XU に持ち込み、印加圧力を変化させて、X 線 CT 像の撮影を行った。得られた CT 像から、複合電極および固体電解質層中の空隙率、活物質/固体電解質界面の接触率の圧力依存性を定量解析した。

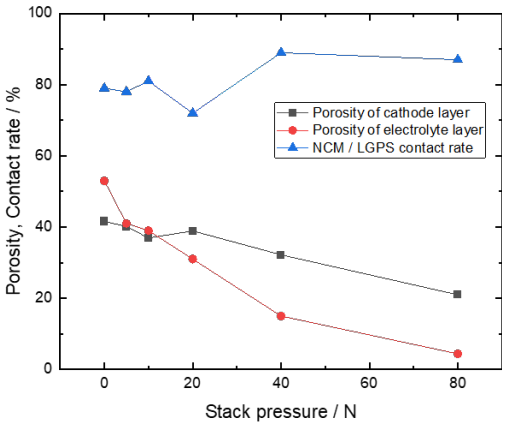


Fig. 2 Pressure dependence of porosity and NCM / LGPS contact rate

3．結果および考察

NCM | LGPS | In-Li 全固体セルに対する印加圧力を増加させたとき、容量の増加が確認できた。撮影した X 線 CT 像を積層して得た全固体セルの厚み方向の断面像を Fig. 1 に示す。各圧力に対して CT 像を NCM と LGPS、空隙に三値化し、求めた空隙率と NCM / LGPS 接触率の圧力依存性を Fig. 2 に示す。圧力の増加に応じて、複合電極および固体電解質層内の空隙率は減少し、NCM / LGPS 接触率は増加した。これらから、圧力よる容量増加は、空隙率や接触率の改善により導電率が向上することによって引き起こされていることが定量的に示唆された。

(1) J. M. Doux, Y. Y. C. Yang, D. H. S. Tan, H. Nguyen, E. A. Wu, X. F. Wang, A. Banerjee, and Y. S. Meng, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 5049 (2020).
(2) J. M. Doux, H. Nguyen, D. H. S. Tan, A. Banerjee, X. Wang, E. A. Wu, C. Jo, H. Yang, and Y. S. Meng, *Adv. Energy Mater.*,**10**, 1903253 (2020).
(3) M. Otoyama, M. Suyama, C. Hotehama, H. Kowada, Y. Takeda, K. Ito, A. Sakuda, M. Tatsumisago, and A. Hayashi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 5000 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G10

全固体電池の反応断面における Operando ラマン分析技術の開発

○小野 貴亮[1]，平岡 紘次[1]，宮内 響[1]，小林 剛[2] 関 志朗[1]（工学院大院[1] 電力中央研究所[2]）
Development of Operando Raman Analysis in the Reaction Section of All-solid-state Batteries
Takaaki Ono[1], Koji Hiraoka[1], Hibiki Miyauchi[1], Takeshi Kobayashi[2]and Shiro Seki[1]
(Kogakuin Univ.[1], Central Research Institute of Electric Power Industry[2])

１．目的

電力貯蔵用電源として注目されている Li イオン電池は液漏れや過充電による発火等の危険性を有する。そこで、難燃性・難揮発性の固体電解質を適用した全固体電池が注目されている。その中で、電極及び電解質に酸化物を用いた酸化物全固体電池は、化学的安定性が高いため実用化が望まれる。しかし、酸化物全固体電池は電極/電解質の接合性が低く電池の内部抵抗が比較的大きい事が知られている。そこで、温度特性の異なる正極/固体電解質及び負極/固体電解質を予め焼結し、その後各焼結体を焼結する多段階焼結法が提案されている(1)。多段階焼結法により作製された全固体電池は、正極/固体電解質、負極/固体電解質、固体電解質/固体電解質界面がそれぞれ形成されるが、各接合界面における反応機構や劣化挙動は不明確である。本研究は全固体電池の断面を観察できる Operando セルを用いて充放電に伴う変化を顕微ラマンにより評価をした。この測定は充放電に伴う全固体電池断面の電極や各界面の反応機構の直接観測ができる技術として期待される。従って、全固体電池の反応断面における Operando ラマン分析技術を構築すると共に、充放電による反応機構や劣化機構を探索する。

２．実験

本研究では、Spark Plasma Sintering (SPS)法を用いた多段焼結法により作製された[$Na_3V_2(PO_4)_3$(NVP) /$Na_3Zr_2(SiO_4)_2PO_4$(NZSP)/ $Na_3V_2(PO_4)_3$]全固体電池を使用した。焼結された正負極は NVP、C、NZSP をそれぞれ重量比で 25:60:15 の構成とした。全固体電池を不活性 Ar 雰囲気下のグローブボックスにて断面を露出された Operando セルに封入した(Fig.1)。Operando セルを室温下で定電流充放電させ、各 SOC における電極および固体電解質の顕微ラマン分光測定を行い、充放電に伴うラマンスペクトルの変化を観察した。

３．結果および考察

Fig.2 に Operando セルを用いた全固体電池の充電曲線を示す。Fig.3 に SOC が 0%、57%、100%におけるラマンスペクトルを示す。電解質のラマンスペクトルでは約 925、1030cm^{-1} にそれぞれ P-O 結合、Si-O 結合に対応する明確なピークが現れたが、SOC 変化による顕著な差は確認されなかった。従って、NZSP 電解質の結晶構造や結合状態の変化はないと考えらえる(2)。正極は約 1350cm^{-1} と 1590cm^{-1} にシャープなピークが現れ、それぞれ正極中に存在する導電助剤である C の D バンド、G バンドに帰属された。これらのピークは充電状態に依存しないため、C は充電に関与しないと推察される。また、750~1030cm^{-1} にブロードなピークが確認され、ピーク強度が SOC に依存することが示唆された。負極では、正極と同様に C に由来する D バンド、G バンドが現れた。また、SOC57%、100%のラマンスペクトルでは約 1070、940、835cm^{-1} に小さなピークが確認され、0%の時は確認されなかった。これらのピークは SOC が高くなるに伴い強度が大きくなった。従って、これらのピークは NVP の充電状態を反映していると考えられる。この範囲のピークは NVP 中の PO_4 結合に由来するとされ、充電による Na 数の変化が影響を与えていると考えられる。SOC の増加に伴いピーク強度が大きくなるため、NVP 中の Na 数が増えることで PO_4 結合も強くなっていると考えられる(3)。以上から Operando セルを用いた全固体電池のラマン分析により活物質の結合状態を推察し、充放電反応機構を直接的に観測できる可能性を見出した。当日は、ラマンスペクトルの詳細な帰属結果および充放電のレートの依存性、マッピングによる電池の反応分布性について報告する予定である。

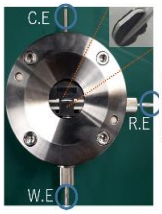


Fig.1Appearance of Operando cell.

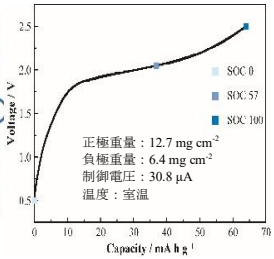


Fig.2 Charge profile of all-solid-state battery.

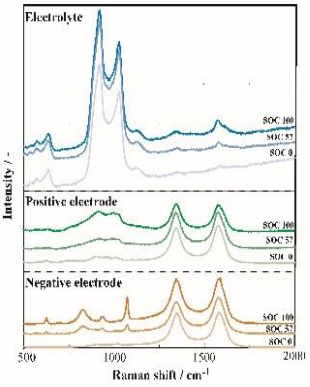


Fig.3 SOC dependencies of Raman spectrums in all-solid-state battery.

(1) T. Kobayashi, *et.al.*, *J. Power. Sources.* **450** (2020) 227597.
(2) P. K. Jha1, *et.al.*, *Silicon*, **9** (2017) 411–419.
(3) Z. Jian, *et. al.*, *Adv. Energy Mater.* (2012) 156-160.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G11

FIB-TOF-SIMS による LFP カソード分析

○川杉昂大[1]，五明直樹[1]，森田真人[1]，坂本哲夫[1]，Linchun He[2] (工学院大[1]，NUS[2])

LFP cathode analysis by FIB-TOF-SIMS

Akihiro Kawasugi,[1]Naoki Gomyo,[1] Masato Morita[1], Tetsuo Sakamoto[1] , and Linchun He,[2] (Kogakuin Univ.,[1] NUS.[2])

１．目的

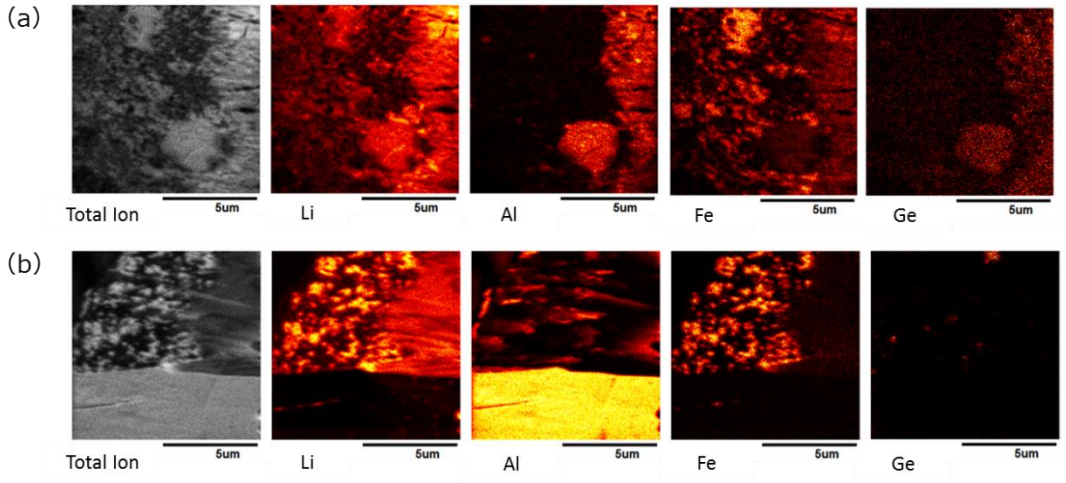
全固体リチウムイオン電池（ASS-LIB）は、これまでのリチウムイオン電池（LIB）と比べ、安全性の向上が期待されており、多くの企業や研究機関で実用化に向けて研究が進められている。そのなかでもセラミックスとポリマーの複合材料を用いたものは高い Li イオン伝導率を示している[1]。しかしながら、動作機構や劣化メカニズムの解析面では分析法が限られ、詳しいことは分かっていない。そこで、本研究では、ASS-LIB を、本研究室が独自に開発した高分解能集束イオンビーム二次イオン質量分析装置（FIB-TOF-SIMS）によって分析する。充電後における Li の拡散ルートを可視化することにより、複合材料の高い Li 伝導率の理由の解明につなげることを目的とした。

２．実験

$LiAl_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$（=LAGP）と LiTFSI を含んだポリマーLi 塩化合物で構成された固体電解質（SSE）と $LiFePO_4$（LFP）と PVdF、SSE 成分を含んだカソード、Li で作られたアノードで構成された ASS-LIB を用意した。比較対象として、充放電を行っていないサンプルと、充放電サイクルを 200 回行った充電後サンプルを用意し、それぞれアノードを取り外したものを使用した。それらをクロスセクションポリッシャ ™（JEOL）の Ar イオンビームによって平滑に断面加工を行った。そうして得られた断面を半月状のアルミペレットとカーボンテープで上向きに固定した。この断面を本研究室で開発した FIB-TOF-SIMS [2] を用いて分析し, 各構成成分のマッピングをおこなった。集束イオンビーム（FIB）を搭載しているため、きわめて高い面分解能（40 nm）を有しており微小領域イメージングが可能である。

３．結果および考察

下図に充電前、充電後の SIMS 画像をそれぞれ示す。充電前と比べ、充電後では Fe (LFP の構成元素)が検出されている粒子状の領域から Li が強く検出されていることが確認できた。これは充電されたことにより、LFP 粒子に Li が挿入された結果であると考えられる。粒子の中心部と外層部でコントラスト差が確認できることから粒子内部とポリマーとの界面部分で Li のインターカレーションに差があることが考えられる。また、充電前のサンプルでは見られない Al が強く検出されている領域が確認できる。同じく LAGP の成分である Ge とのマッピングと重ならないことから、構造変化を起こしていることが考えられる。



図：充放電前後の SIMS による元素マッピング結果（a）充電前（b）充電後

(1) Xiaokun Zhang *et al.* , *Nano Lett.* , **18**, 6, 3829–3838 (2018).
(2) T. Sakamoto *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 1617-1620 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション4（特別講演1）

座長:今西 誠之(三重大学)

2021年9月8日(水) 11:45 〜 12:15 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1G12] 全固体電池の高性能化に向けた電極ー固体電解質界面の課題

○入山 恭寿[1]、本山 宗主[1]（1. 名古屋大学）

11:45 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1G12

全固体電池の高性能化に向けた電極―固体電解質界面の課題

○入山恭寿，本山宗主（名大院工）

Challenges at the Electrode-solid Electrolyte Interface for High Performance All-Solid-State Batteries
Yasutoshi Iriyama, Munekazu Motoyama (Nagoya Univ.)

1．緒言

次世代二次電池の候補の一つとして無機固体電解質を用いた全固体電池が注目されている。電極と固体電解質は固体内で電子・ホール以外にイオンが電荷キャリアとなる材料である。電極―固体電解質の界面での電極反応抵抗の低減と安定化は全固体電池の高性能化の鍵の一つであるが、そこには電気的・力学的・化学的・電気化学的因子が複雑に絡んでいる（Fig. 1）。本発表では、演者らが全固体電池の高性能化に向けてこれら因子に着目して行ってきた研究成果と課題について述べる。その中で、新学術「蓄電固体界面科学」での取り組みについても簡単に紹介する。

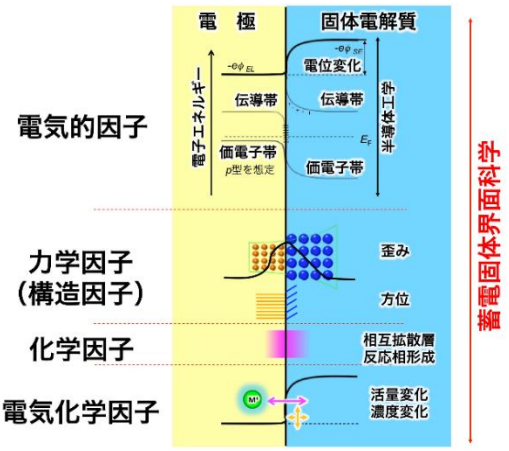


Fig. 電極－固体電解質の界面イオン輸送・蓄積に影響を及ぼすと考えられる因子。

2. 負極－固体電解質界面

全固体電池の高エネルギー密度化には高容量な負極活物質の利用が不可欠である。その代表例である Li 金属は薄膜電池では数万回の充放電が可能であり、近年ではプロセスを簡素化できる“その場形成（＝充電過程で電析した Li を用いる）”も注目されている。固体電解質上での Li の“その場形成”は固体電解質と接する集電膜の種類や厚み、電流密度、温度などの因子に影響をうける。その際、“その場形成”する Li 金属は高活性であるため、使いこなすためにはいくつかの工夫も必要となる。一方、Li 金属の析出溶解を高電流密度で行う、あるいは析出溶解厚みを増やすと固体電解質が短絡するという深刻な課題もある。この短絡要因には諸説あるが、Li 析出溶解に伴う界面での空隙形成とその後の電流集中が短絡のトリガーになっていると推察される。演者らは LLZ 上で起こる Li 金属の析出・溶解反応が表面洗浄や高温（~100 ℃）での充放電反応で低抵抗化・安定化することを報告しているが、室温近傍での Li 析出溶解反応の安定化には依然として課題が多い。Li 金属と同様に注目される Si 負極も、例えばガラス電解質上で Si 薄膜（~100 nm）は安定に充放電するが、Si 薄膜の厚みが増すと膜のクラックが生じ抵抗が増大して充放電容量も低下する。これら高容量負極活物質と固体電解質の界面抵抗は概して小さいが、電極の形状変化に起因する安定性の低下が大きな課題と考えられる。

3. 正極－固体電解質界面

全固体電池の高出入力化には Li^+伝導率が高い固体電解質の利用が不可欠である。新学術「蓄電固体界面科学」ではそのモデル電解質として酸化物系固体電解質の一つである LATP に着目した研究を進めている。LATP と正極活物質を接合する場合、一般には高温での焼結が必要であるが、この際に界面で副反応層が形成される。領域での実験・計算の両側面から、この副反応層形成のトリガーとなるのは界面近傍で生じる不定比性に起因することが見えてきた。この副反応層生成を抑制する一つの手法は低温で界面を構築することであり、例えばエアロゾルデポジション法で $LiCoO_2$－LATP の界面を常温で形成後、副反応層が生成しない低温で熱処理を施すと低抵抗な界面接合も可能となる。この界面で起こる基礎的現象の更なる理解に向けて、LATP を用いた標準電池を開発し、現在多角的な解析を進めている。

4. 謝辞

本発表の一部の内容は 19H05813、19H05814、19H05815、20H05288 新学術領域研究「蓄電固体界面科学」、JST ALCA－SPRING の助成を受けて行ないました。関係各位にお礼申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション5（一般講演4）

座長:三浦 章(北海道大学)

2021年9月8日(水) 13:30 ～ 14:15 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1G13] 単結晶 Aサイト欠陥ペロブスカイト型 $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$の電荷蓄積特性

○鈴木 雄介[1]、田中 優実[1] （1. 東京理科大学）

13:30 ～ 13:45

[1G14] Aサイト欠陥ペロブスカイト型 $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$の Liイオン拡散に関する第一原理計算による検討

○綱嶋 瑞希[1]、笠松 秀輔[2]、田中 優実[1] （1. 東京理科大学、2. 山形大学）

13:45 ～ 14:00

[1G15] Li-Nb-P-O系薄膜電解質の作製とその Liイオン挙動

○田村 元[1]、山本 貴之[1]、石垣 範和[1]、本山 宗主[1]、入山 恭寿[1] （1. 名古屋大学）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1G13

単結晶 A サイト欠陥ペロブスカイト型 $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ の電荷蓄積特性

○鈴木雄介，田中優実（東理大）

Poling characteristics of single crystal A-site defected Perovskite type $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$

Yusuke Suzuki, Yumi Tanaka (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

全固体 LIB の本格的な社会実装に向けて、高性能なリチウムイオン伝導体の開発や高速な電荷移動反応を担う電極／電解質界面構造に関する研究が活発化している。固体電解質や混合伝導体において、欠陥や歪み、母相とは特性の異なる不連続相の存在は、イオン拡散の阻害因子となり得る局所的な電荷蓄積（分極）を誘発する。このため我々は、直流電界下で電気を流す性質を利用するこれらの材料に対して、電気を流さない現象、すなわち分極に着目した評価・解析を取り入れることで、全固体 LIB の性能に及ぼすイオン拡散の阻害因子を明らかにすることを目指している。本研究では、単結晶を得ることが可能なリチウムイオン伝導体である A サイト欠陥ペロブスカイト型ニオブ酸ランタンリチウム（$Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$；以降、LLN）[1]と金属電極により構成されるモデル対称セルを用いて、直流電界下において LLN 内部及び電極界面に誘起される分極状態の凍結を試みるとともに、熱刺激脱分極電流（TSDC）法 [2]に基づき、その緩和挙動について検討した。

２．実験

LLN 単結晶板（5 mm×5 mm×1.4 mm、ab 面切出し）の両面に銅薄膜を蒸着することで Cu/LLN/Cu 対称セルとし、27℃で 1 h、1 V の直流電界を印加したのち、電界下で-183℃まで冷却することで、セル内における分極の誘起及びその凍結を試みた。さらに、-183℃において電界を解除したのち、5℃ min^{-1} で 200℃まで昇温する過程における TSDC を測定した。得られた TSDC 曲線（$I(T)$）は、以下の理論式を用いて解析した。

$$I(T) = [P(T_0)/\tau_0] \exp\{-E_{dr}/(kT)-1/(\beta\tau_0) \int_{T0}^{T} \exp[-E_{dr}/(kT)]dT\}$$

ここで、T は測定温度、T_0 は測定開始温度、$P(T_0)$ は初期分極量、τ_0 は緩和時間の pre-exponential factor、E_{dr} は緩和障壁、k はボルツマン定数、β は昇温速度である。

３．結果および考察

TSDC 測定の結果、直流電界処理後の試料において、-100℃付近及び 0℃～200℃にかけて緩和電流ピークが確認され（Fig. 1）、27℃で 1 h、1 V の直流電界を印加した Cu/LLN/Cu セル内に複数の分極状態が存在すること、また、今回用いた手法により、その定量的観測が可能であることが示された。実測 TSDC 曲線に理論式を適してフィッティング解析を行った結果、-100℃付近のピーク（P 1）は、緩和障壁が約 0.3 eV、室温の緩和時間が約 2.8 msec であるような比較的不安定な分極状態に由来し、0℃～200℃の緩和（P2～P5）は、緩和障壁が約 0.2 eV～0.6 eV、室温の緩和時間が数分～数日であるような比較的安定な分極状態に由来しているものと見積もられた。別途実施した第一原理計算によると、LLN 結晶内の Li イオン変位・拡散に対する活性化エネルギーは、空孔内回転に対して約 0.2 eV、ab 面内拡散に対して約 0.3 eV～0.4 eV、c 軸方向拡散に対して約 0.6 eV～0.7 eV と算出されている。これらの値は P1～P5 に対して見積もられた緩和障壁と近い値である。すなわち、電池作動下において容易に提供される、室温、1 V という環境下で変位・拡散した Li イオンが、電極界面近傍を含む LLN 単結晶内において、室温での緩和に最大数日を要するような分極状態を形成する可能性があることが示された。

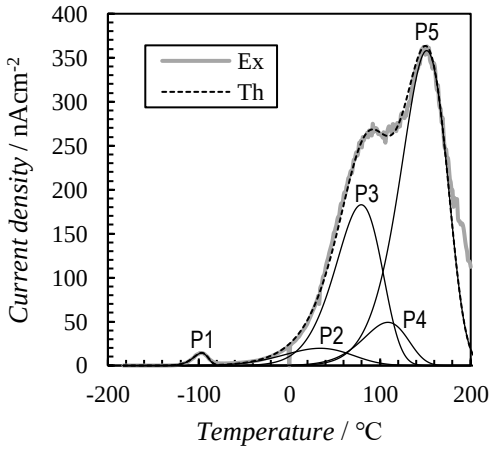


Fig. 1 Experimental and theoretical TSDC curves of Cu/LLN/Cu polarized at 27℃ for 1 h under 1 V

謝辞：本研究は JSPS 科研費 JP19167878 の助成を受けたものです。関係各位に深く感謝いたします。

1) 藤原錆幸，信州大学工学部博士論文（2017）
2) Wayne Liu, et al., J. Am. Ceram. Soc., 91 [10] 3245 (2008)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G14

A サイト欠陥ペロブスカイト型 $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ の Li イオン拡散に関する第一原理計算による検討

○綱嶋瑞希[1]，笠松修輔[2]，田中優実[1]（東理大[1]，山形大[2]）

Investigation of Li-ion diffusion in A-site defected perovskite-type $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ using ab-initio calculations
Mizuki Tsunashima,[1] Shusuke Kasamatsu,[2] and Yumi Tanaka[1] (Tokyo Univ. of Science.,[1] Yamagata Univ.[2])

１．目的

近年，電気自動車の普及とともに，高い安全性と容量，高速充電を実現する全固体リチウムイオン二次電池（LIB）への期待が高まっている．全固体 LIB の実用化には，高性能な固体電解質の開発はもちろん，高速な電荷移動反応を可能とする電極／電解質界面の設計が不可欠である．このため我々は，特に後者に貢献する基礎的知見の獲得に向けて，単結晶を得ることが可能な Li イオン伝導体であり，A サイト欠陥ペロブスカイト型構造を有するニオブ酸ランタンリチウム（$Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$；以降，LLN）をモデル物質として，結晶内部及び電極界面における電荷蓄積・緩和挙動を明らかにすることを目指している．これまでに，一定条件下で直流電界を印加した LLN 単結晶に対する熱誘起脱分極電流（TSDC）測定の結果として，LLN 内に緩和障壁が約 0.2 eV～0.7 eV であるような複数の分極状態が形成されていることを見出しているが，現状，その帰属には至っていない．そこで本研究では，LLN が関与する電荷蓄積及びその緩和現象の理解に向け，LLN 結晶内における局所イオン配置と拡散の関係について第一原理計算に基づく検討を行った．

２．実験

すべての計算には第一原理 PAW 法である VASP コードを用いた．平面波の打ち切りエネルギーを 550 eV とし，交換相関ポテンシャル項には PBE を用いて計算を行った．LLN の結晶モデルは，$LaNbO_3$ の単位格子を 3×3×2 に拡張したスーパーセルにおいて，La イオンサイトに所定比の Li イオン及び La イオンをランダムに配置する方法[1]で作成し，構造最適化計算を行った．さらに，得られたモデル（始状態）内の Li イオンを 1 つ，隣接した La 占有サイトの近傍または La 空孔に移動させて再び構造最適化計算を行った（終状態）．始状態から終状態への移動に要する活性化エネルギーを見積もるため，NEB（Nudged Elastic Band）法による経路探索を実行した．この際，イメージ数は 5 または 7 とし，バネ定数は-5 とした．

３．結果および考察

構造最適化計算の結果，Li イオンは A サイト上ではなく，NbO_6 八面体近傍に変位した配置において安定であることが分かった．Fig. 1 に，Li イオンを(a) -a 軸方向、(b) -c 軸方向に隣接する La 空孔にホッピングさせた時の「始状態（Im. 1）」と「終状態（Im. 5 または 7）」の緩和済み構造モデル及びその移動に対して NEB 法によって見積もられた最小エネルギー経路におけるエネルギー曲線を示した．(a)のモデルにおいて，始状態から終状態における反応のエネルギー差は約 0.25 eV であったが，経路内に存在する最安定構造（Im. 4）を起点とする移動を考慮した場合，La 空孔を介する Li ホッピングの活性化障壁は約 0.32 eV と見積もることができる．これは，TSDC 測定において観測された分極緩和障壁の 1 つ（約 0.3 eV）と近い値であった．また，(b) のモデルでは，始状態から終状態における反応のエネルギー差は約 0.66 eV であり，(a)の場合と同様，TSDC 測定において観測された分極緩和障壁の 1 つ（約 0.6 eV）と近い値であった．以上の結果より，直流電界処理した LLN 単結晶で認められた電荷蓄積は，La 空孔を介する Li ホッピングに起因して生じている可能性が示された．

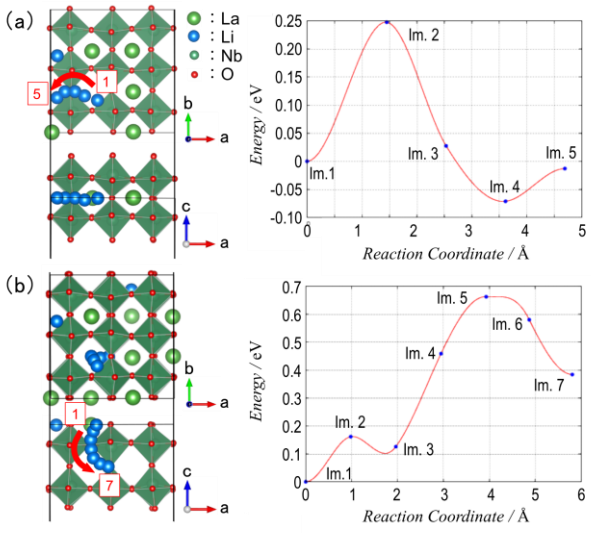


Fig. 1 Minimum energy patn of Li ion diffusion in the (a) a-axis and (b) c-axis directions of LLN calculated by NEB-method.

謝辞：本研究は JSPS 科研費 JP19167878 の助成を受けたものです。関係各位に深く感謝いたします。

(1) Zijian Yang et al., *J. Phys. Chem. C*, **124**, 9746-9754 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G15

Li-Nb-P-O 系薄膜電解質の作製とその Li イオン伝導挙動

○田村元，石垣範和，本山宗主，入山恭寿（名大院工）

Preparation of Li - Nb - P - O Thin Film Electrolytes and Their Li Ionic Conductivity

Hajime Tamura, Norikazu Ishigaki, Munekazu Motoyama, and Yasutoshi Iriyama (Nagoya Univ.)

１．目的

酸化物系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、高い安全性と高エネルギー密度を両立できる次世代二次電池として期待されている。しかし、酸化物系固体電解質の中で Li^+伝導性の高い材料の多くは高温焼成で合成される結晶材料であり、電極－固体電解質の複合電極を作製する際には焼結が必要である。その際、界面で高抵抗な副反応層が生じ電極特性が低下する課題がある。そこで、低温での複合電極作製が材料・プロセス両側面から検討されている。

電極と固体電解質を低温かつ低抵抗に接合する材料として、結晶化ガラス電解質が有望と考えられる。結晶化ガラスは結晶の隙間に非晶質が満たされた複合体であり、Li^+伝導率が高い結晶電解質の粒界抵抗を非晶質が低減し、全イオン伝導率を向上できる材料となりうる[1]。また、結晶相が Li^+伝導率の高い材料でなくとも、結晶－非晶質の界面近傍で特異な高速イオン伝導が発現する事例もある[2]。加えて、結晶化ガラスは靭性の向上も期待でき、電極活物質の充放電に伴う体積変化に起因する劣化の緩和にも有用と考えられる[3]。この結晶化ガラス材料として、本研究では Li_2O - (1-x)Nb_2O_5 - xP_2O_5 系材料に着目した[4]。本発表では、ゾルゲル法を用いた合成手法と、その結晶化及びイオン伝導率の熱処理温度依存性について調べた結果を報告する。

２．実験

$LiOC_2H_5$、$Nb(OC_2H_5)_5$、$(C_4H_9O)_2(OH)PO$ を所定の濃度でエタノールに溶解し、Li_2O - (1-x)Nb_2O_5 - xP_2O_5 (x = 0, 0.3, 0.5)の原料溶液を調製した。得られた原料溶液を乾燥した後、酸素雰囲気中 350－500 ºC で焼成して粉末試料を作製し、放射光 X 線回折（SXRD, Aichi SR, BL5S2）で結晶性を評価した。また、くし形電極上に原料溶液を滴下し、スピンコート法を用いて Li_2O - (1-x)Nb_2O_5 - xP_2O_5 薄膜試料を作製し、同上の条件で焼成した。交流インピーダンス（EIS）測定を用いて得られた試料のイオン伝導率（σ_{Li+}）を評価した。

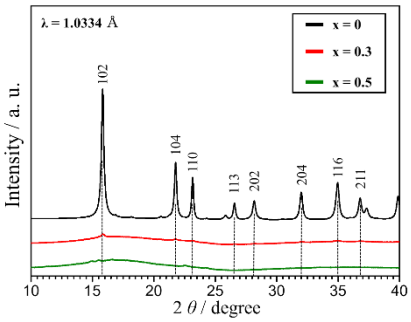


Fig. 1. SXRD patterns of Li_2O - (1-x)Nb_2O_5 - xP_2O_5 annealed at 450 ºC.

３．結果および考察

Fig. 1 に 450 ºC で焼成した粉末試料の SXRD パターンを示す。x = 0 の試料からは $LiNbO_3$ に帰属される回折ピークが明確に認められるのに対し、x = 0.3, 0.5 の試料ではピーク強度が著しく低下した。P の添加で $LiNbO_3$ 結晶の成長が抑制されることがわかった。

Fig. 2 にくし形電極上に成膜した薄膜試料の 25 ºC でのσ_{Li+}の変化を示す。x = 0 の試料は 400 ˚C 焼成で最大値を示し、450 ℃焼成で膜にクラックが生じσ_{Li+}が低下した。これに対し、x = 0.3, 0.5 の試料は 450 ˚C 焼成でσ_{Li+}が最大値（x = 0.3 で 5.5 x 10^{-7} S cm^{-1}）を示し、500 ℃焼成で膜にクラックが生じσ_{Li+}が低下した。P を添加した試料のσ_{Li+}が x = 0 の試料より高く、わずかに結晶化させることで向上していることから、P の添加によるσ_{Li+}の向上は、混合アニオンによる効果[5]と結晶－非晶質界面で生じる高速イオン伝導の効果[2]に起因すると考えられる。

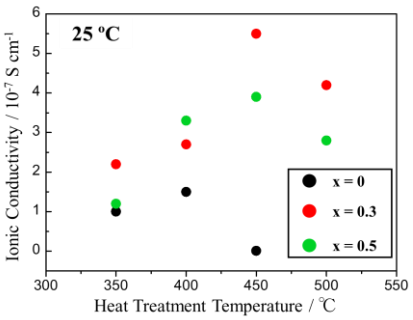


Fig. 2. Li ionic conductivity of Li_2O - (1-x)Nb_2O_5 - xP_2O_5 at 25 ºC.

謝辞：本研究は 19H05813 新学術領域研究「蓄電固体界面科学」の助成を受け行われました。SXRD 測定は、科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターの BL5S2 で行いました。関係各位にお礼申し上げます。

[1] A. Hayashi *et al.*, *Electrochem. Comm.*, **5**, 111 (2003). [2] A. Schirmeisen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 225901 (2007). [3] Y. Iriyama *et al.*, *J. Power Sources*, **385**, 55 (2018). [4] T. Okada *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, **45**, 1443 (2010). [5] A. M. Glass, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4808 (1978).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション6（一般講演5）

座長:折笠 有基(立命館大学)

2021年9月8日(水) 14:15 〜 15:00 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1G16] スクリーン印刷を用いて作製した全固体リチウムイオン二次電池の電気化学インピーダンス法による正極への固体電解質添加量の検討

○亀井 ありさ[1]、北村 尚斗[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学大学院）

14:15 〜 14:30

[1G17] NASICON型固体電解質 LYZPと $LiFePO_4$の一括共焼成

○佐藤 研斗[1]、森 大輔[1]、大森 健太[1]、田港 聡[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学大学院）

14:30 〜 14:45

[1G18] エアロゾルデポジション法を用いた固体電解質 $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$上への $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2/Li_3BO_3$複合正極の形成と評価

○小林 真佑子[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1G16

スクリーン印刷を用いて作製した全固体リチウムイオン二次電池の電気化学インピーダンス法による正極への固体電解質添加量の検討

○亀井ありさ [1]，北村尚斗 [1]，渡辺日香里 [1]，四反田功 [1]，板垣昌幸 [1]（東理大 [1]）

Evaluation of Chloride Ion Sensor by Heat Transfer Printing for Monitoring Chloride Ion in Sweat
Arisa Kamei[1], Naoto Kitamura[1], Hikari Watanabe[1], Isao Shitanda[1], and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science[1])

1. 目的

リチウムイオン二次電池(LIB)はエネルギー密度が高くサイクル特性に優れた電池であるが，可燃性の有機溶媒を使用しているため，安全性が課題であるとされている．そこで注目されているのが電解質に固体電解質を用いた全固体電池である．酸化物系固体電解質を用いた全固体電池は化学的に安定であるが，内部抵抗が大きいため，電極/電解質界面の設計が課題とされている [1)]．本研究では粉末の固体電解質をペレット状に成型し，これに電極を印刷することで電池を作製した．電気化学インピーダンス法を用いて，内部抵抗に対する正極への固体電解質添加量の影響を検討した．

２．実験

結着材オリコックス KC-1300(共栄社(株))を溶解させた溶媒 NMP(富士フイルム 和光純薬(株))に固体電解質 LICGC(オハラ(株))を加え，混合し，ペレット状に成型した．焼結後，研磨することで固体電解質ペレットを作製した．正極 LiCoO2(豊島製作所(株))はハンドスクリーン印刷により塗布した．正極スラリーには，活物質 LiCoO2，LICGC，導電補助剤アセチレンブラック (AB) (デンカ(株))，結着剤 PVDF((株)クレハ)を溶媒 NMP 中で分散させたものを使用した．LICGC は 0 から 10 wt%の割合で添加した．負極には Li 箔(本城金属(株))を使用した．これらを東洋システム社製のステンレス製セルに組み込み，電池とした．インピーダンス測定はポテンショ/ガルバノスタット(Solartron SI 1287)と FRA(Solartron 1255B)を用いて行った．
固体電解質 LICGC(オハラ(株))

３．結果と考察

図 1 に正極に LICGC を 0, 5, 10 wt%添加した全固体電池のインピーダンススペクトルを示す．高周波数域に小さな容量性半円と大きな容量性半円の一部が観測された．作製した全固体電池のインピーダンスは正極，負極，固体電解質，正極/固体電解質界面，負極/固体電解質界面などの複数の要因で構成される．一般的に固体電解質自体の時定数は極めて小さく，高周波数域で観測される [2)]．従って，高周波数側の容量性半円は固体電解質に起因するものであると考えられる．大きな容量性半円の一部は正極/固体電解質界面と負極/固体電解質界面の二つの成分を含むと考えられる．さらに， LICGC の添加量を増やすことでインピーダンスが小さくなったことから正極/固体電解質界面の影響が大きいことが示唆される．これは，正極に固体電解質を添加することで電極/電解質界面の接触面積が大きくなり，イオン伝導に寄与する界面が形成されたためと考えられる．また，測定されたインピーダンススペクトルに対して，等価回路によるカーブフィッティングを行い，電荷移動抵抗 R_{ct} と電気二重層容量 C_{dl} を見積もった．その結果，R_{ct} は固体電解質の添加量を増やすほど小さくなり，C_{dl} は大きくなることが分かった．

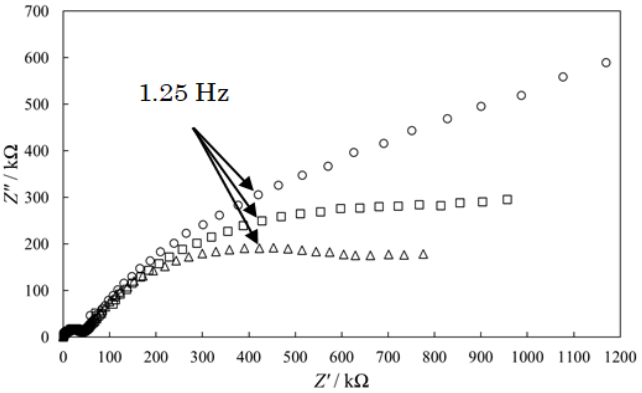


図 1 正極への固体電解質の添加量を変化させた際のインピーダンススペクトル
(○：0 wt%，□：5 wt%，△：10 wt%)

1) Narumi Ohta et al., Adv. Mater, 18, 2226-2229 (2006).
2) Ting Liu et al., J. Power Sources, 324, 349-357 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G17

NASICON 型固体電解質 LYZP と $LiFePO_4$ の一括共焼成

○佐藤 研斗，森 大輔，大森 健太，田港 聡，今西 誠之（三重大）

Co-sintering of $LiFePO_4$ and NASICON-type Solid Electrolyte LYZP
Kento Sato, Daisuke Mori, Kenta Ohmori, Sou Taminato, and Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

１．目的

NASICON 型固体電解質 $LiZr_2(PO_4)_3$ (LZP)は高いイオン導電率、大気安定性かつ Zr^{4+}に起因する還元耐性を有する全固体電池の材料として注目されている。その反面、NASICON 相の室温での発現には Zr サイトへの異原子価元素の置換が不可欠であり、Al^{3+}, Sr^{3+}や Ca^{2+}などの様々な固溶体が報告されており、中でも $Li_{1.15}Zr_{1.85}Y_{0.15}(PO_4)_3$ (LYZP)[1] が高いイオン導電率を持つことが知られている。全固体電池の創成にあたり最たる課題は固-固界面における高い抵抗である。先行研究では、ガーネット型固体電解質 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ と $LiCoO_2$ について同時焼成により良好な界面が形成されることで、電池として作動することが明らかとなっている [2]。本研究では、固体電解質と同様の PO_4 四面体を有し、高容量が実現可能であるオリビン関連構造 $LiFePO_4$ (LFP) および $FePO_4$ と LYZP の共焼成による挙動を明らかにすることを目的とした。

２．実験

LYZP の合成は固相法で行った。所定のモル比の Li_2CO_3, ZrO_2, Y_2O_3 と 5 wt.%減らした $NH_4H_2PO_4$ を秤量し、900 ℃, 8 h 仮焼した。得られた仮焼試料を、ヘキサン溶媒中でボールミルにより粉砕混合後、ペレット成型し、1200 ℃, 20 h で本焼し目的物質を得た。正極活物質は市販の LFP と $FePO_4・4H_2O$ を用いた。固体電解質と正極活物質を 1:1(wt.%)の比率で乳鉢混合後、共焼成を行い、XRD 測定と SEM 観察により反応性を調べた。LFP は Ar 気流下(100 ml/min)、$FePO_4$ は大気下で焼成を行なった。

３．結果および考察

Fig.1.に 300-1000 ℃, 3 h で共焼成した LYZP と LFP の XRD パターンを示す。600 ℃までは焼成前のパターンと変化がないが、700 ℃以上では顕著な変化が見られ、Fig.1.上部に示す LZP 単斜晶のパターンとほぼ一致した。LZP は 4 つの相状態を持つことが知られ、900 ℃付近で α 相(菱面体晶)と β 相の相転移が起こり、β 相は 300 ℃以下でイオン導電性の低い単斜晶の β'相へと転移する [3]。これらの転移は可逆的 [1] であることから、高温でのパターン形状の変化は相転移に起因すると考えられる。また、強度は低下するものの、LFP のピークは消失せず、Fe^{2+}の酸化に起因するピークも確認されなかったため、LFP は Ar 下の高温で安定に存在することが分かった。一方、Fig.2.に示す 3 h 共焼成した LYZP と $FePO_4$ の XRD パターンでは、1000 ℃の高温においても NASICON 構造が維持されることが分かった。しかしながら、副生成物として、$Li_2FeZr(PO_4)_3$ や Fe_3PO_7 が確認された。Fig.3.に 1000 ℃で共焼成したペレットの SEM 像を示す。LYZP と $FePO_4$ が緻密な焼結体を形成している様子が観察された。四水和物 $FePO_4$ から三方晶 $FePO_4$ が形成される過程で焼結が進行したと推察される [4]。講演では、電気化学特性についても報告する予定である。

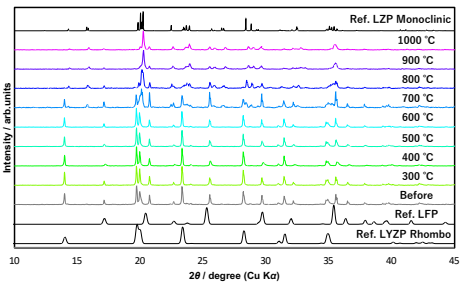


Fig.1. XRD pattern for Co-sintered LYZP and LFP

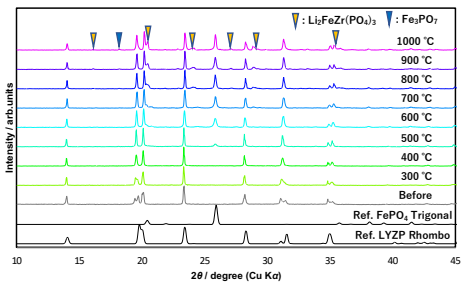


Fig.2. XRD pattern for Co-sintered LYZP and $FePO_4$

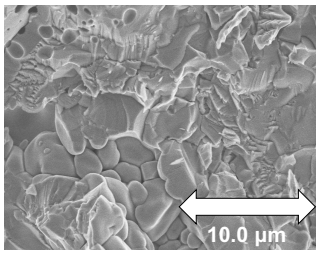


Fig.3. SEM image of Co-sintered LYZP and $FePO_4$ 1000 ℃, 3 h

(1) H. Xu et al., *Chem. Mater.* **29**, 7206 (2017). (2) K. Park et al., *Chem. Mater.* **28**, 8051 (2016).
(3) H. El-Shinawei et al., *RSC Adv.* **5**, 17054 (2015). (4) C. Delacourt et al., *Chem. Mater.* **15**, 5051 (2003).

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 19H05793 の助成を受けて行われました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G18

エアロゾルデポジション法を用いた固体電解質 $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ 上への $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2/Li_3BO_3$ 複合正極の形成と評価

○小林真佑子，棟方裕一，金村聖志（東京都立大学）
Formation and Characterization of $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2/Li_3BO_3$ Composite Cathode on $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte by Aerosol Deposition Method
Mayuko Kobayashi,[1] Hirokazu Munakata,[1] and Kiyoshi Kanamura[2] (Tokyo Metropolitan University)

１．目的

我々は実用的な全固体電池の実現へ向けて、酸化物系固体電解質上に厚膜正極を形成する方法を検討してきた。その一つとして常温衝撃固化現象を利用したエアロゾルデポジション(AD)法(1)の応用に取り組んできた。これまでに、AD 法で $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$(Al-LLZ)焼結基板上に LCO 正極層を成膜し、全固体電池として動作させることに成功している。また、その際に LCO 粒子に Li_3BO_3(LBO)を複合した粒子を用いることで成膜効率や充放電特性が向上することを見出している。本研究では、より高容量な正極活物質である $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$(NCM622)を用い、NCM622 厚膜正極を固体電解質 Al-LLZ 焼結基板上に形成することを目的に、LBO の適用を含め最適な正極粒子の設計と AD 条件の検討を行った。

２．実験

固相法により、Li_2CO_3、B_2O_3 を用いて LBO を合成した。市販の NCM622 と合成した LBO を重量比 7 : 3 で混合し、750 ˚C で 1 時間焼成し NCM622-LBO 複合粉末を作製した。粉末 X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)により、合成した試料の結晶構造、粒子径及び粒子形状を確認した。また、得られた正極粉末に、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを重量比 92 : 4 : 4 の割合で混合して調製したスラリーをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥させ、NCM622-LBO 電極を作製した。Li 金属を対極に用いて、2032 型のコインセルを作製し、充放電を行うことで合成した NCM622-LBO 複合粉末の電気化学特性を評価した。AD 法では研磨した Al-LLZ ペレットを真空チャンバーの中に設置し、70 Pa まで減圧後、NCM622-LBO 複合粉末を 0.7 MPa の Ar ガスと共に Al-LLZ ペレット上に噴射し成膜を行った。その後、成膜されたペレットを 750 ˚C で 1 時間加熱した。正極層が成膜されていない Al-LLZ ペレットのもう一方の面に対極として Li 金属を貼付し、正極層の充放電特性を評価した。

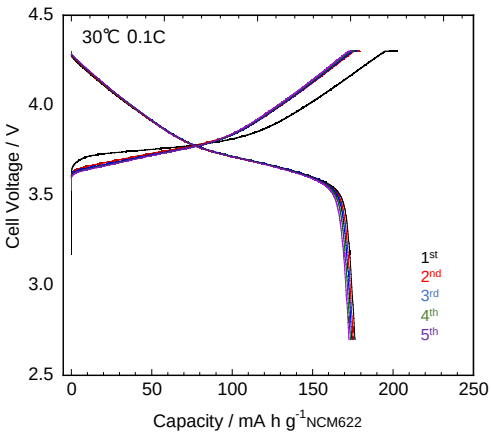


Fig. 1 Charge-discharge curves of NCM622-LBO composite electrode in 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ in EC:DEC=1:1(in volume) at 30 °C.

３．結果および考察

XRD 測定により NCM622-LBO 複合粉末が不純物を含まないことを確認した。また、SEM 観察より NCM622-LBO 複合粉末の粒子径が 1～10 μm であることを確認した。Fig. 1 に NCM622-LBO 複合正極の 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$/EC:DEC=1:1 中における充放電曲線を示す。初期放電容量は 176.3 mA h g^{-1} であり、2 サイクル目以降においても大きな容量劣化は観察されなかった。Fig. 2 に Al-LLZ ペレット上に成膜した NCM622-LBO 複合正極の充放電曲線を示す。初期放電容量は 89.0 mA h g^{-1} であり、1 サイクルごとに大きな容量劣化が観察された。成膜した NCM622-LBO 複合正極の空隙を減らし、高密度化するために 750 ˚C で 1 時間の熱処理を施したが、本処理温度は LCO-LBO 複合正極に対して最適化したものであり、必ずしも NCM622-LBO 複合正極に適していない可能性がある。当日は、成膜後の加熱温度の最適化を含め、容量やサイクル性の改善に向けて取り組んだ内容を報告する。

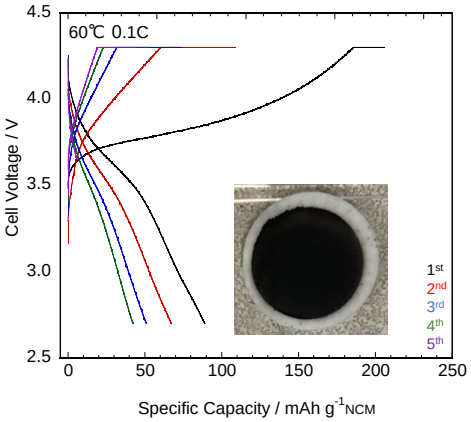


Fig. 2 Charge-discharge curves of NCM622-LBO composite electrode on Al-LLZ at 60 °C, and appearance of the formed composite electrode

(1)Y. Iriyama, at al. (2018) Journal of Power Sources **385** 55-61

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション7（一般講演6）

座長:本山 宗主(名古屋大学)

2021年9月8日(水) 15:15 ～ 16:15 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1G19] 正極/固体電解質界面の抵抗低減へ向けた不燃性電解液の添加効果の検証

○澤田 和尭[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

15:15 ～ 15:30

[1G20] 高イオン伝導性高分子/ガラスセラミックス複相電解質の探索

○金井 大和[1]、大竹 結衣[1]、平岡 鉱次[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学大学院）

15:30 ～ 15:45

[1G21] TiO_2負極と酸化物系電解質を用いた全固体リチウム電池の構築

○伊﨑 真一郎[1,3]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、奈須 滉[4]、作田 敦[4]、林 晃敏[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. 阪府大院工）

15:45 ～ 16:00

[1G22] 固体電解質｜金属リチウム負極界面のインピーダンス解析と短絡発生機構の検討

○山田 博俊[1]、南 浩成[2]、泉 浩章[2] （1. 長崎大学、2. スズキ株式会社）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1G19

正極/固体電解質界面の抵抗低減へ向けた不燃性電解液の添加効果の検証

○澤田 和尭，棟方 裕一，金村 聖志（東京都立大学）

Reducing Interfacial Resistance between Cathode and Solid Electrolyte
by Addition of Non-flammable Liquid Electrolytes

Kazuaki Sawada, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metroporitan Univ.)

１．目的

現在広く普及しているリチウムイオン電池は、高エネルギー密度を有する一方、可燃性有機電解液を利用しているため、発火や液漏れといった危険性がある。そこで近年、不燃性の固体電解質を用いた全固体電池に注目が集まっている。固体電解質は、安全性に優れているだけでなく、高い電気化学安定性、熱的安定性、イオン輸率が限りなく 1 に近いという特性を有するため、理想的な電解質であると考えられる。この反面、固体電解質は電極との界面形成が難しく、電池の内部抵抗が大きくなるという課題がある。本研究では、正極と固体電解質の界面抵抗を低減し、且つ電池としての安定性を確保するために、不燃性電解液であるイオン液体を添加した正極を用いた電池に関する検討を行った。

２．実験

固体電解質には固相法で作製した $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ (Al-LLZ)ペレットを用いた。また、正極には活物質として $Li(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2})O_2$ (NCM622)、導電助剤としてアセチレンブラック (AB)、バインダーとして polyvinylidene difluoride (PVDF)を重量比 92:4:4 で含むスラリーをドクターブレードで Al 集電体上に塗工し、80 °C の真空乾燥機で一晩乾燥させた塗工電極を用いた。1 mol dm^{-3} の Li bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (Li-TFSI) を含む N-methyl-N-propylpiperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (PP_{13}-TFSI)を正極に添加し、イオン液体含浸正極/Al-LLZ/Li の構成で 2032 型コインセルを組み、1 MHz-0.1 Hz の周波数領域、交流振幅 10 mV を印加して交流インピーダンス試験を行った。その後、カットオフ電位を 2.5-4.3 V、電流密度を 200 μA cm^{-2} とし、60 °C で CC-CV による充放電試験を行った。

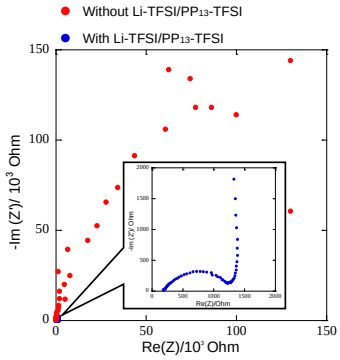


Fig. 1 Impedance spectra of NCM622 cathode / Al-LLZ / Li before and after Li-TFSI/PP_{13}-TFSI impregnation at 60 °C (frequency range : 1 MHz-0.1Hz, ac amplitude : 10 mV) .

３．結果および考察

作製した塗工正極の密度は、2.32 g cm^{-1} であり、多孔度は 44.6%と見積もられた。この空隙量に当たる 1.0 μL のイオン液体 Li-TFSI/PP_{13}-TFSI を正極に添加した。Fig. 1 にイオン液体の有無による、塗工正極/Al-LLZ/Li のインピーダンス試験の結果を示す。イオン液体を添加した正極と固体電解質の界面抵抗は 1.3 kΩであった。一方で、イオン液体を添加しないものの界面抵抗は、130 kΩであった。界面抵抗が 100 分の 1 となったことから、イオン液体の添加により、正極/固体電解質界面のイオン伝導パスが増加したと考えられる。

充放電試験結果を Fig. 2 に示す。初期放電容量は 105 mA h g^{-1} であった。一方で、Al-LLZ を用いず、Li-TFSI/PP_{13}-TFSI を充填したセパレータを用いて正極を評価した際の放電容量は 159 mA h g^{-1} であった。この比較から、正極の利用率は液系での構成に対して約 66%と見積もられた。2~4 サイクル目の放電容量は、初期サイクルに比べて大きくなったが放電電圧の低下が認められており、電池の内部抵抗が安定しない挙動となった。固体電解質ペレットを用いた電池において電流密度が 100 μA cm^{-1} を超えると内部短絡が起こりやすくなることが報告されている[1]。当日は、電流密度の影響を含め、電池性能の向上に資するイオン液体の添加効果を報告する。

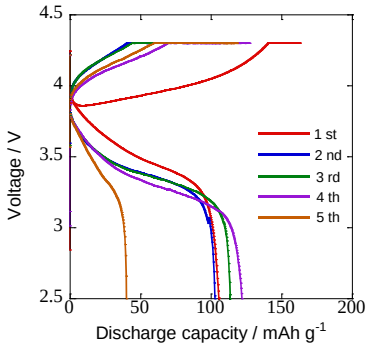


Fig. 2 Charge and discharge curves of cathode containing Li-TFSI/PP_{13}-TFSI/Al-LLZ/Li at 60 °C (a current density of 200 μA cm^{-2}).

[1] F Flatscher , M Philipp , S Ganschow , H. R.Wilkening , D Retttenwander , *Journal of Materials Chemistry A* , 2020, **8** , 15782-15788.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G20

高イオン伝導性高分子/ガラスセラミックス複相電解質の探索

〇金井　大和，平岡　紘次，大竹　祐衣，関　志朗（工学院大院工）

Fabrication of High Ionic Conductivity Polymer/Glass-Ceramic Composite Electrolytes

Yamato Kanai, Koji Hiraoka, Yui Otake, Shiro Seki (Kogakuin University)

１．目的

既存の Li イオン電池はエネルギー密度が高く、長寿命であるが、電解質に可燃性の有機溶媒を使用しており、発火や液漏れの恐れがある。近年、難燃性、難揮発性の固体電解質を用いた全固体電池が注目されている。無機固体電解質はイオン伝導度に優れるが、硬く脆いため電極/固体電解質の界面接合性が低い課題がある。一方、高分子固体電解質は柔軟性を有するため電極との接合性が高いがイオン伝導性が比較的低い。そこで、我々は双方の利点を活かした高分子/無機複相固体電解質を提案している。しかし、複相化によるイオン伝導度や電池特性の著しい向上は確認されていない。そこで、本研究では更なるイオン伝導度の向上を目的にポリエーテル系高分子と高イオン伝導性ガラスセラミックス電解質を複相化し、複相化による効果を熱物性、電気化学的測定により評価した。

２．実験

高分子固体電解質としてポリエーテル系高分子(EO:PO=8:2)に対し、$Li(CF_3SO_2)_2N$ を[Li]/[O]=0.1 の比となるように混合しアセトニトリルを用いて溶解させた。この際に無機固体電解質として NASICON 型 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2(LICGC)(オハラ製)を高分子固体電解質に対して 50～200 wt%の割合で混合し、複相化した。加えて、高分子固体電解質に側鎖の methoxy polyethylene glycol allyl ether(MA)を導入した複相固体電解質も同様に作製した。LICGC は 25℃で 10^{-3} Scm^{-1} 程度の比較的高いイオン伝導度を有する。光開始剤として 2, 2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone を加え、真空乾燥によりアセトニトリルを留去させた。調製した溶液は厚み 0.1 mm のテフロンシートを挟んだガラス板にキャストし、UV 照射により重合し複相固体電解質膜を得た。作製したサンプルは熱物性、電気化学的特性をそれぞれ示差走査熱量測定、AC インピーダンス測定を用い、バルク特性を測定した。さらに、[Li|複相固体電解質|Li]対称セルを作製し、60℃で 160 時間保持し、5 時間毎に AC インピーダンス測定を行うことで Li 金属との界面安定性の評価を行った。

Fig.1 複相固体電解質の外観(50wt%)

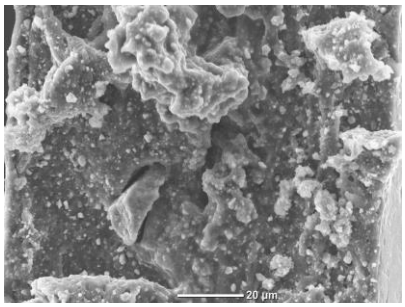


Fig.2 複相固体電解質断面の SEM 像(50wt%)

３．結果および考察

Fig.1 に作製したポリエーテル/LICGC 複相固体電解質の外観を示す。複相固体電解質は高い自立成形性及び機械的強度を有することが確認された。Fig.2 に複相固体電解質断面の SEM 像を示す。SEM 像より高分子相に LICGC 粒子の分散が確認されたが、局所的な粒子の凝集部分も観察された。Fig.3 に複相固体電解質/Li 金属の界面抵抗(R_{Li})の経時変化を示す。約 5 時間後以降の R_{Li} は一定の値を示したため作製した複相固体電解質は Li 金属と安定な界面を形成していることが示唆された。従って、Li 伝導性ガラスセラミックスを複相化させた固体電解質でも Li 金属と安定的な界面が形成されることが示された。一方で、R_{Li} はポリエーテル系高分子/$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 複相固体電解質より、約 50 Ωcm^2 高い値を示したため複相化する無機固体電解質種に依存する可能性がある [1]。当日は LICGC の組成割合を変化させた複相固体電解質の熱物性、電気化学的特性に加えて高分子主鎖に側鎖を導入した場合の各特性について報告を行う予定である。

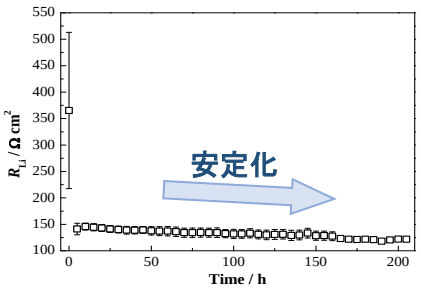


Fig.3 複相固体電解質/Li 金属の界面抵抗の時間依存性

1) M Kato, K Hiraoka, S Seki, *J. Electrochem. Soc*, **167**, 070559 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G21

TiO_2 負極と酸化物系電解質を用いた全固体リチウム電池の構築

○伊﨑真一郎[1,3]，薄井洋行[2,3]，道見康弘[2,3]，奈須滉[4]，作田敦[4]，林晃敏[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]，阪府大院工[4]）

Preparation of All-Solid-State Lithium Battery Using TiO_2 Anode and Oxide Electrolyte

Shin-ichiro IZAKI,[1,3] Hiroyuki USUI,[2,3] Yasuhiro DOMI,[2,3] Akira NASU,[4] Atsushi SAKUDA,[4] Akitoshi HAYASHI,[4] and Hiroki SAKAGUCHI[2,3]
(Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,[1] Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,[2] Center for Research on GSC, Tottori Univ.,[3] Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture Univ.[4])

1．目的

従来のリチウムイオン電池（LIB）は燃えやすい有機溶媒系電解質を用いているため発火や爆発などの危険性がある．もし，電解質を化学的な安定性が極めて高いイオン電導性酸化物に置き換えることができれば，電池の安全性が飛躍的に向上することになる．一方，当グループではこれまでに，液系 LIB の負極として $Li_4Ti_5O_{12}$ よりも高い理論容量を有し，かつ，低コストである TiO_2 に着目し独自の研究開発を行ってきた．TiO_2 に不純物元素ドープするとその電子伝導性が向上し Li^+拡散経路が広がることで，負極性能が大幅に向上することを最近見出してきている[1]．そこで本研究では，この TiO_2 負極と酸化物系固体電解質を用いた全固体 Li 電池の構築を試みた．

2．実験

酸化物系固体電解質はメカノケミカル法により調製した．まず，75：25 mol %の Li_2O：B_2O_3 に対して 380 rpm で 20 h 混合処理を行い Li_3BO_3 粉末を得た[2]．次に，33：33：33 mol %の割合の Li_3BO_3：Li_2SO_4：Li_2CO_3 に対して 380 rpm で 20 h 混合処理を行い Li_3BO_3–Li_2SO_4–Li_2CO_3 粉末を調製し[3]，これを固体電解質として使用した．負極活物質には水熱合成法により調製したルチル型 TiO_2（undoped TiO_2），Nb-doped TiO_2 および Ta-doped TiO_2 を用いた．Na と Ta のドープ量は 6 at.%とした．負極活物質：固体電解質：Acetylene black を 7：64：29 wt. %の割合で混合し複合電極を作製した．この試験極と固体電解質および Li–In 対極に対して室温で一軸加圧成形を行ってバルク型固体電池を構築し，363 K, 3.35 mA g^{-1} (0.01 *C*) で定電流充放電試験を行った．

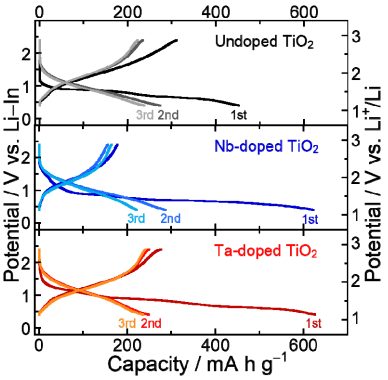


Fig. 1 Charge–discharge curves of TiO_2 electrodes in solid-state batteries at 363 K.

3．結果および考察

Fig. 1 は undoped TiO_2 および Nb もしくは Ta をドープした TiO_2 を負極活物質に用いて構築した酸化物系固体電池の初期 3 サイクルにおける充放電曲線の比較を示す．いずれの電極においても可逆的な Li^+挿入－脱離反応の進行を確認できた．ただし，2 サイクル以降は充放電電位の上昇が確認された．このことから TiO_2 はルチル型構造から α-$NaFeO_2$ 型の Li_xTiO_2 構造に相変化したものと推測される[4]．Fig. 2 はレート性能を評価した結果を示す．0.025 *C* 以上においてはいずれのイオンドープにおいてもレート性能が向上した．これは，ドーピングにより TiO_2 の電子伝導性が向上し，Li^+拡散経路が広がる効果が得られたためと考えられる．特に Ta イオンをドープした場合の方がより優れた性能を発揮することがわかった．

本研究の一部は JSPS 科研費および JST A-STEP 産学共同（育成型）JPMJTR20T2 の助成を受けて実施した．関係各位に感謝する．

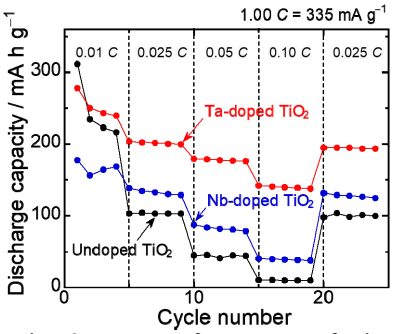


Fig. 2 Rate performances of TiO_2 electrodes in solid-state batteries at 363 K.

4．参考文献

1) H. Usui, Y. Domi, S. Ohnishi, S. Izaki, H. Sakaguchi *et al.*, *ACS Materials Lett.*, **3** (2021) 372.
2) K. Nagao, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, **424** (2019) 215.
3) K. Nagao, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **308** (2017) 68.
4) C. K. Christensen *et al.*, *Nanoscale*, **11** (2019)12347.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G22

固体電解質｜金属リチウム負極界面のインピーダンス解析と短絡発生機構の検討

○山田 博俊[1]，南 浩成[2]，泉 博章[2]（長崎大[1]，スズキ株式会社[2]）

Lithium Penetration Mechanism Studied by Impedance Analysis of Solid Electrolyte | Lithium Interfaces

Hirotoshi Yamada,[1] Hironari Minami,[1] and Hiroaki Izumi[2] (Nagasaki Univ.,[1] Suzuki Motor Corp.[2])

１．目的

二次電池の高エネルギー密度化において，高容量密度・低電極電位の金属リチウムは究極の負極材料である。これまでにも金属リチウムを可逆に溶解・析出させる試みが多数なされているが，液体電解質ではデンドライトが生成し，また固体電解質においても，固体電解質内部でのリチウムが成長し，短絡を引き起こす。本研究では，固体電解質の中でも優れた耐還元性を示すガーネット型固体電解質の耐短絡性向上を目標とし，リチウムと 2 族金属からなる合金電極との界面インピーダンスを精査し，耐短絡性に影響する因子を調べた。

２．実験

固体電解質として，ガーネット型 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ (LLZT)を用いた。通電焼結法により，相対密度 96%以上の緻密な焼結体を得た(1)。電極を作製する前に，焼結体を酸素中で 700°C でアニールを施し，そのまま大気に曝すことなくグローブボックス内に導入した(2)。本研究では，電極として Li-M(x)（M: Mg, Ca, Sr; x = 0 ~ 30 atom.%）を用いた。これらの合金をグローブボックス内で溶解し，LLZT ペレットの両面に融着した。

上記の両対称セル Li-M(x) | LLZT | Li-M(x)に対して，耐短絡性を直流分極により評価した。一定の電流密度で 30 分間印加し，極性を反転させて同じ電流値を 30 分間印加した。これを一つの電流密度に対して 5 サイクル繰り返し，段階的に電流密度を上げた。直流電流を印加している間にセルの電圧が急降下した点を，短絡が生じたと判断し，そのときの電流密度を臨界電流密度とした。直流分極試験の前後に，交流インピーダンス測定を行い，分極要因を調べた。

３．結果および考察

Li-Mg(10)合金を用いた両対称セルの，直流分極中のセル抵抗（セル電圧／電流密度の比）の変化を Fig. 1 に示す。電流密度が 0.8 mA cm^{-2} からセル抵抗は徐々に低下し，1.0 mA cm^{-2} で急降下し，短絡したことがわかる。その後抵抗は回復したことから，個々での短絡は固体電解質内で細いリチウムが一瞬つながり，すぐに断絶した”soft short”の状態である。さらに電流密度を上げると，1.2 mA cm^{-2} 以上では低抵抗の状態が続き，常時リチウムが貫通した”hard short”となった。

作製直後のセルの交流インピーダンスを測定すると，電解質抵抗，電荷移動抵抗の他に，1000 Hz 以下の低周波数領域に大きな分極が見られた。各合金電極に対する低周波数領域の分極を比較したところ（Fig. 2），この分極は，直流分極測定時に一定電流を印加している間の抵抗値の変化幅に一致した。種々のモデルに基づき検討した結果，この低周波数領域の挙動は，拡散分極であると考えられた。拡散分極が小さいほど，すなわち電極内のリチウム拡散が速いほど，短絡が生じにくいことがわかった。

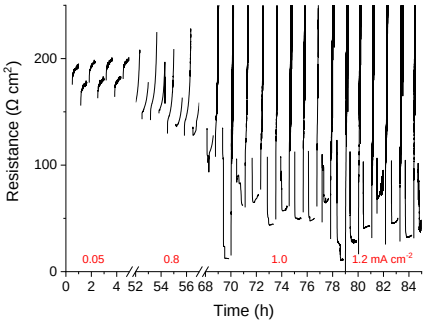


Fig. 1. Resistance during DC polarization for a LLZT pellet with Li-Mg(10) electrodes on both sides.

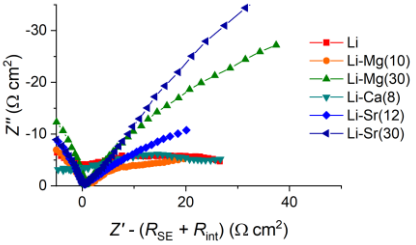


Fig. 2. AC impedance for low frequency region.

【参考文献】

(1) Yamada, H.; Ito, T.; Hongahally Basappa, R. *Electrochim. Acta* **2016**, *222*, 648–656.
(2) Yamada, H.; Ito, T.; Kammampata, S. P.; Thangadurai, V.; Kammampata, P.; Thangadurai, V. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 36119–36127.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション8（一般講演7）

座長:山田 博俊(長崎大学)

2021年9月8日(水) 16:15 〜 17:15 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1G23] ガーネット型リチウムイオン導電体 LLZ-Ga粒界への塩化リチウムの導入による短絡抑制効果の検討

○勝 涼太[1]、森 大輔[1]、赤谷 輝幸[1]、田港 聡[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

16:15 〜 16:30

[1G24] Cu集電体/LiPON界面における Liの核生成に及ぼす温度の影響

○本山 宗主[1]、廣田 正陽[1]、石垣 範和[1]、山本 貴之[1]、入山 恭寿[1] （1. 名古屋大学）

16:30 〜 16:45

[1G25] SiC上グラフェン/LiPON界面における Li^+挿入脱離反応

○山本 智士[1]、榊原 涼太郎[1]、石垣 範和[1]、本山 宗主[1]、乗松 航[1]、入山 恭寿[1] （1. 名古屋大学）

16:45 〜 17:00

[1G26] X線コンピューター断層撮影を用いた銀イオンガラス固体電解質におけるデンドライトの成長機構観察

○櫻井 祐輔[1]、作花 勇也[1]、神鳥 浩司[1]、折笠 有基[1] （1. 立命館大学）

17:00 〜 17:15

©公益社団法人 電気化学会

1G23

ガーネット型リチウムイオン導電体 LLZ-Ga 粒界への塩化リチウムの導入による短絡抑制効果の検討

○勝 涼太、森 大輔、赤谷 輝幸、田港 聡、今西 誠之（三重大学）

Short Circuit Suppression Effect by Introduction of Lithium Chloride into Grain Boundaries of Garnet-like Lithium Ionic conductor LLZ-Ga

Ryota Katsu, Daisuke Mori, Teruyuki Akatani, Sou Taminato, Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

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．そのため，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]. 一方, 負極に金属リチウムを使用した場合、充電時に金属リチウムがデンドライト状に析出していき、LLZ-Ga の粒界を通り抜けることで、電極間を貫通し短絡を引き起こすことが問題となっている [3]．そこで，本研究では LiCl を共焼成により LLZ-Ga の粒界へ導入することで，Li デンドライトによる短絡の抑制効果を検討した.また，粒界での LiCl の形態の観察と、金属リチウムに対する安定性の評価を行った．

２．実験

LLZ-Ga の合成は固相法で行った．所定のモル比の Li_2CO_3, Ga_2O_3, $La(OH)_3$, 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，1050 ºC で 12 h 本焼して LLZ-Ga 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 10wt. %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．LiCl の導入は放電プラズマ焼結法(SPS 法)を用いた共焼成により行った．本焼後の LLZ-Ga を乳鉢粉砕し，秤量した LiCl とヘキサン溶媒中で乳鉢混合した．得られた試料粉末を 800-950 ºC で焼成して目的物質を得た．得られた試料について，XRD 測定による相同定，SEM・EDX 観察による LiCl の形状・分布と焼結性の評価を行った．また，電気化学測定評価は，Li 対称セルを用いて行った．

３．結果および考察

Fig. 1.に 800-950 ºC で焼成した LLZ-Ga / LiCl (10wt.%) の XRD パターンを示す．試料は焼成温度 900 ºC 以下では LiCl が存在することが分かった．また，LLZ-Ga / LiCl の SEM・EDX 観察の結果，LiCl 導入量により，Cl の元素分布が変化していることが分かった．Fig. 2.に LiCl 導入量に対する LLZ-Ga / LiCl のインピーダンス測定結果を示す． LiCl 導入試料は，10wt.%までは導入前と比べ界面抵抗が減少することが分かった．以上の結果より，LiCl の導入量及び分布が界面抵抗に影響すると考えられる．Fig. 3.に Li 対称セルを用いて測定した LLZ-Ga / LiCl の連続充放電曲線を示す．LiCl の導入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になることが分かった．また，LLZ-Ga/LiCl の Li 対称セルの交流インピーダンス測定の結果，1 ヵ月の間，抵抗の増加は見られなかった．これらの結果より，LiCl を導入した LLZ-Ga は金属リチウムに対して安定であることが分かった．

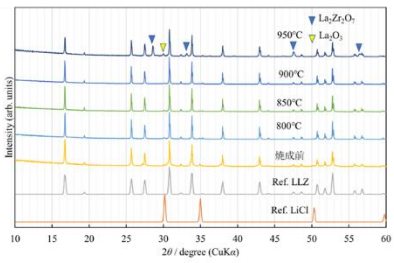


Fig. 1. XRD pattern for LLZ-Ga / LiCl (10wt. %).

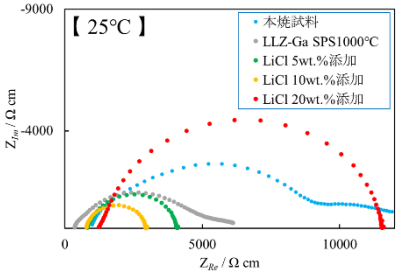


Fig. 2. Impedance plot for LLZ-Ga / LiCl (10wt. %).

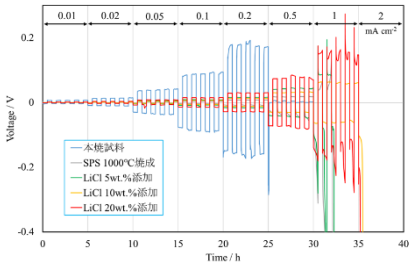


Fig. 3. Voltage-time profile of Li symmetrical cell with LLZ-Ga / LiCl

(1) R. Murugan et al., *Angrw. Chem. Int. Ed*, **46**, 7778 (2007). (2) Y. Matsuda et al., *Solid State Ionics*, **311**, 69 (2017).
(3) B. Xy et al., J. Power Sources, **354**, 69 (2017).

謝辞　本研究の一部は JSPS 科研費 19H05793 の助成を受けて行われました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G24

Cu 集電体/LiPON 界面における Li の核生成に及ぼす温度の影響

○本山宗主，廣田正陽，石垣範和，山本貴之，入山恭寿（名古屋大）

Temperature Effects on the Li Nucleation at Cu Current Collector/LiPON Interface

Munekazu Motoyama, Masaharu Hirota, Norikazu Ishigaki, Takayuki Yamamoto, and Yasutoshi Iriyama (Nagoya Univ.)

1．目的

初回充電時に負極集電体/固体電解質界面に Li を析出させ，Li 金属負極をその場形成する“Li フリー”全固体電池は，小型デバイスだけでなく，車載用電池としての実用化も検討され始めており [1]，固固界面における Li の核生成・成長過程の理解とその制御が，ますます重要視されている．しかし，固固界面における金属の核生成・成長過程に関する理論は，固液界面に比べ，まだ十分に整理されているとは言いがたい．

これまで我々は，金属集電膜/リン酸リチウムオキシナイトライドガラス電解質（LiPON）界面をモデル界面とし，固固界面における Li の核生成理論の構築に取り組んできた [2]．本研究では，Cu/LiPON 界面における Li の核生成数密度と核生成過電圧に及ぼす温度の影響を調べ，界面近傍で起こる Li^+の過飽和度の上昇と LiPON の還元分解との関係について考察した．

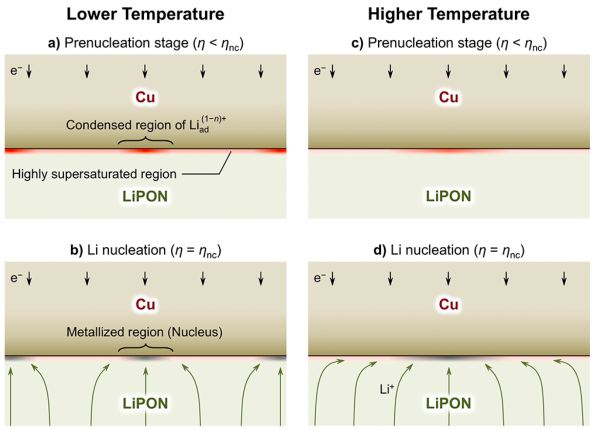


Fig. 1. Cu/LiPON interfacial regions (a, c) in the prenucleation stage and (b, d) at the moment of Li nucleation at lower and higher temperatures. The area for Li metallization extends in the interfacial directions as the temperature increases [3].

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 セルを用い，所定の温度（25〜100 °C）で Cu/LiPON 界面に Li を析出させた．また，交流インピーダンス法を用いて固体電解質の抵抗および電荷移動抵抗を測定した．これらの測定は Ar を充填したグローブボックス内（露点 ＜−80 °C）で行った．

3．結果および考察

25〜100 °C の温度範囲で，Cu 集電膜/LiPON 界面に Li を 50〜1000 μA cm^{-2} の電流密度で析出させた．Li の核生成過電圧の大きさは，温度が高くなるにつれて減少した．また，Li の析出後，Cu 集電膜表面を走査型電子顕微鏡観察したところ，温度が高くなるにつれ，Li の析出数密度が減少することが明らかとなった．析出開始直後から，Cu の電極電位は負の方向へ変化し始める．LiPON の電位窓の下限は，Li^+/Li の酸化還元電位よりも貴であると報告されているため，Li の析出が始まる前に LiPON の還元分解が優先的に起こり始めるものと推察される．Cu との界面近傍で LiPON が部分的に還元分解し，分子構造が変化することで，局所的な Li^+濃度の上昇（過飽和度の上昇）を招き，Li の核生成を誘発したものと考えられる（Fig. 1）．また，温度が上昇すると，Li^+の界面方向に沿った移動が促進され，Li 核への流束が増加し，核数密度が減少したと考えられる．当日は測定結果を示しながら，Cu/LiPON 界面方向の Li^+の拡散長の温度依存性についても議論する．

謝辞：本研究は，20H05288，19H05813 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) https://www.quantumscape.com
2) M. Motoyama, M. Ejiri, and Y. Iriyama, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A7067 (2015).
3) M. Motoyama, M. Hirota, T. Yamamoto, and Y. Iriyama, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **12,** 38045 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G25

SiC 上グラフェン/LiPON 界面における Li^+挿入脱離反応

○山本智士，榊原涼太郎，石垣範和，本山宗主，乗松航，入山恭寿（名古屋大学）

Li^+ Insertion/Extraction Reactions at LiPON/Graphene Interface on SiC

Satoshi Yamamoto, Ryotaro Sakakibara, Norikazu Ishigaki, Munekazu Motoyama, Wataru Norimatsu, and Yasutoshi Iriyama (Nagoya Univ.)

1. 目的

黒鉛への Li^+挿入脱離反応はステージ構造が多段階に変化して進行することが知られている．先行研究では，黒鉛のモデル電極として多層グラフェン（Multi-layered graphene : MGr　~150 層）を用い，有機電解液系及びガラス電解質（LiPON）を用いた全固体電池系で MGr への Li^+挿入脱離反応を調べた [1]．その結果，有機電解液系では SEI 形成の影響でステージ構造の変化に起因する酸化還元電流が認められなかったが，全固体電池系では明確にその反応電流が観測され，高速な Li^+挿入脱離反応が起こることも見出した．

Gr 層数が減少すると MGr とは異なる Li^+挿入脱離反応が生じることが有機電解液系を用いて報告されている [2]．しかし明確な反応電流が観測されておらず，Li^+挿入脱離に影響を及ぼす Gr 層の方位も制御できていなかった．そこで本研究では層数と方位を制御して SiC 単結晶上に Gr 層を作製する手法に着目し，Buffer 層の上に 1 層の Gr 層（SGr）を備えた試料を作製して全固体セルを構築し，SGr への Li^+挿入脱離反応を調べた．

2．実験

5 mm 角の 4H-SiC 単結晶(0001)基板（CREE 社）を大気圧 Ar 雰囲気または真空（10^{-5}～10^{-4} Pa）下において 1500-1700 °C で加熱し，SiC 表面に SGr 層を形成した（Fig. 1）．AFM，Raman 分光法を用いて作製した SGr 層の表面形状・構造を調べた．また，SGr 上に 3-10 μm 厚みの LiPON 薄膜を作製し，その上に Li 薄膜を蒸着して全固体セル（Li/LiPON/SGr/SiC）を構築した．サイクリックボルタンメトリー（CV）および交流インピーダンス（EIS）測定を用いて，全固体セルの電気化学測定を行った．測定は，Ar 雰囲気で満たしたグローブボックス（露点 < −80 °C）において，25 °C で行った．

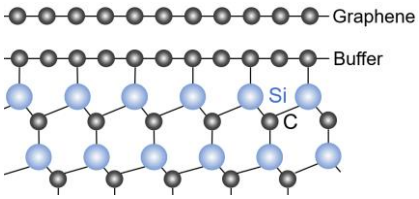


Fig. 1.　SiC 上グラフェンの模式図 [3].

3．結果および考察

Ar 雰囲気で 1500 °C で作製した SGr 層の Raman 分光測定から，Gr 層とバッファ層に由来するピークが認められ，2D バンドのピークの半値幅から SGr 層の形成を確認した．Fig. 2 に上記試料の AFM 像を示す．形状像（Fig. 2(a)）において周囲よりも低い領域が，位相像（Fig. 2(b)）のコントラストが明るい領域に対応することから，位相像のコントラストが明るい領域が SGr，暗い領域がバッファ層であることがわかった．Fig. 3 に全固体セルの CV 曲線を示す．0.06 V を中心とした酸化還元波が観測された．この電位は黒鉛の Stage I/II の電位（0.085 V）よりも低い．MGr で観測されるようなステージ構造は形成せず，SGr 層とバッファ層間，もしくはバッファ層と SiC 間で Li^+挿入脱離反応が生じていると考えられる．

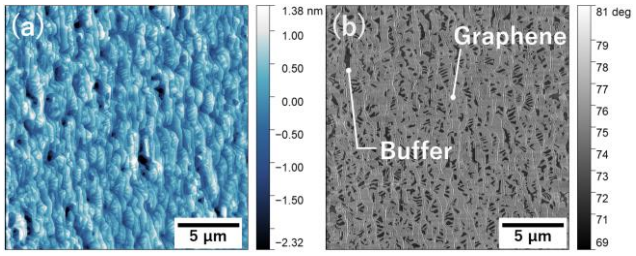


Fig. 2.　Gr 表面の AFM 像．(a) 形状像，(b) 位相像

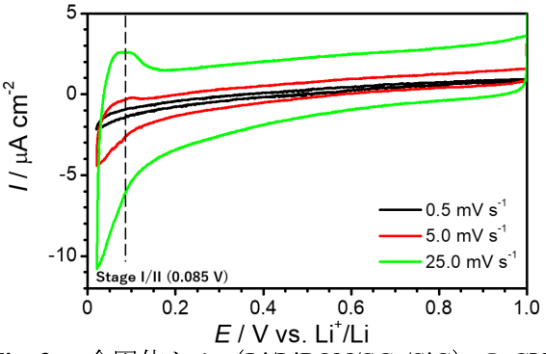


Fig. 3.　全固体セル（Li/LiPON/SGr/SiC）の CV.

謝辞：本研究は，20H05287，20H05288，19H05813 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 *et al., ACS Appl. Energy Mater.,* submitted.　2) J. Hui *et al.*, *ACS Nano,* **10,** 4248 (2016).　3) W. Norimatsu and M. Kusunoki, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **16,** 3501 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G26

X 線コンピューター断層撮影を用いた銀イオンガラス固体電解質における デンドライトの成長機構観察

〇櫻井祐輔，作花勇也，神鳥浩司，折笠有基（立命大）

Direct Observation of Dendrite Formation in Silver Ion Glass Electrolyte Using X-Ray Computed Tomography

Yusuke Sakurai, Yuya Sakka, Koji Kandori, Yuki Orikasa (Ritsumeikan Univ.)

１．目的

次世代電池として負極にリチウム金属を用いた全固体リチウム二次電池が期待されている。しかし、デンドライト析出を機械的に抑制することは容易ではなく、金属負極の電析挙動を解析する必要がある。先行研究では、結晶性固体電解質 Li_2S-P_2S_5 において、デンドライトは電解質の粒界に沿って成長することが確認されている。[1] しかし、粒界を持たない非晶質固体電解質や単結晶電解質でのデンドライト観察は我々が知る限り無い。固体電解質中の電析挙動を解析する際、非破壊的に挙動を可視化できる X 線 CT が有用である。しかしながら、軽元素のリチウムは電解質中の空隙を区別して観察することは困難である。そこで本研究では、銀イオン伝導体を用いてガラス電解質内における銀デンドライトの成長機構を観察することを目的とした。

２．実験

大気中において AgI、Ag_2O、P_2O_5 をそれぞれ物質量比 1:1:1 で混合し、電気炉を用いて 520℃で 2 時間焼成した。 焼成後、室温下において AgI-Ag_2O-P_2O_5 ガラス融液を ϕ 0.24 mm 石英ガラス管内で急冷し、厚みを約 1 mm に成形したものを電解質とした。また、Ag 粉末と電解質粉末を質量比 3:1 で混合した粉末を電極として用いた。そして、両電極に ϕ 0.20 mm の Ti 線を接続することで Ag| AgI-Ag_2O-P_2O_5 |Ag 測定セルを作製した。この測定セルに対して定電流測定を行う前後で X 線 CT 測定を行った。CT 測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL20XU で行い、20 keV の X 線を使用した。そして、測定により撮影された CT 画像を用いてデンドライトの成長を観察した。

３．結果および考察

Fig. 1 に定電流測定前後における電極付近の測定セルを撮影した CT 画像を示した。黒色部分は空隙や亀裂、灰色部分は電解質、白色部分は銀を表している。Fig. 1 より、主に電解質に既存する空隙や亀裂に銀が析出する様子が観察された。また、銀が析出することにより既存の空隙や亀裂が拡大した様子も確認した。Fig.2. は、得られた CT 画像をもとに構築したデンドライトの 3D 画像を表す。黒色部分は銀、灰色部分は電解質と電極を表している。Fig. 2.より、一方の電極から他方の電極に向かって銀デンドライトが伸びている様子が観察された。以上から、ガラス電解質においてデンドライトは電解質に存在する空隙や亀裂を起点に析出し、空隙や亀裂を拡大させながら成長することが確認された。

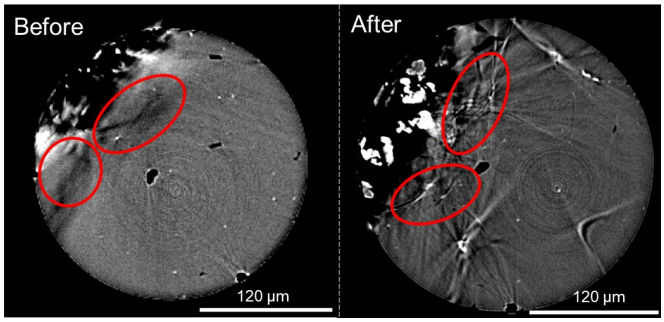


Fig. 1. 定電流測定前後における測定セルの電極付近の CT 画像

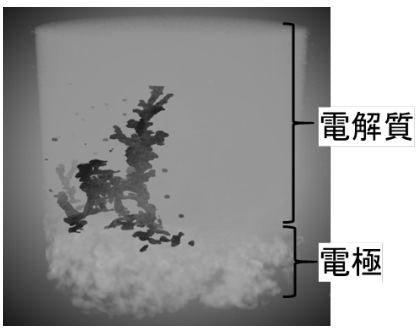


Fig. 2. デンドライトの 3D 画像

(1) R. Sudo, et al. *Solid State Ionics*, **262**, 151-154 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | 基調講演

基調講演

2021年9月8日(水) 17:30 〜 18:15 G会場(S6-2) (E201)

Zoomはこちら

[1G27] リチウムを取り巻く環境と当社の役割

○片山 昌治[1] （1. 豊田通商株式会社）

17:30 〜　18:15

©公益社団法人 電気化学会

17:30 〜 18:15 (2021年9月8日(水) 17:30 〜 18:15 G会場(S6-2))

[1G27] リチウムを取り巻く環境と当社の役割

○片山 昌治[1] （1. 豊田通商株式会社）

©公益社団法人 電気化学会

S6-2会場 | 懇親会

懇親会

2021年9月8日(水) 18:30 〜 20:00 G会場(S6-2) (E201)

Zoomはこちら

[SG1] 懇親会

18:30 〜　20:00

©公益社団法人 電気化学会

18:30 〜 20:00 (2021年9月8日(水) 18:30 〜 20:00 G会場(S6-2))

[SG1] 懇親会

©公益社団法人 電気化学会

S6-2会場 | S 6．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8）

座長:藤井 健太(山口大学)

2021年9月9日(木) 08:30 〜 09:30 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[2G01] 機能性電解液：分枝鎖状エステルを添加剤に用いた高安全性電解液の設計
Functional Electrolytes: High-safety Electrolyte Design using Branched Chain-ester as an Additive

○田添 大地[1]、トドロフ ヤンコ[2]、安部 浩司[1,2] （1. 山口大学大学院、2. 大学研究推進機構）

08:30 〜 08:45

[2G02] スルホラン系溶媒和 $LiBF_4$溶融塩中の Li^+ 溶存構造とイオン伝導機構

○弓削 眞子[1]、荒井 奈々[1]、佐久間 有紀[1]、都築 誠二[2]、上野 和英[2]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[2]、渡辺 日香里[3]、韓 智海[1]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学、2. 横浜国立大学、3. 東京理科大学）

08:45 〜 09:00

©公益社団法人 電気化学会

2G01

機能性電解液：分枝鎖状エステルを添加剤に用いた高安全性電解液の設計

○田添 大地[1]，トドロフ ヤンコ マリノフ[2]，安部 浩司[1,2]（山口大[1]，大学研究推進機構[2]）

Functional Electrolytes: High-safety Electrolyte Design using Branched Chain-ester as an Additive

Daichi Tazoe,[1] Yanko Marinov Todorov,[2] and Koji Abe[1,2]
(Yamaguchi Univ.,[1]. Yamaguchi Univ Organization for Research Initiatives [2])

１．目的

現在実用化している車載用リチウムイオン二次電池の電解液には、高誘電率・高引火点の Ethylene carbonate (EC) と低引火点・低粘度の Ethyl methyl carbonate (EMC) や Dimethyl carbonate (DMC) を混合した非水溶媒が用いられているが、引火点が室温付近と低いため、安全性の懸念がある(1)。一方、主溶媒を EC や Propylene carbonate (PC) のみにすれば引火点は 100℃以上に出来るものの、電解液がポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)の疎水性セパレータに浸透しないことが分かっている。

当研究室では、電解液に「添加剤」を少量加えることで、新たな機能を付与して電池性能を向上させる「機能性電解液」について研究を行ってきた。その 1 つとして、セパレータへの浸透性を向上させる添加剤の研究では、$(CH_3)_3C$-COO-n-C_6H_{13}(ピバリン酸 n-ヘキシル)のような分枝エステルが電池性能を低下させることなく、粘度も低く、添加量も少量で、非水溶媒の引火点を 101℃に出来ることを見出した。しかしながら、更に炭素数を増やした$(CH_3)_3C$-COO-n-C_8H_{17} では電解液と 2 層分離してしまう問題があった(2)。

そこで本研究では、ピバリン酸 n-オクチルでも 2 層分離させないことを目標に主溶媒の EC/PC 比率を変えて検討を行った。また、ピバリン酸エステル $(CH_3)_3C$-COO-R の R の部分も分枝させることにより、引火点・粘度・浸透性に与える影響について調べた。

２．実験

実験では、疎水性のポリオレフィンセパレータとして、厚みが 20 ミクロンの PP/PE/PP 乾式 3 層セパレータを用いた。引火点はペンスキーマルテンス法、粘度は回転式により、ピバリン酸エステル単独の値を測定した。浸透性は、ピバリン酸エステルを加えた電解液をセパレータに滴下し、15 秒で浸透した時を最少添加量とした。電池評価は 2032 コインセルを用い、正極及び負極は $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (NCM523)/Graphite、電解液には[1M $LiPF_6$ EC/PC=1/2(v/v)] +Xvol% $(CH_3)_3C$-COO-R + 1wt% VC (Vinylene carbonate) +1wt%PMS (Propynyl methane sulufonate) を用いた(3)。

Table.1 各エステルの引火点と粘度及び 1M $LiPF_6$ EC/PC=1/2(v/v)における浸透性

R	R の炭素数	引火点 (℃)	粘度 (cP)	最少添加量 (vol%)
-n-C_6H_{13}	6	77	1.68	4.0
-n-C_8H_{17}	8	103	2.52	3.0
-$CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$	8	94	2.16	3.5

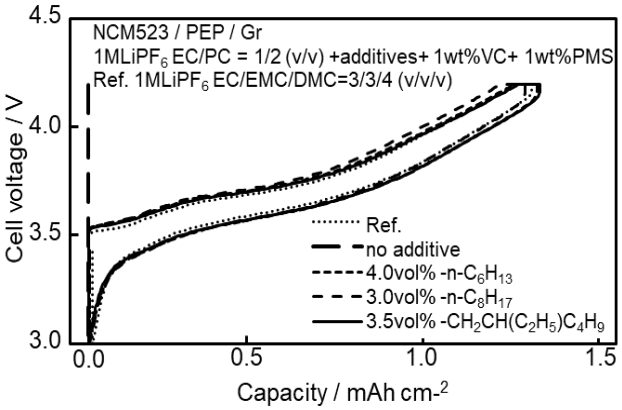


Fig.1 各コインセルの 3 サイクル時充放電曲線

３．結果および考察

Table. 1 に各ピバリン酸エステルの引火点・粘度及びセパレータへの浸透性を示す。これにより、EC/PC 比率を 1/1(v/v)→1/2(v/v)にすることによりピバリン酸 n-オクチルも 2 層分離しなくなることが分かった。また、R の炭素数は 8 のまま、-$CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$(2-エチルヘキシル)のように分枝させると、引火点は僅かに下がるものの、浸透性はほぼ変わらず粘度を下げることができた。Fig.1 の NCM523/Graphite セルの 3 サイクル目の充放電曲線の結果から、ピバリン酸エステルを添加しないと電池容量が全く出なかったのに対し、ピバリン酸エステルを用いると電池容量は Ref.並みにできることが分かった。

(1) S. Hess, M. Mehrens, M. Wachtler, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A3084-A3097 (2015)
(2) D. Tazoe, Y. Todorov, K. Abe, *第 58 回化学関連支部合同九州大会*, EC-4-011 (2021)
(3) K. Abe, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A810 (2007)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G02

スルホラン系溶媒和 $LiBF_4$ 溶融塩中の Li^+ 溶存構造とイオン伝導機構

○弓削眞子[1]，荒井奈々[1]，佐久間有紀[1]，都築誠二[2]，上野和英[2]，渡邉正義[2]，獨古　薫[2]，渡辺日香里[3]，韓智海[1]，梅林泰宏[1]（新潟大[1]，横浜国大[2]，東京理科大[3]）

Li+ dissolved structure and ionic conduction mechanism in sulfolane solvated $LiBF_4$ molten salt
Mako Yuge,[1] Nana Arai,[1] Yuki Sakuma,[1] Seiji Tsuzuki,[2] Kazuhide Ueno,[2] Masayoshi Watanabe,[2] Kaoru Dokko,[2] Hikari Watanabe,[3] Jihae Han[1] and Yasuhiro Umebayashi[1]
(Niigata Univ.,[1] Yokohama National Univ.,[2] Tokyo Univ. of Sci.[3])

１．目的

スルホラン(SL：テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド)と種々のリチウム塩からなる溶媒和溶融塩は室温で液体であり、獨古らは、SL 系溶媒和溶融塩を用いる正極不溶型 Li-S 電池を報告している。さらに、非常に高濃度 Li 塩溶液である溶媒和溶融塩で Li^+ が最も速く拡散することを見出し、特異的な Li^+ 伝導機構を提案している[1]。高イオン伝導性電解液は、容量密度増加によるエネルギー密度向上に資するため、次世代蓄電池の電解液としての応用が期待されている。一方、特異的 Li^+ 伝導機構の解明には、溶液中の Li^+ 溶媒和やイオン対などの局所構造を明らかにすることが有用である。本研究では、SL 系 $LiBF_4$ 溶媒和溶融塩中の特異的 Li^+ 伝導機構を明らかにすることを目的として、Raman 分光および誘電緩和分光(DRS) により Li^+ 溶媒和構造と双極子再配向ダイナミクスに関して研究した。

２．実験と理論計算

Raman スペクトル測定は Coherent Inova 70C Ar^+ レーザー(514.5 nm)と JASCO RMP-510 を用いて行った。誘電緩和法では Agilent PNA-L N5234A ネットワークアナライザと Agilent 85070E-050 プローブおよび Rohde & Schwarz ZNC3 ネットワークアナライザと Agilent 85070W-020 プローブを用いた。DFT 計算は、Gaussian16 で B3LYP/cc-PVDZ の理論レベルで行った。

３．結果および考察

$LiBF_4$: SL = 1 : *x* (*x* = 20~105)の希薄溶液の Raman スペクトルでは、SL 由来の Raman バンドから溶液中の SL が遊離 SL および Li^+ に溶媒和した SL の 2 状態であること、また、BF_4^- の全対称伸縮振動の Raman バンドが単一の *pseudo-Voigt* 関数で再現できることから、この濃度領域では Li^+ が BF_4^- と接触イオン対 (CIP) を生じないことが示唆された。さらに、濃厚溶液の Raman スペクトルの相補的最小自乗解析により、SL および BF_4^-各化学種の Raman 散乱因子および生成分布が得られ、CIP および会合体 (AGG) の生成が明らかになった。

DRS 法では、複素誘電率 $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$ (ε'：誘電率、ε''：誘電損失)の周波数依存性を測定し、双極子応答が緩和として観測される。Fig.1 に $LiBF_4$: SL = 1 : *x* (*x* = 2~10) の ε* を示す。塩濃度が増すと 1.7 GHz 付近の遊離 SL の緩和強度が減少した。一方、低周波数側の緩和の強度が増加し、さらに新たな緩和としてε''にピークが現れた。これは溶媒共有イオン対(SIP)、または、CIP と考えられる。また、この遅い緩和の緩和時間とイオン導電率および粘性率の逆数には相関があり、イオン対双極子による緩和がイオン伝導性や粘性を支配するダイナミクスであることが示唆された。

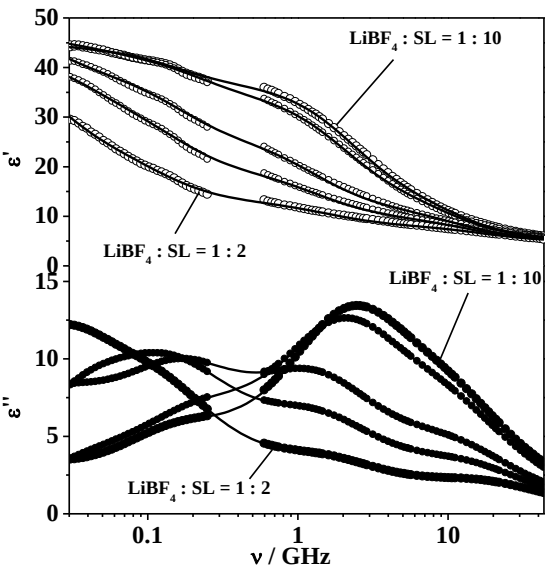


Fig.1 Dielectric relaxation spectra for $LiBF_4$ in SL ($LiBF_4$: SL = 1 : *x* ; *x* = 2~10). Black circles and solid lines represent experimental and calculated data, respectively.

４．参考文献

(1) K. Dokko, et al., *J. Phys. Chem. B.*, **122**, 10736−10745 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション10（一般講演9）

座長:上野 和英(横浜国立大学)

2021年9月9日(木) 09:30 ～ 10:30 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[2G06] エチレンカーボネート/$LiN(SO_2F)_2$超濃厚電解液の特異的物性

○古居 玲大[1]、宮内 響[1]、高橋 圭太朗[1]、早水 紀久子[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）

09:45 ～ 10:00

[2G07] Hybrid organic-aqueous electrolyte to enhance the electrochemical properties for dual-ion battery

○楊 登堯[1]、Li Huan[1]、Song Juntae[1]、Watanabe Motonari[1]、Takagaki Atsushi[1]、Ishihara Tatsumi[1] （1. 九州大学）

10:00 ～ 10:15

[2G08] 濃厚水系 Naイオン電解液へのエチレングリコール添加効果

○牛島 洸太郎[1]、坂本 遼[1]、中本 康介[1]、伊藤 正人[1]、岡田 重人[1] （1. 九州大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2G06

エチレンカーボネート/$LiN(SO_2F)_2$ 超濃厚電解液の特異的物性

○古居玲大 宮内響，高橋圭太朗，早水紀久子，関志朗（工学院大学）

EC/LiFSA Specific Properties of High Concentrated Electrolyte

Reita Furui, Hibiki Miyauchi, Keitaro Takahashi, Kikuko Hayamizu, and Shiro Seki (Kogakuin Univ.)

１．目的

低炭素社会の実現に向けて再生可能エネルギーの有効利用が求められており、その蓄電デバイスであるリチウムイオン電池のさらなる高性能化が期待されている。高性能化に向けた新しい技術の一つとして、電解液の Li 塩を超高濃度にした濃厚電解液が注目されている。濃厚電解液では熱安定性や電気化学的安定性が大幅に向上することが報告されている。現在、一般的に使用されている電解液は 1 mol / L 程度の体積モル濃度の Li 塩を含む場合が多い。一方、本研究で検討する濃厚電解液は約 7 mol / L の体積モル濃度であり、溶媒と Li 塩の物質量比が 0.8:1.0 である溶媒分子のほうが少ない電解液である。本研究では溶媒に EC、電解質塩に LiFSA を用いて様々な濃度の電解液を調製し、物性評価と構造同定を並行して行った。本報告では特異的に塩組成の高い電解液に注目し、その電気化学的性質を広く議論する。

２．実験

Ar 不活性雰囲気下のグローブボックス内で電解液として EC と $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSA)を様々な割合で攪拌混合し、電解液 LiFSA+*x*EC を調製した。例えば LiFSA 1 mol に対し EC 2 mol の場合、LiFSA+2EC となり *x*=2 と示す。スタビンガー型粘度密度測定器を用いて、各温度における粘度を測定した。加えて、AC インピーダンス測定を行い、算出したイオン伝導度と粘性の相関を評価した。また、パルス磁場勾配 NMR を用いて核種毎の自己拡散係数を測定し Li 輸率を算出した。

３．結果および考察

図 1 に 30℃におけるワルデンプロットを示す。縦軸 Λ はモルイオン伝導度を示す。横軸には粘度の逆数を取り、電解液の粘度は Li 塩濃度に伴い上昇し、本図の場合には左に行くほど Li 塩濃度は高くなる。電解液が高濃度化するにつれて理想線に漸近し、超高濃度域(LiFSA+0.8EC：6.9 mol / L)では理想線を上回るモルイオン伝導度が確認された。高濃度域と低濃度域でのワルデンプロットが異なる挙動を示すことから高濃度域ではイオン伝導機構が変化していることが考えられる。

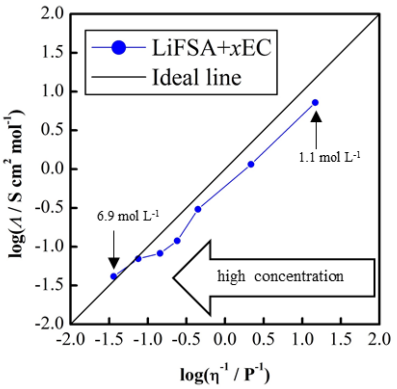


図 1. 30℃における LiFSA+*x*EC のワルデンプロット.

図 2 にパルス磁場勾配 NMR を用いて測定した核種毎の自己拡散係数により算出した Li 輸率の濃度依存性を示す。Li 輸率は以下の式で求めた。

$$D_{Li}/(D_{Li}+D_{FSA})$$

4.5(*x*=2), 6.9(*x*=0.8) mol / L の電解液での Li 輸率は 0.5 を上回った。Li 輸率が 0.5 を上回るということは Li カチオンの自己拡散係数が FSA アニオンの自己拡散係数よりも大きいことを示す。Stokes-Einstein の式からは、自己拡散係数は拡散する球体の温度・粘度・ストークス半径に依存する。従って同じ電解液内の自己拡散係数は粒子の球体のストークス半径にのみ依存する。Li のポーリングイオン半径は FSA のファンデルワールス半径より小さいため、高濃度電解液中では Li イオンが単独で動く Li イオンホッピングのようなイオン伝導が行われることが示唆される。

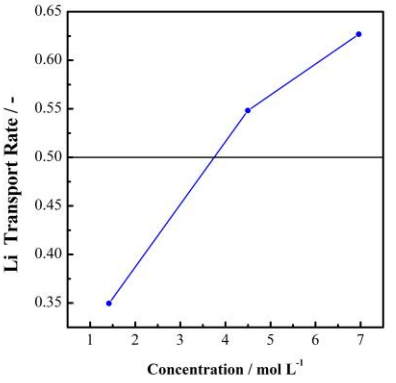


図 2. LiFSA+*x*EC の Li 輸率の濃度依存性.

(1) K. Yoshida *et.al.*, *J. Am, Chem. Soc.*,**2011**, 133, 13121.
(2) K. Hayamizu, *J.Chem. Eng. Data.*, **2012**, 57, 2012.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G07

Hybrid organic-aqueous electrolyte to enhance the electrochemical properties for dual-ion battery

○Yang Dengyao[1], Li Huan[1], Song Jun Tae[1], 渡邊 源規[1], 高垣 敦[1], 石原 達己[1], (九州大学[1])

Hybrid organic-aqueous electrolyte to enhance the electrochemical properties for dual-ion battery
Dengyao Yang,[1] Huan Li,[1] Jun Tae Song,[1] Motonori Watanabe,[1] Atsushi Takagaki,[1]
and Tatami Ishihara[2] (Kyushu Univ., I[2]CNER[1])

1. 目的

Since the energy density of dual-ion battery (DIB) is determined by the concentration of supporting salt in electrolytes, aqueous electrolyte with extremely high concentration of solved salts, which is called "water-in-salt (WIS)" electrolytes, is highly interesting. However, although WIS electrolyte shows an expanded electrochemical stability window, the operation voltage is limited and low coulomb efficiency by electrolyte decomposition are drawbacks as rechargeable battery. Recently, aqueous-organic mixture so-called hybrid electrolyte is attracting much interest in electrolyte of aqueous battery. In hybrid electrolyte, organic molecules interacted with water and Li ion, electrochemical stability window was further expanded. Therefore, this study focuses on effects of different organics as co-solvent to hybrid with water. Tetraglyme (G4), Diethyl carbonate (DEC) and Ethylene Glycol (EG) were chosen as representative organic chemicals used in this study.

2. 実験

Pure water electrolyte was prepared by 0.033 mol LiFSI and 0.004 mol LiTFSI dissolved in 1g water, labeled as **H_2O**. G4-water hybrid electrolyte prepared by 0.033 mol LiFSI and 0.004 mol LiTFSI dissolved in 1g mixture of G4 and water with a 1:4 mass ratio, labeled as **G4**. DEC-water hybrid electrolyte preparation was mixed 10 m 9LiFSI/1LiTFSI in DEC and 37 m 9LiFSI/1LiTFSI in H_2O, labeled as **DEC**. EG-water hybrid electrolyte prepared by 0.015m LiTFSI dissolved in EG and water mixed with 1:1 mass ratio labeled as **EG**. Liner sweep voltammetry (LSV) was measured using Pt as working and counter electrodes. Cyclic voltammetry also measured with KS6 for working electrode and Pt mesh for counter electrode. Reference electrode was always Ag/AgCl electrode. DIB was fabricated with KS6 cathode and active carbon anode.

3. 結果および考察

Fig.1 shows the LSV curves of prepared organic-water hybrid electrolytes. As shown in **Fig.1**, pure water electrolyte presented an electrochemical stability window (ESW) of around 3.0V. With G4, DEC and EG mixed, the electrochemical stability window is wider as DEC > EG > G4 ≈ H_2O. Among them, addition of G4 to electrolyte was almost no change on ESW. However, in case of DEC, oxidation potential almost similar with that of aqueous electrolyte. On the other hand, the reduction potential shifted to around 2.5V. In case of EG added, reduction potential was lower than pure water, and oxidation potential was decreased to around -1.2V suggesting that H_2 generation was apparently suppressed. LSV results demonstrate organic-water hybrid solvent could effectively suppressed water decomposition. For further studies, cyclic voltammetry was measured to observe actual anion intercalation into carbon in battery, as show in **Fig.2**. According to the results, an intense peak could observe on EG's CV curve around 1.7V that was attributed to electrolyte decomposition. Therefore, EG electrolyte was easy to decompose on KS6 cathode. DEC electrolyte has higher OER potential compared with EG electrolyte, so the decomposition peak was significantly suppressed in CV scanning. This suggest that DEC electrolyte presented better resistance on KS6 electrode. Application of these electrolytes to dual-ion batteries that were fabricated with KS6 cathode and AC anode. We found that dual-ion battery used DEC shows reasonable discharge capacity as well as cycle stability. Therefore, DEC-water hybrid electrolyte is stable for aqueous dual-ion battery.

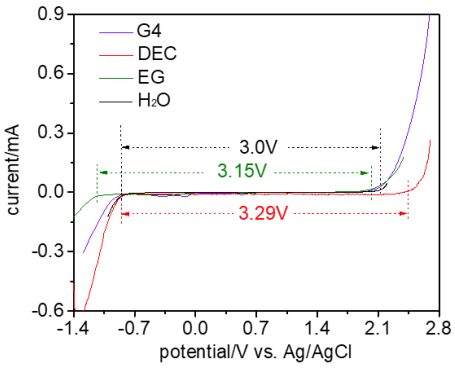


Fig.1 LSV profiles of prepared electrolytes

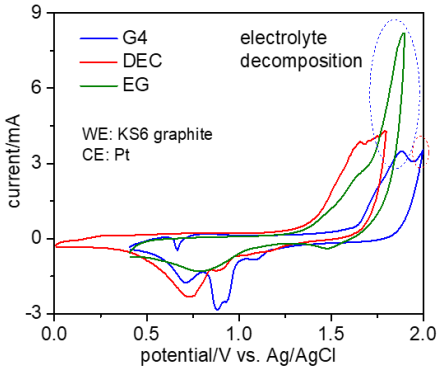


Fig.2 CV curves of KS6 cathode in prepared hybrid electrolytes

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G08

濃厚水系 Na イオン電解液へのエチレングリコール添加効果

〇牛島洸太郎、坂本遼、中本康介、伊藤正人、岡田重人（九州大学）

An Additive Effect of Ethylene Glycol on Highly Concentrated Aqueous Na-ion Electrolyte
Kotaro Ushijima, Ryo Sakamoto, Kosuke Nakamoto, Masato Ito, and Shigeto Okada (Kyushu Univ.)

１．目的

水系 Na イオン電池は現行 Li イオン電池に比べ安全かつ安価で、高出力作動できるという利点を持つ一方、水の熱力学的な電位窓が 1.23 V と狭いため、高電圧な電池設計が困難だと考えられていた。これに対し我々は $NaClO_4$ を高濃度に溶解させた電解液の電位窓が低濃度なものに比べて有意に拡大することを見出だし [1]、水分子の殆どが Na^+に配位している溶液構造がその鍵であることを報告した [2]。そこで電解液中の Na イオンをさらに高濃度にすることができれば、水和に関与せず電気分解されやすい水分子（フリーな水分子）が減少して電位窓がさらに拡大すると考え、尿素を添加したところ $NaClO_4$ の溶解度が 17 m から 25 m まで向上することを見出した [3]。しかし、この $NaClO_4$−尿素−水からなる電解液は高い Na イオン濃度の割には電位窓が拡大せず、正極の高電位作動に問題を残した。その理由として水の酸化分解で生じた H^+による正極付近の pH の低下が、それに並行して進行する尿素の加水分解によって抑制されることが考えられた。そこで本研究では尿素に代わる添加剤として、尿素と同様に水と混和するものの加水分解の心配がないエチレングリコール (EG) に注目し、$NaClO_4$−EG−水からなる電解液を用いた高電圧水系 Na イオン電池の構築を試みた。

２．実験

種々の濃度の EG 水溶液への $NaClO_4$ の溶解度を調べ、溶解度の増大量が最大となる最適な EG の添加量を決定した。また、電極活物質である $Na_2Mn[Fe(CN)_6]$ (NMHCF) 正極と $KMn[Cr(CN)_6]$ (KMHCC) 負極はそれぞれ共沈法により合成し、導電助剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリテトラフルオロエチレンと混合し、ペレット状に成型後、集電体の Ti メッシュに挟みそれぞれ正負極とした。2 極式ビーカーセルを用いて、NMHCF//KMHCC フルセルの充放電試験を行った。

３．結果および考察

種々の濃度の EG 水溶液に対し $NaClO_4$ を溶解させた結果、27 m $NaClO_4$ + 20 m EG aq.の組成で最も $NaClO_4$ の溶解度増大効果が見られた。17 m $NaClO_4$ aq.と 27 m $NaClO_4$ + 20 m EG aq.を電解液に用いた NMHCF//KMHCC フルセルのサイクル特性を Fig. 1 に示す。17 m $NaClO_4$ aq.を電解液に用いた場合には 300 サイクル後における容量維持率は 47%であったのに対して、27 m $NaClO_4$ + 20 m EG aq.を電解液に用いた場合には 69%に向上し、EG 添加によりサイクル特性が改善することが明らかになった。この要因として、$NaClO_4$ の高濃度化に成功したことに加えて、EG を添加したことで水溶液の粘度が増加し、水の電気分解により生じた正極近傍の H^+と負極近傍の OH^-の中和が抑制されたことも考えられる。

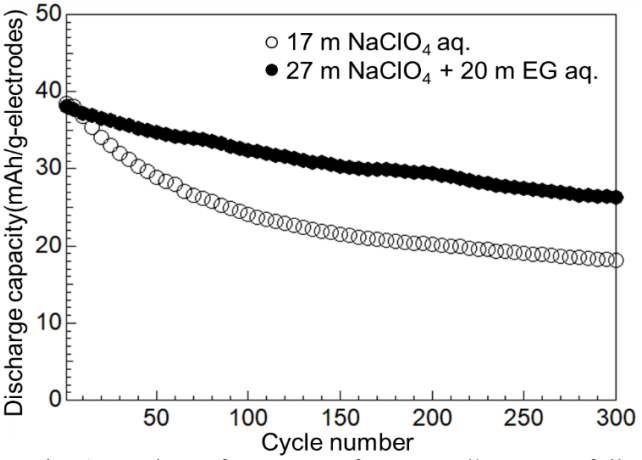


Fig. 1. Cycle performances of NMHCF//KMHCC full cell with/without additives.

(1) K. Nakamoto, R. Sakamoto, M. Ito, A. Kitajou, and S. Okada, *Electrochemistry*, **85** (2017) 179.
(2) R. Sakamoto, *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **22** (2020) 26452.
(3) 坂本遼，中本康介，伊藤正人，岡田重人，第 60 回電池討論会要旨集, 3E07 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション11（一般講演10）

座長:前吉 雄太(国立研究開発法人産業技術総合研究所)

2021年9月9日(木) 10:45 ～ 11:45 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[2G09] LCST型相転移挙動を示すイオン液体/無機塩水溶液系を利用した混合エントロピー電池の検討

○小杉 洋平[1]、吉田 卓寛[1]、大野 弘幸[1]、中村 暢文[1] （1. 東京農工大学）

10:45 ～ 11:00

[2G10] 次世代リチウム-硫黄二次電池の高性能化に向けた硫黄変性ポリアクリロニトリル「 SPAN」の開発

○撹上 健二[1]、矢野 亨[1] （1. 株式会社ADEKA）

11:00 ～ 11:15

[2G11] マイクロ波を用いた Li−−$_2$Sの短時間・低コスト合成とクレイ型リチウム硫黄電池への適用

○小村 芳秋[1]、及川 尚人[1]、南 進一[1]、横溝 昌輝[1]、松前 義治[1]、樋口 昌史[1] （1. 東海大学）

11:15 ～ 11:30

[2G12] Liドープ型 $Li_4Ti_5O_{12}$負極を用いた Li-S電池の探索および Liドープ方法の影響

○町田 和輝[1]、潮田 祐丞[1]、角田 宇蘭[1]、宮内 響[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学大学院 ）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2G09

LCST 型相転移挙動を示すイオン液体/無機塩水溶液系を利用した混合エントロピー電池の検討

○小杉　洋平，吉田　卓寛，大野　弘幸，中村　暢文（東京農工大院工）

Study of mixing entropy batteries utilizing the ionic liquid / inorganic salt aqueous solution showing LCST-type phase transition

Yohei Kosugi, Takahiro Yoshida, Hiroyuki Ohno, and Nobuhumi Nakamura (Tokyo Univ. of Agri. And Technol.)

１．目的

混合エントロピー電池(MEB)とは、塩濃度差から生じるエントロピーの差を利用し電力を獲得するという発電方法である[1]。当初の報告では、汽水域付近での海水と淡水の塩濃度差を利用することが想定されているが、その場合、系が大きくなってしまうことや発電場所が限定されてしまうことが問題点として挙げられる。そこで、我々は水と混合すると下限臨界溶解温度(LCST)型相転移挙動を示すイオン液体(IL)に着目し、相変化によって塩濃度差を生じさせることで発電を行う新たな MEB を提案した。これにより、系自体を小さくすることや場所を選ばずに発電することが可能になる。しかし、IL を化学反応により吸脱着する電極は今のところ存在しないので、IL の濃度差を利用した発電はできない。そこで、構造中に Li^+を含む IL を合成し、水と混合させ、Cl^-を含む無機塩である NaCl を添加した。この IL/NaCl 水溶液系において、相変化によって生じる Li^+の濃度差と Cl^-の濃度差を利用した発電を試み、獲得電力の評価を行った。

２．実験

IL として lithium-tetrapentylphosphonium phthalate(Li[P_{5555}][PA])と lithium-tetrabutylphosphonium phthalate(Li[P_{4444}][PA])を合成し、各 IL に水を添加することにより種々の濃度の IL 水溶液 600 mg を調製した。その後、NaCl を 0.1 mmol ずつ添加したときの相挙動を目視で確認した。続いて、LCST 型相転移挙動を示す IL/無機塩水溶液系の下層に $LiFePO_4$ 電極を、上層に AgCl 電極を挿入し、セルを作製した。既報[1]を参考に 4 つのステップを経て、今回の MEB の電力密度の測定を行った。

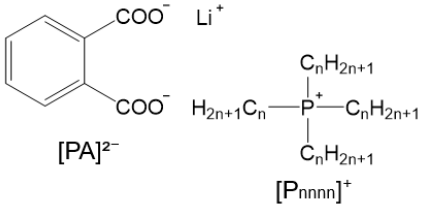


Fig. 1 Structure of Li[P_{nnnn}][PA] (n =4, 5).

３．結果および考察

今回調べた中では、Li[P_{5555}][PA]水溶液に NaCl を加えた場合には、LCST 型相転移挙動を示す系は得られなかった。そこで、カチオンのアルキル鎖長が短く、水により溶解しやすい IL である Li[P_{4444}][PA]を使用し、相挙動の評価を行った。その結果、Li[P_{4444}][PA]/NaCl 水溶液系においては LCST 型相転移挙動を示す系を得ることができた。

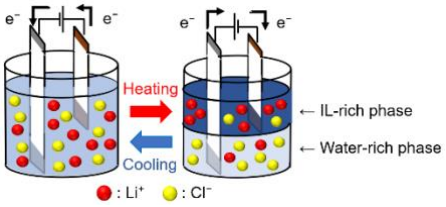


Fig. 2 The MEB utilizing the ionic liquid / inorganic salt aqueous solution showing LCST-type phase transition.

続いて、この系に電極を挿入した。この時、Fig. 2 のように電極を絶縁膜で覆うことで、相分離した際の水-rich 層にのみ $LiFePO_4$ 電極が、IL-rich 層にのみ AgCl 電極が触れるようにした。そして、以下に示す 4 つのステップから電力密度の測定を行った。Step 1: 相分離させた状態で電極からイオンが放出される向きに電流を流した。Step 2: 開回路にし、降温して相溶させることで、イオン濃度を大きくした。Step 3: 相溶状態のまま電極へイオンが吸着する向きに電流を流した。Step 4: 開回路にし、昇温して相分離させることで、イオン濃度を小さくした。この測定により、Li[P_{4444}][PA]/NaCl 水溶液系が相変化した際の Li^+の濃度差と Cl^-の濃度差を利用して 955 μJ cm^{-2}のエネルギー密度を獲得でき、電力密度は 415 nW cm^{-2}と算出された。

(1) F. L. Mantia, M. Pasta, H. D. Deshazer, B. E. Logan, and Y. Cui, *Nano Lett.* **11**, 1810-1813 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G10

次世代リチウム - 硫黄二次電池の高性能化に向けた 硫黄変性ポリアクリロニトリル「SPAN」の開発

〇撹上健二，矢野　亨（株式会社 ADEKA）

Development of Sulfurized Polyacrylonitrile (SPAN) for Next-Generation Lithium-Sulfur Batteries with Long Life and High Gravimetric Energy Density

Kenji Kakiage and Toru Yano (ADEKA Corp.)

１．目的

高容量かつ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、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や副反応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]．当社 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、充放電特性の評価、ならびに高重量エネルギー密度セルの試作を検討した．

２．実験

kg スケールで合成した SPAN（硫黄含有量：38 wt%）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%：1-5 mAh/cm^2）を作製した．この SPAN 正極と Li 金属負極とカーボネート系電解液から構成される Li-S セル（CR2032 コイン型ならびに 100-3000 mAh ラミネート型）を組立て、各種充放電特性を評価した．さらに硫黄含有量を増大させた改良 SPAN についても充放電評価を行った．

３．結果および考察

コインセルでの充放電サイクル試験（1.0-3.0 V, 0.5C-rate, 30 ºC）において、SPAN 以外の各種正極を用いたセルでは容量低下が観測された一方で、SPAN 正極セルは優れた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．図 1 には、60 ºC, 0.2C-rate で充放電サイクル試験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．さらに、三次元のアルミセルメット集電体（住友電気工業製）と Li プレドープ法を適用した SPAN 正極によるラミネートセルの高エネルギー密度化についても検討し、400 Wh/kg（0.01C）を実証した．

図 2 には、改良 SPAN の充放電サイクル特性を示す（1.0 -3.0 V, 0.2C-rate, 30 ºC）．670 mAh/g（>1350 mAh/g-S）の安定化容量が得られた．当日は、全固体 Li-S セルでの評価結果についても発表する．

*コインセルの充放電試験はいずれも、初期作動（1.0-3.0 V, 0.1C-rate, 30 ºC, 10 サイクル）後に実施した．

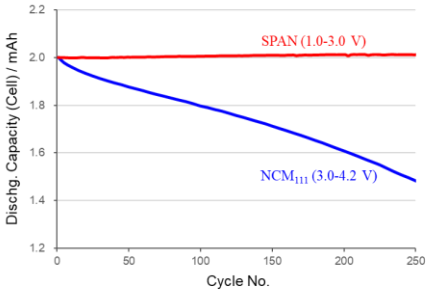


Fig. 1. Cycle performance at high temperature (0.2C-rate, 60 ºC) of the CR2032 coin-type cells with SPAN and NCM_{111} cathodes / Li-metal anode.

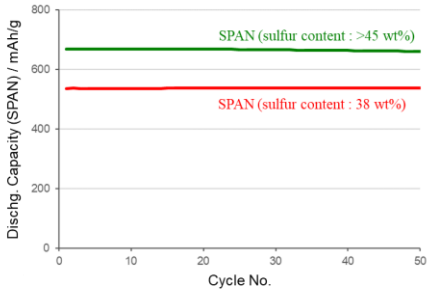


Fig. 2. Cycle performance (1.0-3.0 V, 0.2C-rate, 30 ºC) of the CR2032 coin-type cells with SPAN cathodes / Li-metal anode.

(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

2G11

マイクロ波を用いた Li_2S の短時間・低コスト合成と クレイ型リチウム硫黄電池への適用

○小村芳秋[1]，及川尚人[1]，南真一[1]，横溝昌輝[1]，松前義治[1]，樋口昌史[1]（東海大学[1]）

Short-time and low-cost synthesis of Li_2S using microwaves, and application to clay-type lithium-sulfur batteries

Yoshiaki Komura[1], Naoto Oikawa[1], Shinichi Minami[1], Masaki Yokomizo[1], Yoshiharu Matsumae[1], Masashi Higuchi[1] (Tokai Univ.[1])

１．目的

高容量の次世代二次電池として期待されているリチウム硫黄二次電池には、リチウムデンドライトによるセパレータの破損や、放電時の Li_2S 生成に伴う正極体積膨張による電極破壊といった課題がある。そこで、負極への金属リチウムの利用を避けると共に、正極の体積膨張を防止するために、正極に Li_2S を用いる研究が行われている。しかし、Li_2S の従来の合成法では有毒な H_2S を使用するなど、安全性の確保が難しく、Li_2S の水分との反応性の高さも相まって、合成コストが高い。そこで本研究では、マイクロ波によって短時間で昇温する性質を持つ安価で汎用的な導電性炭素ケッチェンブラック（KB)と、安価なリチウム塩である Li_2SO_4 や Li_2CO_3 を原料とした Li_2S の短時間・低コスト合成を行い、正極にバインダーを利用しないクレイ型リチウム硫黄電池への適用を試みた。

２．実験

モル比が Li_2SO_4 : KB = 1 : 2 もしくは Li_2CO_3 : S : KB = 1 : 3 : 3 となるようにメノウ乳鉢で 30 分混合した原料を、マイクロ波照射装置（μ Reactor Ex、四国計測工業）で 5 分～15 分マイクロ波加熱し、合成した試料の XRD 測定を行った。得られた Li_2S/KB 複合体を、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で電解液[Li(G4)][TFSA]（G4: Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether, TFSA: (trifluoromethanesulfonyl)imide）と混合して泥（クレイ）状にした後、カーボンペーパー(東レ)に塗布して正極とした。セパレータとして GA-55 ガラスろ紙(ADVAMTEC)、負極として金属リチウム、電解液として[Li(G4)][TFSA]を用いてコインセル（CR2032）を作製し、定電流充放電測定を行った。

３．結果および考察

マイクロ波加熱によって合成した試料の XRD 測定結果を Fig. 1 に示す。Li_2SO_4 や Li_2CO_3 を原料としたそれぞれの試料において Li_2S のピークが確認できた。このことからマイクロ波を用いた Li_2S の超短時間合成に成功した。Li_2CO_3 と硫黄を原料とした場合では、合成時に焼成容器内部が気化した硫黄で充満していた。気化した硫黄により反応性が向上し、Li_2S の生成反応が促進されたため、より低いワット数での合成に成功したと考えられる。また、通常の管状炉での合成では、Li_2S の水分との反応による劣化を防止するために Ar 雰囲気下での合成が必要であるが、本実験では大気雰囲気下での合成に成功している。このことから、マイクロ波合成が Li_2S の短時間・低コストでの合成法として有望であることが示唆された。また、Li_2SO_4 から合成した Li_2S を用いて作製したコインセルの充放電測定では、875 mAh/g の初期放電容量が得られており、マイクロ波を用いて超短時間で合成した Li_2S は、正極材料として良好な性能を有していると考えられる。

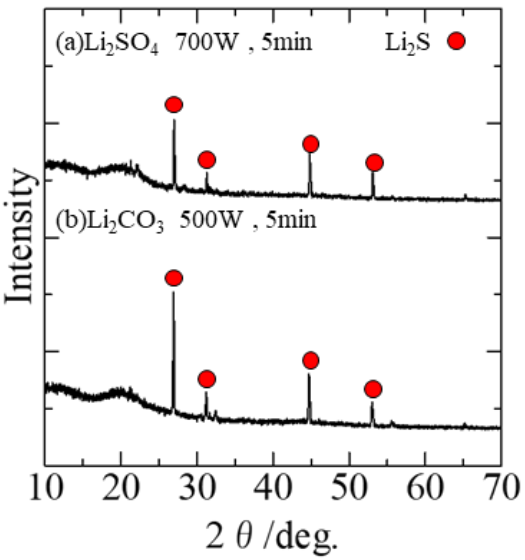


Fig. 1 二種類のリチウム塩から合成した Li_2S の XRD 測定結果

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G12

Li ドープ型 $Li_4Ti_5O_{12}$ 負極を用いた Li-S 電池の探索および Li ドープ方法の影響

○町田和輝，潮田祐丞，角田宇蘭，宮内響，関志朗（工学院大院工）

Investigation of Li-S battery using Li-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ negative electrode and influence of Li doping method

Kazuki Machida, Yusuke Ushioda, Uran Tsunoda, Hibiki Miyauchi, Shiro Seki (Kogakuin Univ. grad.)

1．目的

次世代型蓄電池の 1 つとしてリチウム硫黄(Li-S)電池の実用化が期待されているが、Li 金属負極を用いた際に生じる Li デンドライトの析出が電池の短絡を引き起こすため実用化の障壁になっている。本研究では、Li デンドライトの析出抑制を目的に負極材料に $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)、正極材料として多硫化リチウムの溶出抑制が可能な硫黄変性ポリアクリロニトリル(SPAN)を適用することで Li-S 電池の高性能化を試みた。加えて、予め電気化学的に Li ドープを行った電極を再度セルに組み込む手法と、電極上に Li 金属を設置し充放電を繰り返すことによって Li ドープを行う Li 金属設置型手法[1]の 2 種類の Li ドープ法を用い、Li ドープ手法が与える電池性能への影響を評価した。

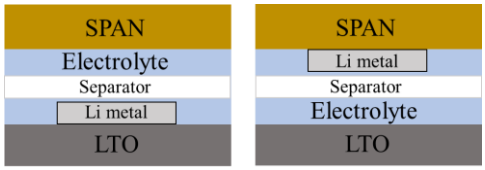


Fig. 1 Schematic images of installing Li metal on negative electrode or positive electrode.

2．実験

LTO(活物質):AB(導電助剤):PVDF(バインダー)=85:7:8(wt%)の比率で混合したスラリーを Cu 集電体箔上に塗布し、LTO 負極を得た。同様に SPAN(活物質):KB(導電助剤):CMC:SBR(バインダー)=90:5:2.5:2.5(wt%)の比率で混合したスラリーを Al 集電体箔上に塗布し、SPAN 正極を得た。Ar 雰囲気のグローブボックス内で秤量した電極重量から電極容量が LTO>Li>SPAN となるようにセルバランスを調整し、Li 金属設置型手法を用いて[Li-on LTO|Electrolyte|SPAN]および[LTO|Electrolyte|Li-on SPAN]セル(Fig.1)を作製した。電解質には汎用的な有機系電解質として 1M-LiFSI EC/DEC(=3/7)を用いた。定電流充放電試験により電池性能の評価を行った。

3．結果および考察

Fig.2(a),(b)に[Li-on LTO | Electrolyte | SPAN] および[LTO | Electrolyte | Li-on SPAN]セルそれぞれの充放電曲線を示す。負極上に Li 金属を設置したセル(Fig.2 (a))は 1 サイクル目から約 500 $mAhg^{-1}$ の容量を発現した。このことから、本セル設計において Li 金属設置型手法の適用が可能であることが示唆された。また、正極上に Li 金属を設置したセル(Fig.2 (b))は、Li ドープの段階(Fig.2 (b), black line)では負の電位を示したが、その後は 1 サイクル目から約 500 $mAhg^{-1}$ の容量を発現し、安定した充放電反応を示した。このことから、正極上に Li 金属を設置するセル作製手法も適用できることが示唆された。加えて、Li ドープ終了時の電気量は約 2500μAh であり、セル作製時に封入した Li 金属電極の電気量の 2900 μAh よりも低い値を示した。このことから、正極上に反応に寄与していない Li 金属が存在している可能性が示唆され、失活した Li 金属の代わりとなる Li 源を有するセルが作製できる可能性が示唆された。

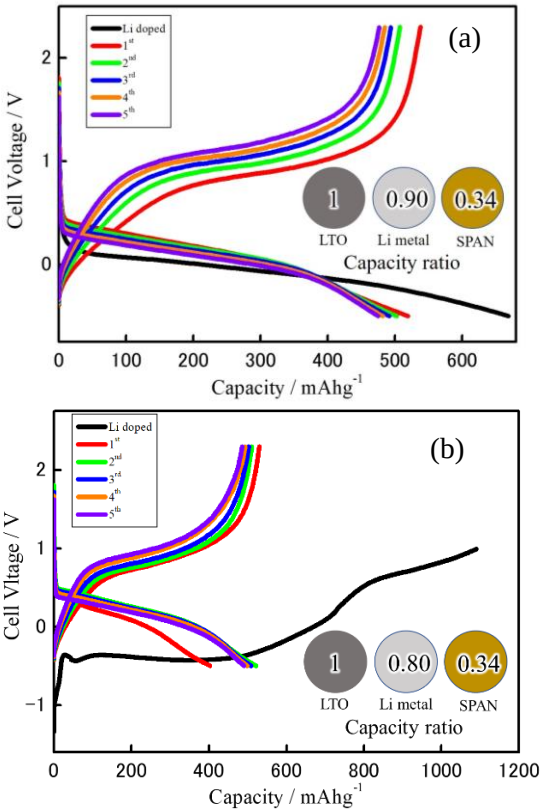


Fig. 2 Charge /discharge profiles of [Li－on LTO|Electrolyte|SPAN] cell (Li metal capacity ratio :0.90) (a), [LTO|Electrolyte|Li-on SPAN] cell (Li metal capacity ratio :0.80) (b).

(1) Y.Ushioda *et al.*, *Chem. Lett.*, **50**, 1217–1219 (2021).

本研究の一部は JST-ALCA(特別重点領域 次世代電池)の研究として行われました。関係各位に謝意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション12（特別講演3）

座長:山田 淳夫(東京大学)

2021年9月9日(木) 11:45 〜 12:15 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[2G13] アルカリ金属塩溶媒和物のホッピング伝導機構と電池応用の可能性

○獨古 薫[1]（1. 横浜国立大学）

11:45 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

2G13

アルカリ金属塩溶媒和物のホッピング伝導機構と電池応用の可能性

○獨古　薫 [1,2]（横浜国大 [1]，京大 ESICB [2]）

Transport Properties and Battery Application of Solvate Electrolytes

Kaoru Dokko [1,2] (Yokohama National Univ.,[1] ESICB Kyoto Univ.[2])

１．はじめに

Li 塩を有機溶媒に溶解させた電解質溶液中では，Li^+は溶媒和され，アニオンと解離する．Li 塩を高濃度（3 mol/L 程度以上）にすると，全ての溶媒分子がLi^+に配位（溶媒和に参加）して溶媒和イオンを形成し，アニオンもLi^+イオンに配位して接触イオン対やイオン凝集体が形成される．このような高濃度電解液は，溶融状態の Li 塩溶媒和物とみなすことができる．実際に，Li 塩と多くの溶媒が定比で結晶性の溶媒和物を形成し，その結晶構造も報告されている．溶融状態の Li 塩溶媒和物（以降，単に高濃度電解液と呼ぶ）は，良好な熱安定性や広い電位窓を有することから，近年，リチウム二次電池用の電解液として期待され，活発に研究が行われている [1]．我々のグループでは，高濃度電解液中においてLi^+イオンの特異な輸送メカニズムが発現することを見出したので，これに関連する最近の研究成果を紹介する [2,3]．

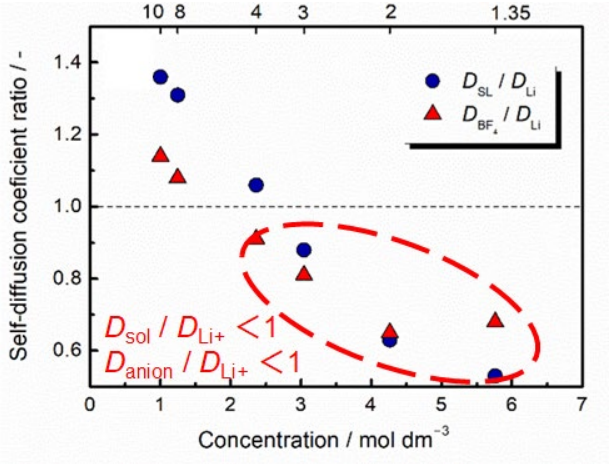


Figure 1. Ratios of self-diffusion coefficients D_{SL}/D_{Li} and D_{BF4}/D_{Li} of $LiBF_4$-SL electrolytes at 30 °C. [2]

２．Li イオンホッピング伝導

様々な溶媒に Li 塩を溶解させた電解液中の Li^+, アニオン，溶媒の自己拡散係数を磁場勾配 NMR 法で測定したところ，Li 塩をスルホラン(SL)に溶解させた電解液では 3 mol/L 超の濃度領域で，Li^+がアニオンや溶媒分子よりも速く拡散することを発見した(**Figure 1**)．ラマン分光法により電解液中の溶媒和構造を解析したところ，高濃度電解液中では，イオン凝集体（AGGs）が形成されていることが分かった．電解液中で Li^+が最も速く拡散するということは，AGGs の中でLi^+イオンが動的に配位子（溶媒およびアニオン）を次々と交換することで輸送される，すなわち，ホッピング伝導機構が発現したためと考えられる(**Figure 2**)．Li^+イオンのホッピング伝導により，高濃度電解液中のLi^+イオン輸率が 0.6～0.8 となり，従来の 1 mol/L Li 塩の電解液のLi^+イオ輸率（< 0.3）と比較して高い値となる．同様の結果は Na 塩高濃度電解液でも観測されている [4]．

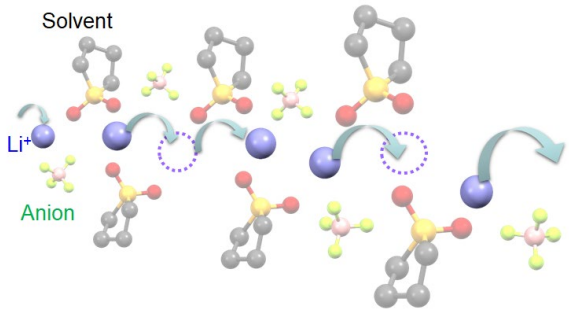


Figure 2. Li^+ ion hopping conduction in highly concentrated electrolytes. [2]

３．高濃度電解液の電池適用

高濃度電解液は，粘度が高くイオン伝導率は比較的低いものの，カチオン輸率が高いため，電池を高出力化できる可能性がある．これは，輸率が高い場合には，電池の充放電反応に伴う電解液の濃度分極を抑制できるためである．実際に，リチウムイオン電池やリチウム硫黄電池，ナトリウム二次電池に高濃度電解液を適用することで，比較的高い電流密度で充放電が可能である [2-4]．今後，高濃度電解液のイオン伝導メカニズムなど関して更に詳細な検討を行うことで，新たな電解液設計の指針が得られることが期待される．

(1) Y. Yamada et al., *Nat. Energy*, **4**, 269 (2019).
(2) K. Dokko, et al., *J. Phys. Chem. B*, **122**, 10736 (2018).
(3) A. Nakanishi, et al., *J. Phys. Chem. C*, **123**, 14229 (2019).
(4) Y. Okamoto et al., *J. Phys. Chem. C*, **124**, 4459 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション13（一般講演11）

座長:吉井 一記(国立研究開発法人 産業技術総合研究所 関西センター)

2021年9月9日(木) 13:30 ～ 14:00 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[2G14] *In-situ* EIS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レート特性に関する研究

○杉浦 雄俊[1]、渡辺 日香里[1]、関 志朗[2]、四反田 功[1]、梅林 泰宏[3]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学大学院、2. 工学院大学大学院、3. 新潟大学大学院）

13:30 ～ 13:45

[2G15] 正極不溶型リチウムー硫黄電池の正極活物質の反応経路　ー溶媒依存性ー

○川名 結衣[1]、荒井 奈々[1]、渡辺 日香里[2]、韓 智海[1]、西川 慶[3]、関 志朗[4]、都築 誠二[5]、上野 和英[5]、獨古 薫[5]、渡邉 正義[5]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学、2. 東京理科大学、3. 物質・材料研究機構、4. 工学院大学、5. 横浜国立大学）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

2G14

In-situ EIS 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レート特性に関する研究

○杉浦　雄俊[1]，渡辺　日香里[1]，関　志朗[2]，四反田　功[1]，梅林　泰宏[3]，板垣　昌幸[1]
（東京理科大学大学院[1]，工学院大学大学院[2]，新潟大学大学院[3]）

Study on rate characteristics of Lithium-Sulfur Battery with lithium polysulfide-insoluble electrolyte by *in-situ* EIS
Yuto Sugiura,[1] Hikari Watanabe,[1] Shiro Seki,[2] Isao Shitanda,[1] Yasuhiro Umebayashi,[3] and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science,[1] Kogakuin University,[2] Niigata University[3])

1．目的

正極活物質に安価で豊富な硫黄を用いたリチウム硫黄電池 (LiSB) は，理論容量が 1670 mAh g^{-1} と大きいため，次世代二次電池として期待されている．しかしながら，放電時に硫黄の還元化学種であるリチウムポリスルフィドが電解液に溶出し，容量低下することが問題とされている．リチウム塩濃度が高い超濃厚電解質溶液 (SCES) や溶媒和イオン液体 (SIL) はポリスルフィド溶解性が極めて乏しく，これを電解液として用いた正極不溶型 LiSB が最近提案された[1]．LiSB の放電挙動は用いる電池材料に強く依存し，その放電反応経路は解明されていない．そこで本研究では，SCES 系正極不溶型電解液を用いた LiSB の放電挙動の解析およびレート特性との相関を明らかにするために，*in-situ* 電気化学インピーダンス (EIS) 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決着させ，アルミ集電体に塗布して得た．負極，参照極には金属リチウム箔，セパレーターにガラスセパレーターGA-55 を用いた．リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドとスルホランおよび 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をモル比 1:2:2 で混合したものを電解液とした．これらを東洋システム製三極式セルに組み込み，電池とした．測定には BioLogic 社製の電気化学測定システム SP-150 を使用し，測定周波数範囲 100 kHz～10 mHz，対数掃引 1 桁 5 点とした．C レート 0.05C (65 μA) ，0.1C (131 μA) ，0.2C (262 μA) でそれぞれ *in-situ* EIS 測定を行った．

3．結果および考察

得られた *in-situ* インピーダンススペクトルに対して，時間補間を行い，任意の DOD (depth of discharge) における瞬間のインピーダンススペクトル[2,3]を決定した．各 DOD における放電電圧と等価回路フィッティングにより決定した正極の電気二重層容量 C_{dlP} を Fig.1 に示す．C_{dlP} は放電に伴い増加し，特に DOD 15 %以降では C レートが遅いほど急激に増大した．放電過程では，S_8 は還元されてリチウムポリスルフィド (Li_2S_6，Li_2S_4 等) となり，最終的に Li_2S まで還元される．すなわち，放電が進行するほど S-S 結合が開裂し，鎖の短い Li_2S_m となり分子数が増加する．C レートが小さいほど S_8 の利用率が大きい[4,5]ため，鎖の短い Li_2S_m が多く存在し，活物質と電解液の接触面積が増加する．したがって正極の電気二重層容量 C_{dlP} が増大したと考えられる．

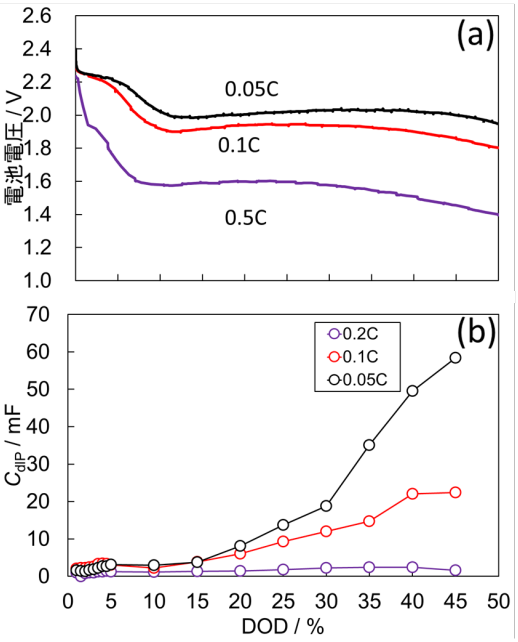


Fig.1 (a) Discharge curves and (b) C_{dlP} as a function of the DOD.

(1) A. Nakanishi et al., *J. Phys. Chem. C*., **123** (23), 14229–14238, (2016).
(2) Z. B. Stoynov and B. S. Savova-Stoynov, *J. Elrctroanal. Chem*., **183**, 13, (1985).
(3) 板垣 昌幸，田谷 彰大，渡辺 邦洋, *Electrochemistry*, **68**, 596, (2000).
(4) S.-E. Cheon et al., *J. Electrochemical Soc*., **150**(6), A800–A805, (2003).
(5) H. S. Ryu et al., *J, Power Sources*, **189**, 1179–1183, (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G15

正極不溶型リチウムー硫黄電池の正極活物質の反応経路　—溶媒依存性—

○川名結衣[1]，荒井奈々[1]，渡辺日香里[2]，韓 智海[1]，西川 慶[3]，関 志朗[4]，都築誠二[5]，上野和英[5]，獨古 薫[5]，渡邉正義[5]，梅林泰宏[1] (新潟大[1]，東京理科大[2]，物材機構[3]，工学院大[4]，横浜国大[5])

Charge/discharge reaction paths of positive electrode insoluble Lithium- Sulfur batteries -Solvent dependence-
Yui Kawana,[1] Nana Arai,[1] Hikari Watanabe,[2] Jihae Han,[1] Kei Nishikawa,[3] Shiro Seki,[4] Seiji Tsuzuki,[5] Kazuhide Ueno,[5] Kaoru Dokko,[5] Masayoshi Watanabe,[5] and Yasuhiro Umebayashi[1] (Niigata Univ.,[1] Tokyo Univ. of Science,[2] NIMS,[3] Kogakuin Univ.,[4] Yokohama National Univ.[5])

1．目的

リチウムー硫黄 (Li-S) 電池は従来に比べ、約 5 倍程度のエネルギー密度が期待される次世代リチウム二次電池として注目されている。しかし、正極活物質 S_8 の放電反応における還元中間生成物リチウムポリスルフィド (Li_2S_n: n=2,4,6,8) が電解液に溶出し、自己放電する課題がある。渡邉と獨古らは、溶媒和イオン液体や超濃厚電解質溶液のポリスルフィド低溶解性に着目し、これらを電解液とする正極不溶型 Li-S 電池を提案している[1,2]。一方、Li-S 電池の充放電反応経路は非常に複雑であり、電解液や正極材料に強く依存し、充放電反応経路が不明である。本研究では、放電反応経路の解明を目指し、SL (テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド)系および G4 (テトラエチレングリコールジメチルエーテル)系電解液を用いた Li-S 電池のオペランド顕微 Raman 測定を行い、放電還元中間体の同定を試みた。

2．実験

オペランド Raman セルはポリフェニレンサルファイド製ホルダーに、厚さ 0.1 mm の石英窓を取り付け製作した。上から Li 負極、GA-55 セパレータ、硫黄正極の順に配置し、負極とセパレータに直径 1 mm の穴を開けた。正極は S_8 をケッチェンブラック (KB) に担持し、CMC-2200 で結着させ、Al 箔集電体に厚み約 20 μm で塗布して得た。LiTFSA (Li (CF_3 SO_2)2N) : SL : 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) =1 : 2 : 2、LiTFSA : G4 : HFE =1 : 1 : 4 の電解液を用いた。顕微 Raman 測定は、JASCO NRS-4500 を用い、1000-1750 cm^{-1} の KB 由来の Raman バンドで規格化した。充放電試験は EC FRONTIER ECAD-1000 を用い 1/20 C レート、室温で行った。反応経路の分子軌道計算は Gaussian16 を用い、MP3/cc-pVDZ レベルで行った。自由エネルギー計算は G4 レベルで、理論 Raman バンドは B3LYP/cc-pVDZ レベルで行った。

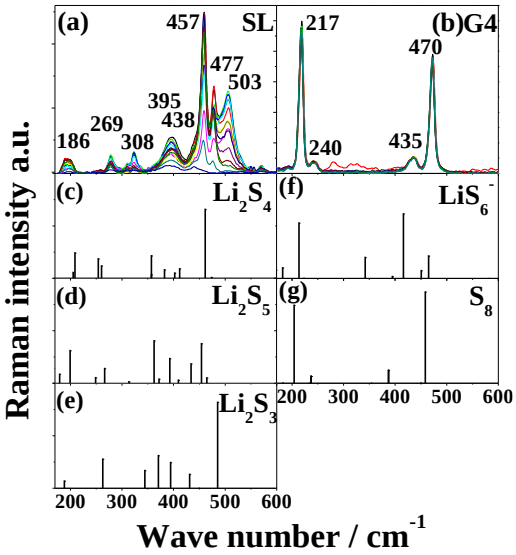


Figure 1. Operand Raman spectra at the frequency range of 170-600 cm^{-1} during the 2nd discharge for positive electrodes of the Li-S batteries using SL (a) and G4 (b) based electrolyte solutions, respectively, and theoretical Raman spectra of Li_2S_4 (c), Li_2S_5 (d), Li_2S_3 (e), S_8(f), and LiS_6^-(g), respectively.

3．結果および考察

SL 系では、186、269、395、438、457、477 および 503 cm^{-1} に Raman バンドが現れ、放電/充電に伴い強度が減少/増加した。G4 系では、217、240、435 および 470 cm^{-1} に Raman バンドが現れた。これらは、S_8 やポリスルフィドに由来する Raman バンドと考えられる。分子軌道計算によれば、Li^+が S_8^{2-}とイオン対を生じると電子移動反応や不均化反応が進むこと、具体的には $2Li^+\cdots S_8^{2-}$ への電子移動とそれに続く不均化反応により、$Li^+\cdots S_4^{2-}$ 2 量体や $Li^+\cdots S_3^{2-}$ と $Li^+\cdots S_5^{2-}$ の会合体が生じる可能性が示唆された。SL 系では、Li_2S_4 の理論 Raman バンドは 186、269、395 および 457 cm^{-1} の実測 Raman バンドをよく再現し、438 および 477 cm^{-1} の Raman バンドは Li_2S_3 および Li_2S_5 で説明ができた。すなわち、SL 系電解液では、Li_2S_4、Li_2S_3 および Li_2S_5 が中間生成物として生じる。一方、395 cm^{-1} の Raman バンドは、放電における強度低下と充電における強度増加に大きな差があり、また、503 cm^{-1} の Raman バンドは、充電では現れず、これらは過渡的還元種と考えられる。G4 系では、S_8 の理論 Raman バンドは 217、240、435 および 470 cm^{-1} の実測 Raman バンドをよく再現した。一方、240 および 435 cm^{-1} 付近には複数のピークが確認できた。LiS_6^-はこの付近に Raman バンドを与え、中間生成物であることが示唆された。

(1) Dokko, K. et al., *J. Electrochem. Soc.* **160**, 8, A1304-A1310 (2013).
(2) Dokko, K. et al., *J. Phys. Chem.B.* **120**, 10736-10745 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション14（一般講演12）

座長:獨古 薫(横浜国立大学)

2021年9月9日(木) 14:00 ～ 14:45 G会場(S6-2) (E201)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[2G16] Li塩高濃度電解液による Li電池用高容量正極材料 VS_4のサイクル特性向上

○前吉 雄太[1]、吉井 一記[1]、鹿野 昌弘[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）

14:00 ～ 14:15

[2G17] スルホラン系高分子ゲル電解質のイオン伝導および Li/電解質界面特性

○宮内 響[1]、高橋 圭太朗[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）

14:15 ～ 14:30

[2G18] スルホラン/PEO系 Na伝導性高分子固体電解質のアニオン種の影響の電気化学的評価

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

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

2G16

Li 塩高濃度電解液による Li 電池用高容量正極材料 VS_4 のサイクル特性向上

○前吉雄太，吉井一記，鹿野昌弘，栄部比夏里（産総研）

Improving Cycling Stability of VS_4 as a High Capacity Cathode for Li Batteries with Li Salt-Concentrated Electrolytes

Yuta Maeyoshi, Kazuki Yoshii, Masahiro Shikano, and Hikari Sakaebe (AIST)

１．目的

硫化バナジウム (VS_4) は 5 Li^+との反応を想定した場合、高い容量 (748 mAh g^{-1}) と約 2.0 V vs. Li/Li^+の放電電圧の発現が期待される有望な Li 電池用正極材料である [1]。また、比較的高い電子伝導性 (10^{-6}–10^{-5} S cm^{-1}) を有し、V–S 結合により電解液へのポリサルファイドの溶出を抑制できるため、硫黄正極の問題を解決しうる。しかし、充放電反応の可逆性が低く、サイクルに伴う容量劣化が問題となっている。主な原因として Li_2S の形成を伴う VS_4 の分解が指摘されている [2,3]。他の V 系正極材料と同様に、活物質からの V の溶出も VS_4 の劣化原因になると考えられる。本研究では、正極活物質からの遷移金属の溶出を抑制する Li 塩高濃度電解液が VS_4 の充放電特性や劣化挙動に及ぼす影響を調査した。

２．実験

Lithium bis(fluorosulfonyl) imide (LiFSI), ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), 1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (HFE) を混合して 1.2 M LiFSI/EC:PC (1:1 by mole), 3.2 M LiFSI/EC:PC (1:1 by mole), 1.9 M LiFSI/EC:PC:HFE (1:1:1 by mole) 電解液を調製した。ラマン分光法により電解液の溶液構造を分析した。既報に従いアモルファス VS_4 を合成した [4]。正極に VS_4 合材電極 (1.7 mg cm^{-2}, 1.2 mAh cm^{-2})、セパレータに polypropylene 微多孔膜 (Celgard 3501) とガラスファイバーフィルター (GF/A)、負極に金属 Li 箔、調製した電解液を用いたセルを作製し、定電流充放電試験を行った。充放電試験後のセパレータに付着した V 量を誘導結合プラズマ発光分析により測定した。

３．結果および考察

ラマン分光測定より、1.2 M LiFSI/EC:PC は Li^+に未配位の溶媒を多く含むのに対し、3.2 M LiFSI/EC:PC と 1.9 M LiFSI/EC:PC:HFE はほとんどの EC, PC 分子が Li^+に配位した溶液構造を形成していることが確認された。Fig. 1 に各電解液を用いて VS_4 正極の充放電試験を行った結果を示す。1.2 M LiFSI/EC:PC と比べ、3.2 M LiFSI/EC:PC および 1.9 M LiFSI/EC:PC:HFE を適用することで VS_4 のクーロン効率と容量維持率が向上した。充放電試験後のセパレータに付着した V 量の測定結果から、V イオンに配位できるフリーEC, PC をほとんど含まない 3.2 M LiFSI/EC:PC および 1.9 M LiFSI/EC:PC:HFE を用いたセルでは、VS_4 正極からの V の溶出が抑制されたことが分かった。V の溶出は Li_2S の形成や VS_4 の劣化を引き起こすと考えられるため、V の溶出抑制が VS_4 のサイクル特性の向上に寄与したと推察される。

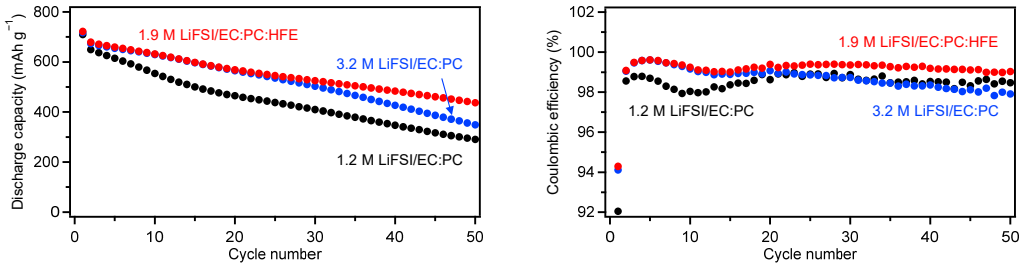


Fig. 1. Discharge capacity and Coulombic efficiency versus cycle number for Li|VS_4 cells using 1.2 M LiFSI/EC:PC, 3.2 M LiFSI/EC:PC, and 1.9 M LiFSI/EC:PC:HFE electrolytes. The cycling tests were conducted at 0.34C rate in a voltage range of 1.5–2.6 V.

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) の委託事業「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2)」(JPNP16001) の結果得られたものです。

(1) K. Koganei *et al., Solid State Ionics* **323**, 32 (2018). (2) R. Lian *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 22307 (2019). (3) Y. Umemura *et al., Electrochemistry* **89**, 273 (2021). (4) K. Koganei *et al., Electrochemistry* **89**, 239 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G17

スルホラン系高分子ゲル電解質のイオン伝導および Li/電解質界面特性

○宮内響，高橋圭太朗，関志朗（工学院大）

Ionic Conductive and Li/electrolyte Interfacial Properties of Sulfolane-based Gel Polymer Electrolytes

Hibiki Miyauchi,[1] Keitaro Takahashi,[1] and Shiro Seki[1] (Kogakuin Univ.[1])

１．目的

リチウムイオン電池を超える次世代型蓄電池の候補の一つとして、正極活物質に分子状硫黄(S_8)を用いたリチウム硫黄(Li-S)電池が注目を集めている。S_8 正極は、理論容量が汎用のリチウムイオン電池用正極に比べ 10 倍程度(1,672 $mAhg^{-1}$)であることが利点の一つだが、実用化に向けて、反応中間体である多硫化リチウム(Li_2S_n：n＝2～8)の溶出の制御が課題である。これを克服する正極不溶型の電解質としてスルホラン(SL)を用いた Li 塩高濃度電解液が報告されているが [1]、本研究では、SL 系電解液の P(EO/PO)高分子鎖中への導入(ゲル化)によるさらなる高機能化を試みた。この電解質設計は、Li_2S_n の溶出の化学的かつ物理的な制御を期待したものである。固体電解質は電極/電解質界面抵抗が高いことが知られており、ゲル化に伴う Li-S 電池の電池特性への影響が懸念された。よって本研究では、SL 系新規ゲル電解質のイオン伝導および Li/電解質界面特性を電気化学測定により明らかにすることを目的とした。

２．実験

Ar 雰囲気下のグローブボックス内で、SL($C_4H_8O_2S$)、LiTFSA($LiN(SO_2CF_3)_2$)を物質量比で所定量 (SL/LiTFSA＝x (x=1, 1.5, 2))混合し電解液を得た。電解液と架橋性ポリエーテル系高分子((EO/PO)＝8/2)を、電解液が全量の 70, 80, 90 wt%となるよう混合し、その後光重合開始剤として DMPA を加えた。これに UV 照射を行い、膜厚を 0.1～0.5 mm に調節した電解質膜を得た。作製した電解質を用いて、[SUS｜電解質｜SUS]および[Li|電解質|Li]対称セルを作製し、交流インピーダンス測定によりイオン伝導度の温度依存性および333 K における Li/電解質界面抵抗の測定を実施した。

３．結果および考察

Fig.1 に 333 K における Li/電解質界面抵抗(R_{Li})の経時変化を示す(破線部では一時測定を中断した)。一般に、P(EO/PO)系電解質では一定時間経過後に R_{Li} は安定する挙動を示す [2]が、作製した電解質では 1400 h 経過後も緩やかに値が増大し続けた。しかし、従来の P(EO/PO)系電解質 (R_{Li}≒100 Ωcm^2) [2, 3]の 1/2 以下の極めて低い値を示しており、良好な Li/電解質界面の形成が示唆された。Fig.2 に R_{Li} の温度依存性を示す。降温・昇温のそれぞれで測定を実施したが、R_{Li} に顕著な変化は見らなかった。Arrhenius 式より活性化エネルギー(E_a)を算出したところ、測定条件(降・昇温)に依らず全て 70 $kJmol^{-1}$ 以下の値を示した。一般に P(EO/PO)系電解質の E_a は 70$kJmol^{-1}$ 以上 [3, 4]と報告されており、従来の P(EO/PO)系電解質と比較して良好な Li^+溶媒和/脱溶媒和機構を発現していることが示唆された。発表当日は、イオン伝導度の温度依存性及び Li^+輸率について報告する予定である。

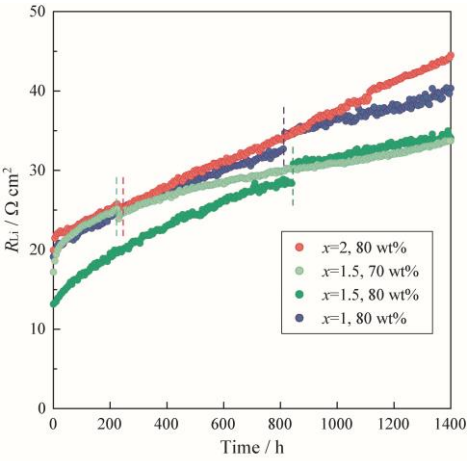


Fig.1 Time dependence of R_{Li}.

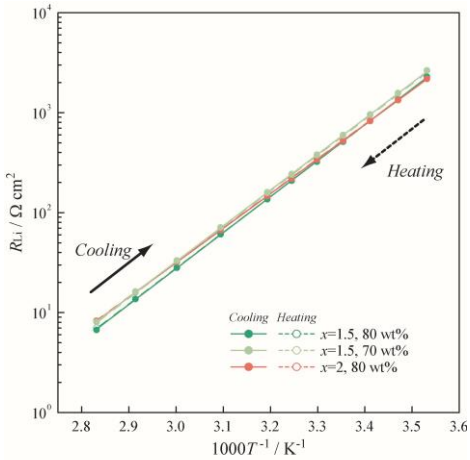


Fig.2 Temperature dependence of R_{Li}.

(1) A. Nakanishi *et al., J. Phys. Chem. C*, **123**, 14229-14238 (2019).
(2) M. Kato *et al., J. Electrochem. Soc.*, **167**, 070559 (2020).
(3) S. Seki *et al., J. Power Sources*, **146**, 741‐744 (2005).
(4) Y. Kobayashi *et al., J. Electrochem. Soc.*, **154** (7), A677-A681 (2007).

謝辞：
本研究の一部は 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

2G18

スルホラン/PEO 系 Na 伝導性高分子固体電解質のアニオン種の影響の電気化学的評価

○横幕 裕司，平岡 紘次，稲葉 航平，宮内 響，関 志朗 (工学院大院)

Electrochemical Evaluation of the Effect of Anion Species on Sulfolane / PEO-based Na Conductive Electrolytes
Yuji Yokomaku, Koji Hiraoka, Kohei Inaba, Hibiki Miyauchi, Shiro Seki (Kogakuin Univ.)

１．目的

近年、再生可能エネルギーの導入拡大や電気自動車の普及に伴い、蓄電池の需要が高まっている。全固体 Na 二次電池は資源制約の少ない Na を利用し、全固体化により高い安全性が期待される電池である。高分子固体電解質は薄膜化や積層化などの設計自由度に優れているが、液系電解液と比較して低いイオン伝導度が課題である。本研究では、PEO 系高分子電解質に高い Na^+輸率が報告されている[1]低分子溶媒を添加した高分子固体電解質を創製し、電解質の電気化学特性、物性および Na 電極/電解質界面での電気化学安定性について調査した。また、アニオン種による物性への影響を電気化学測定により調査した。

２．実験

使用した試料の調製は不活性雰囲気の Ar 雰囲気下で行った。SL 系電解液として、溶媒のスルホラン(SL)と電解質塩の $Na(SO_2CF_3)_2$ (NaTFSA)を物質量比 x (xSL+1NaTFSA)を変えて調製した。調製した SL 系電解液とポリエーテル系マクロモノマー(P(EO/PO))を重量比 y (y[Na(SL)$_x$]TFSA+(10-y)Polymer)を変えて混合した。混合した試料に光重合開始剤として DMPA を添加し、ガラス板の上へキャストした後 UV 照射することで高分子電解質を作製した。高分子電解質の電気化学的安定性を調査するために、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。測定は作用極に Ni、対極兼参照極として Na 箔を使用し、電位範囲-0.3～1.5 V vs Na/Na^+、掃引速度 1 mV min^{-1} で行った。

３．結果および考察

Fig.1 に高分子電解質のイオン伝導度の温度依存性を示す。SL を添加していない高分子電解質と比較し、全ての組成においてイオン伝導度が向上した。また、SL 組成の増加に伴いイオン伝導度の向上が確認され、これは高分子電解質内での微視的な粘度の低下によるイオン移動度の向上が起因していると考えられる。Fig.2 に高分子電解質における CV 曲線のポリマー組成依存性を示す。いずれの組成において 0 V 以上の電位範囲で還元電流が増加しており、逆掃引時に Na の溶出に対応する電流増加が確認されなかった。これらは SL もしくは TFSA アニオンが金属 Na と反応し、Na 金属表面に Na^+の溶解・析出を阻害する不動態皮膜を形成しているか、伝導性の低いポリマー相が電極/電解質界面での電荷移動過程を阻害しているためと考えられる。当日は高分子電解質の詳細な物性評価やアニオン種の違いによる電極/電解質界面での電気化学的安定性について報告する予定である。

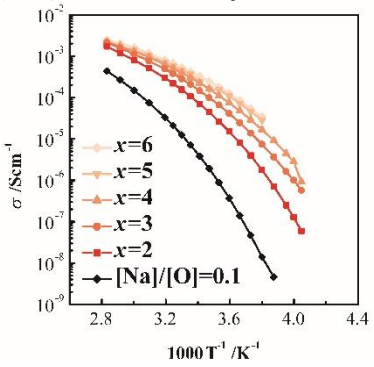


Fig.1 Temperature dependence of ionic conductivity of 7[Na(SL)$_x$]TFSA+3Polymer.

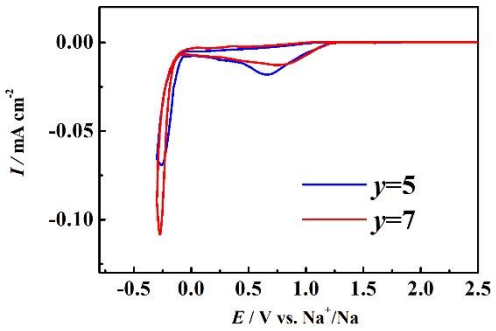


Fig.2 Cyclic voltammogram of electrolyte of y=7 and 5 measured with Ni working electrode at scan rate of 1 mV min^{-1} at 333 K.

(1) Y. Okamoto et. al., *J. Phys. Chem. C*, **124**, 4465 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1（一般講演1）

座長:片山 祐(山口大学)

2021年9月8日(水) 08:45 ～ 09:30 H会場(S6-3) (N302)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1H01] Enhanced Performance and Durability of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Using Polymer-coated Acetylene Black as an Electrocatalyst

○呉 丹[1]、Jayawickrama Samindi Madhubha [1,2]、田中 直樹[1,2]、藤ヶ谷 剛彦[1,2,3] （1. 九州大学院工学、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、3. 九大CMS）

08:45 ～ 09:00

[1H02] PEFCカソード用4,5族遷移金属酸化物触媒の異元素添加による高活性化の検討

○渡辺 啓太[1]、松澤 幸一[2]、竹内 悠[1]、池上 芳[3]、大城 善郎[4]、永井 崇昭[3]、門田 隆二[3]、石原 顕光[3] （1. 横浜国立大学大学院　理工学府、2. 横浜国立大学　工学研究院、3. 横浜国立大学　先端科学高等研究院、4. 熊本県産業技術センター）

09:00 ～ 09:15

[1H03] 有機錯体を出発原料とした窒素・炭素含有酸化チタン触媒の酸素還元活性

○竹内 悠[1]、松澤 幸一[2]、永井 崇昭[3]、池上 芳[3]、黒田 義之[2,3]、門田 隆二[3]、石原 顕光[3] （1. 横浜国立大学大学院　理工学府、2. 横浜国立大学大学院　工学研究院、3. 横浜国立大学　先端科学高等研究院）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

1H01

Enhanced Performance and Durability of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Using Polymer-coated Acetylene Black as an Electrocatalyst

Dan Wu[1], Samindi Madhubha Jayawickrama [1,2], Naoki Tanaka[1,2] and Tsuyohiko Fujigaya[1,2,3]

[1] Graduate School of Engineering, Kyushu University, [2] WPI-I^{2}CNER, [3] CMS, Kyushu University

1. Introduction

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) are promising power source since PEMFC provides on demand electrical power with zero local carbon emissions[1]. However, application challenge for the PEMFC power technology are associated with poor durability life of current conventional catalyst materials in catalyst layer. To enhance the durability of fuel cell, the use of carbon support having high crystallinity such as acetylene black (AB) is preferable. However, the loading of Pt on such a support has difficulty due to the lack of the anchoring sites. Therefore, we coated AB with polybenzimidazole (PBI) and loaded Pt on the PBI-coated AB to prepare new catalyst (AB/PBI/Pt) and compared with conventional Pt loaded on AB (AB/Pt).

2. Experimental

PBI-coated AB was prepared by mixing AB and PBI in dimethyl acetamide by sonication. Pt was loaded onto PBI-coated AB and AB using a polyol reduction method, which employed a 60% EG aqueous solution as the reducing agent and a 5% $H_2PtCl_6.6H_2O$ solution as the Pt precursor. The membrane electrode assemblies (MEAs: 1.0 cm^2) were prepared using AB/Pt ($MEA_{AB/Pt}$) and AB/PBI/Pt ($MEA_{AB/PBI/Pt}$) according to our previous work[2] and applied for the durability protocol proposed by the Fuel Cell Commercialization Conference of Japan.

3. Results and Discussion

Fig. 1 showed polarization curves of $MEA_{AB/Pt}$ (left) and $MEA_{AB/PBI/Pt}$ (right) upon durability tests. We found that the $MEA_{AB/Pt}$ showed faster degradation than $MEA_{AB/PBI/Pt}$. In addition, the electrochemical active surface area loss and electrochemistry impedance spectroscopy suggested that the AB/PBI/Pt showed a much better durability than AB/Pt. X-ray photoelectron spectrometry (XPS) of the AB/Pt before and after the 10,000 cyclic durability tests were measured and we found that F 1s peaks of AB/Pt was much decreased compared to that of AB/PBI/Pt. It is explained that the ionomer (Nafion) loss in AB/PBI/Pt is mitigated compared with conventional AB/Pt catalyst due to the interaction between PBI and Nafion. The transmission electron microscope (TEM) measurements were employed to characterize the Pt size of AB/PBI/Pt and AB/Pt before and after the durability tests. The larger increase of Pt particle size in AB/Pt catalyst was observed likely due to the dissolution/re-deposition mechanism due to “Ostwald ripening”, while the Pt particle size of AB/PBI/Pt was almost unchanged after the tests. We consider the PBI layer on AB provided an anchor effect to Pt.

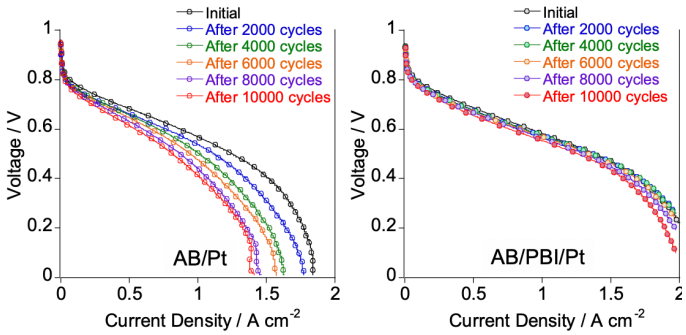


Fig. 1 Polarization curves of $MEA_{AB/Pt}$ (left) and $MEA_{AB/PBI/Pt}$ (right) upon durability tests plotted every 2,000 cycles.

Reference:
(1) M. Shao, et al., *Chem. Rev.* **116**, 6 (2016). (2) S. Jayawickrama and D. Wu, et al., *J. Power Sources*. **496**, 2 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H02

PEFC カソード用 4,5 族遷移金属酸化物触媒の異元素添加による高活性化の検討

○渡辺啓太[1]，松澤幸一[2]，竹内悠[1],池上芳[3],大城善郎[4],永井崇昭[3],門田隆二[3],石原顕光[3]
（横浜国大院理工[1]，横浜国大院工[2],横浜国大　IAS[3],熊本県産業技術センター[4]）

Development of 4 and 5 group transition metal oxides with foreign element-doping for PEFC cathodes
Keita Watanabe,[1] Koichi Matsuzawa,[2] Yuu Takeuchi,[1] Kaoru Ikegami,[3] Yoshiro Ohgi,[4] Takaaki Nagai,[3] Ryuji Monden,[3] and Akimitsu Ishihara[3] (Grad. Sch. Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.,[1] Fac. Eng., Yokohama Natl. Univ.,[2] IAS, Yokohama Natl. Univ.,[3] Kumamoto Industrial Research Institute[4])

１．目的

現在、PEFC のカソードにおいて白金担持カーボン触媒が用いられているが、白金は資源量が少なく高コストで化学的安定性が低いといった問題点を有している。そのため白金代替材料として、我々は 4,5 族遷移金属酸化物触媒を開発してきた。そして、酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)の活性発現の要因として酸化物表面の酸素空孔形成や異元素ドープによる格子ゆがみが重要であることを明らかにした [1)]。しかし現時点では質の良い活性点の形成は困難で、高い ORR 開始電位を得ることはできていない。そこで本研究では、母体となる酸化物の出発物質としてカルボン酸を配位子とした 4,5 族金属錯体を用いて、それに鉄やニッケルのような異元素を添加して前駆体を合成した。前駆体を熱処理して触媒を作製し、母体となる酸化物の元素が、酸素還元活性に及ぼす影響を検討した。

２．実験方法

4,5 族金属アルコキシド(Nb ｴﾄｷｼﾄﾞ、Ta ﾌﾞﾄｷｼﾄﾞ,V ｵｷｼﾄﾘｲｿﾌﾟﾛﾎﾟｷｼﾄﾞ,Ti ｲｿﾌﾟﾛﾎﾟｷｼﾄﾞ、Zr ﾌﾞﾄｷｼﾄﾞ)と酢酸を混合させて 4,5 族金属酢酸溶液を作製した。一方でﾋﾟﾗｼﾞﾝｶﾙﾎﾞﾝ酸及び酢酸鉄・酢酸ニッケル・酢酸亜鉛を混合して金属ﾋﾟﾗｼﾞﾝｶﾙﾎﾞﾝ錯体溶液を作製した。なお、4,5 族金属、Fe、Ni、Zn の原子比率はそれぞれ 2:0.2:0.6:0.6 とした [2)]。これら 2 つの溶液を混合させ、さらに錯体を高分散担持するために多層カーボンナノチューブ(VGCF-X)を添加して十分に攪拌したのちにｴﾊﾞﾎﾟﾚｰﾀを用いて濃縮回収、さらに 60 ℃、真空乾燥により M-Fe-Ni-Zn 含む前駆体を回収した(M: Nb,Ta,V,Ti,Zr)。この前駆体を、2% H_2 と 0.1% O_2 を含む Ar 雰囲気中で 900 ℃、1 h の熱処理を行い、M-Fe-Ni-Zn ベース粉末触媒を得た。

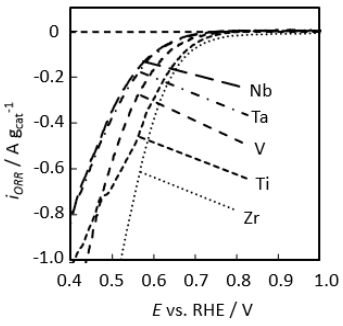


Fig.1 ORR polarization curves of M-Fe-Ni-Zn-based catalysts.

３．結果および考察

Fig.1 に M-Fe-Ni-Zn ベース触媒の ORR 分極曲線を示した。M-Fe-Ni-Zn 触媒について主成分となる M の部分を触媒表記とした。M が Nb,Ta,V の場合、すなわち 5 族元素を用いた場合に対し、M が Ti もしくは Zr、すなわち 4 族元素を用いた場合の方が、ORR 開始電位が高くなった。その値は Ti と Zr どちらの場合も 0.80 V であった。このことから M-Fe-Ni-Zn ベース触媒において、母体となる酸化物の元素としては 4 族の Ti や Zr の方が、開始電位が向上することがわかった。

さらに 4 族元素を用いた場合に、0.6 V での ORR 還元電流値が大きかった Zr-Fe-Ni-Zn ベース触媒に関する TEM 画像を Fig.2 に示した。担体として用いた VGCF-X 上に、多少の重なりが見られるものの、平均粒径が 18.4 nm の粒子が高分散に担持されていることがわかった。また粒子の高分解能像による格子縞間隔の計測結果から、この粒子の組成は Baddeleyite 相の ZrO_2 が主であることがわかった。

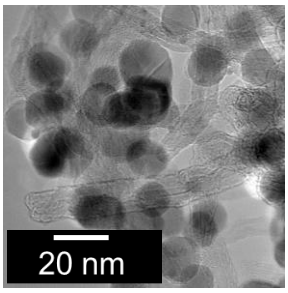


Fig.2 TEM image of Zr-Fe-Ni-Zn catalyst.

参考文献

(1) A. Ishihara et al , *J. Hydro. Energy*, **45**, 5438(2019) .
(2) 昭和電工株式会社. 門田隆二　他. 燃料電池用電極触媒の製造方法、燃料電池用電極触媒およびその用途. 特開 2013-48099. 2013-03-07.

謝辞 研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の援助のもとに行われた。また、JSPS 科研費 JP18K05291 の援助も受けて実施した。関係各位に感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H03

有機錯体を出発原料とした窒素・炭素含有酸化チタン触媒の酸素還元活性

○竹内悠[1]，松澤幸一[2]，永井崇昭[3]，池上芳[3]，黒田義之[2,3]，門田隆二[3]，石原顕光[3]
（横浜国大院理工[1]，横浜国大院工[2]，横浜国大 IAS[3]）

ORR activity of titanium oxide with nitrogen and carbon from organic complexes
Yuu Takeuchi,[1] Koichi Matsuzawa,[2] Takaaki Nagai,[3] Kaoru Ikegami,[3] Yoshiyuki Kuroda,[2,3] Ryuji Monden,[3] and Akimitsu Ishihara[3] (Grad. Sch. of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.[1], Grad. Sch. of Eng., Yokohama Natl. Univ.[2], IAS, Yokohama Natl. Univ.[3])

1．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード極では，酸素還元反応(ORR)の高活性化による過電圧の低減が課題である．これまで，われわれは，酸性溶液中で安定なチタン，ニオブ，ジルコニウムなどの 4・5 族遷移金属元素に注目し，その酸化物の良好な ORR 活性を報告してきた．特に，チタンを中心金属とし，C, N を含む配位子が配位したチタン錯体を低酸素分圧下で焼成し得られた酸化チタン触媒は，高い ORR 活性を有していた[1,2]．この合成法では配位子の熱分解による炭化により，酸化チタンの粒成長が抑制されると同時に，析出カーボンによる電子伝導パス形成が行われる．さらに結晶構造の変化にも影響を与えて，活性サイト形成に寄与していると考えられる[2]．しかし，重要な役割を担っていると考えられる配位子が ORR 活性に与える影響については，十分に検討されていない．そこで，本研究では，C, N を含む配位子を変化させ，チタンの有機錯体を焼成した酸化チタン触媒を合成することで，出発原料における配位子が ORR 活性に及ぼす影響を評価した．

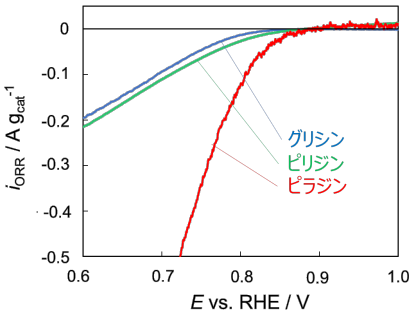


Fig. 1. ORR polarization curves of titanium oxides synthesized from different organic ligands.

2．実験

文献[3]を参考に，以下の手順で酸化チタン触媒を合成した．有機錯体の配位子として，有機骨格内に N を含むグリシンおよびピリジンカルボン酸，ピラジンカルボン酸を選定した．ロータリーキルン式電気炉で，微量の酸素を含む低酸素雰囲気で，10 ℃/min で昇温し 250 ℃へ昇温後 1 時間保持，580 ℃へ昇温後 2 時間保持，800 ℃へ昇温後 1 時間保持し，酸化チタン触媒を作製した．また，この粉末触媒に対し，粉末 X 線回折測定(Rigaku, UltimaIV)による相同定を実施した．

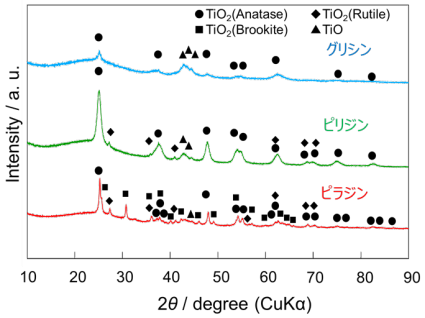


Fig. 2. XRD patterns of titanium oxides synthesized from different organic ligands.

3．結果および考察

Fig.1 に，配位子をグリシン・ピリジンカルボン酸・ピラジンカルボン酸とした酸化チタン触媒(以下，各触媒をグリシン・ピリジン・ピラジンと表記する)の ORR 分極曲線を示す．グリシン・ピリジンに比べて，ピラジンは 0.9 V 付近から ORR 電流が流れ始め，高い ORR 活性を有することがわかる．これは，配位子として選定したピラジンカルボン酸の寄与によるものと考えられる．これらの触媒の結晶相を調べるため，XRD による生成相の同定を行った．Fig.2 に，これらの触媒の XRD パターンを示す．いずれの触媒も，Anatase 相の存在が確認できるが，特にピラジンは，他の触媒に比べ鋭いピーク形状を持ち，高い結晶性を持つ Anatase 相の存在が示唆された．これは，配位子の選択により，Anatase 相の結晶性が制御可能であることを示唆している．加えてピラジンでは，他の 2 つには見られない Brookite 相の生成が確認された．この Brookite 相の形成と ORR 活性の相関については，まだ十分な知見が得られていないので今後の検討が必要である．以上より，酸化チタン触媒の ORR 活性は，C, N を含む配位子の影響を受けて変化することが分かった．特に，出発原料にピラジンカルボン酸を配位子とした酸化チタン触媒は，①良好な ORR 活性を有し，②Anatase 相の結晶成長を促進し，③Brookite 相を形成することが明らかとなった．

4．謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の援助のもとに行われている．関係各位に感謝致します．

5．参考文献

(1) T. Hayashi, A. Ishihara, T. Nagai, M. Arao, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, **209**, 1 (2016).
(2) S. Tominaka, A. Ishihara, T. Nagai and K. Ota, *ACS Omega*, **2**, 5209 (2017).
(3) 昭和電工株式会社， 酸素還元触媒およびその製造方法，並びに固体高分子形燃料電池，特開 2013-240785, 2013-12-05.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション2（一般講演2）

座長:石原 顕光(横浜国立大学)

2021年9月8日(水) 09:30 ～ 10:30 H会場(S6-3) (N302)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1H04] 積層2Dナノ空間を反応場とした Pt単原子の電気化学的析出

○小野 隆太郎[1]、森永 明日香[1]、堤 宏守[1]、片山 祐[1] （1. 山口大院創）

09:30 ～ 09:45

[1H05] リン酸/イオン液体混合電解質中における窒素ドープグラフェン触媒の酸素還元活性および耐久性の評価

○田中 千裕[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

09:45 ～ 10:00

[1H06] 水酸化物イオン伝導性イオン液体中における窒素ドープグラフェンの酸素還元活性評価

○若林 稜真[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

10:00 ～ 10:15

[1H07] 中温無加湿燃料電池の高性能化に向けた酸化チタン添加 PBIコンポジット電解質膜の作製と評価

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

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1H04

積層 2D ナノ空間を反応場とした Pt 単原子の電気化学的析出

○小野 隆太郎、森永 明日香、堤 宏守、片山 祐 (山口大院創)

In situ Electrochemical Metalization of Pt Complex in Layered Nanospaces

Ryutaro Ono, Asuka Morinaga, Hiromori Tsutsumi, Yu Katayama
(Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.)

1. 目的

エネルギー需要の高まりから、燃料電池などの高効率エネルギー変換デバイスが注目されている。しかし、その電極触媒に用いられる Pt は高価であり、またその活性も不十分である[1]。これらの解決に向け、サブナノサイズの粒子径をもつ Pt クラスターの電極触媒への応用が試みられているが、その合成には、複雑なマルチステップを要する[2]。一方、中山らは電気化学析出法を応用し、種々のカチオンを層間にトラップした層状 MnO_2 の簡便な合成に成功した[3]。そこで本研究では、Pt 単原子の合成場として MnO_2 層間のナノ空間の応用を検討した。具体的には、前駆体 Pt 錯体を層間へ収容し、ナノ空間内での電気化学的なメタル化を試みた。得られた触媒について、各種物性評価を行った。

2. 実験

50 mM $[CH_3(CH_2)_3]_4NCl$ (TBACl)–2 mM $MnSO_4・5H_2O$ を電解浴とし、1.0 $V_{Ag/AgCl}$ での定電位保持により TBA^+/MnO_2 を得た。その後、50 mM $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 溶液に 24 h 浸漬し、イオン交換した($Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$)。その後、サイクリックボルタンメトリー(CV)により $Pt(NH_3)_4^{2+}$のメタル化を試みた(Pt/MnO_2)。得られた電極を X 線回折(XRD)、X 線光電子分光法(XPS)にて観察した。CV 測定には三電極式セルを用い、電解質に 0.1 M KOH、作用極に TBA^+/MnO_2 もしくは Pt/MnO_2 電極、対極に炭素棒、参照極に Ag/AgCl を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1(a)に各電極の XRD、(b), (c)に XPS 測定の結果を示す。(a)より、全ての試料で層構造特有の等間隔の回折ピークを得た。$Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$ の回折ピーク位置から算出した層間距離は 0.74 nm であり、これは NH_3 分子サイズ(0.29 nm)と MnO_2 シートの結晶学的厚み(0.45 nm)の足し合わせに対応した。また、$Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$ の XPS スペクトルに Pt^{2+}と Pt^{4+}に由来するピーク[4]がみられたこと、カチオン性 N 種由来のピークが消滅し、NH_3 由来のピークがみられたことから、MnO_2 層間への $Pt(NH_3)_4^{2+}$錯体の導入を確認した。メタル化後の試料(Pt/MnO_2)について、(a)より算出した層間距離から MnO_2 シートの結晶学的厚みを引いた値は 0.24 nm となった。また、(b)にて 0 価の Pt 由来のピーク(Pt^0)に加えて 2 種類の Pt4f ピークが見られた[4]。Pt^0 の Pt4f ピーク位置は粒子径に依存するため[2]、サイズの異なる Pt 粒子の存在が示唆された。加えて、(c)にて NH_3 配位子由来のピークが消滅し、配位子の脱離が示唆されたことから、$Pt(NH_3)_4^{2+}$錯体がメタル化し、Pt が層間内に析出していることが示唆された。

Fig. 2 に TBA^+/MnO_2 と Pt/MnO_2 の 0.1 M KOH 中での CV 測定の結果を示す。Pt/MnO_2 では 0 V_{RHE} 付近に酸化還元電流が観測されたが、TBA^+/MnO_2 では酸化還元電流が見られなかった。この酸化還元電流は、Pt 上での水素酸化、水素発生電流にそれぞれ対応する[5]ことから、MnO_2 層間内に収容された Pt 粒子は、電気化学的に活性であることが明らかになった。

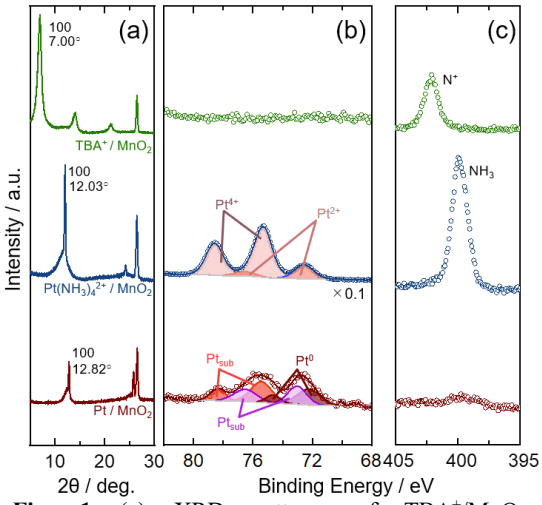


Fig. 1 (a) XRD patterns of TBA^+/MnO_2, $Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$, and Pt/MnO_2. XPS spectra of the (b) Pt4f and (c) N1s photoemission lines for TBA^+/MnO_2, $Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$, and Pt/MnO_2.

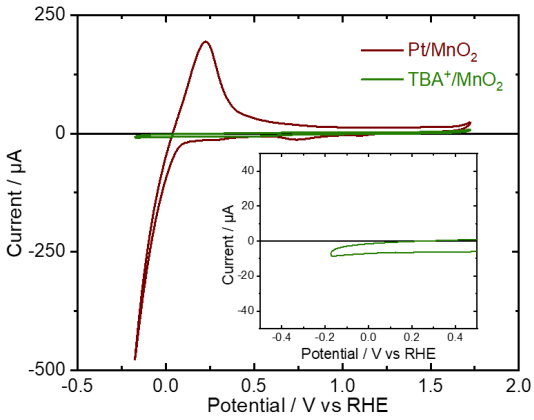


Fig. 2 CVs of TBA^+/MnO_2 and Pt/MnO_2 electrodes in 0.1 M KOH at a scan rate of 50 mV s^{-1}.

[1] W. Jing *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 17281–17284. [2] Y. T. Kim *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 407–411. [3] M. Nakayama *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 28098–28107. [4] J. Wu *et al. J. Power Sources* **2008**, 184, 1, 104–119. [5] R. Chen *et al. ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 1070−1075.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H05

リン酸/イオン液体混合電解質中における 窒素ドープグラフェン触媒の酸素還元活性および耐久性の評価

○田中　千裕，棟方　裕一，金村　聖志（東京都立大学）

Electrochemical Evaluation of Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Nitrogen-doped Graphene Catalysts in Phosphoric Acid / Ionic Liquid Mixed Electrolytes

Tanaka Chihiro, Hirokazu Munakata, and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan University)

１．目的

燃料電池の発電特性を高める手段の１つとして作動温度を 100 ℃～200 ℃の中温域にすることが挙げられる。当研究室では中温域で安定に使用できる電解質としてイオン液体(IL)の有望性を報告してきた[1]。また、IL にリン酸(PA)を添加した電解質が、熱的安定性だけでなくプロトン伝導性にも優れた中温無加湿燃料電池用電解質として機能することをこれまでに報告している[2]。電解質の開発が進められる一方、高価な白金触媒に代わる燃料電池触媒の探索が盛んに行われている。近年の研究で、窒素をドープしたカーボンナノチューブおよびグラフェンが酸素還元反応(ORR)活性を有し、4 電子還元反応が主に進行することが明らかにされている[3]。本研究では窒素ドープグラフェン(NG)触媒の PA/IL 混合電解質中における ORR 活性および耐久性を評価し、中温無加湿燃料電池における白金使用量低減の可能性を探索した。

２．実験

N,N-diethylmethylamine(dema)と trifluoromethanesulfonic acid(TfOH)を等モル量混合し、真空乾燥することでイオン液体[dema][TfO]を得た。[dema][TfO]と PA をモル比 1 : 1 で混合し、真空乾燥することで PA/IL(1:1)混合電解質を得た。参照極を可逆水素電極、対極を白金メッシュとし、作用極に NG、還元型酸化グラフェン(RGO)、白金担持カーボン(Pt/C)をそれぞれ用いて、電位範囲 0.05～1.2V vs. RHE、掃引速度 5 mV/s、回転速度 1600 rpm、120 ℃ の条件で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。また、電位範囲 1.0～1.5 V vs. RHE、掃引速度 500 mV/s でサイクリックボルタンメトリー測定を 2000 サイクル行い、耐久性試験(DT)を行った。

３．結果および考察

DT 前後の PA/IL(1:1)混合電解質中における 120 ℃ 酸素雰囲気下で得られた各電極触媒の LSV の結果をそれぞれ Fig. 1, 2, 3 に示す。ORR 開始電位(Onset potential)と、DT 前後の 0.2 V *vs.* RHE における電流密度の維持率(Durability)を Table. 1 にまとめた。Pt/C 触媒では、PA を添加することで、Onset potential と Durability の増加が見られた。これは PA/IL 間の相互作用が IL の白金に対する吸着を抑制したためであると考えられる。[dema][TfO]を含む電解質系においては、非白金触媒よりも白金触媒の方が ORR 活性が高く、白金触媒よりも非白金触媒の方が触媒の耐久性が高いことが分かった。

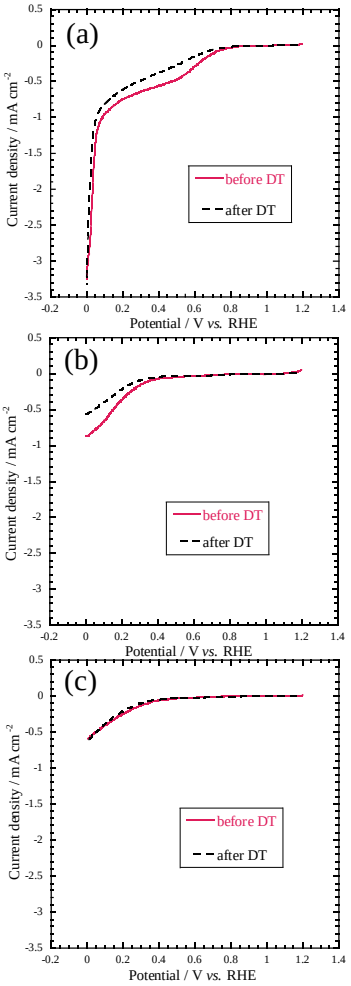


Fig. 1 ORR activity before and after DT of (a)Pt/C, (b)RGO and (c)NG in [dema][TfO] : PA = 1 : 1 at 120 ℃

Table. 1 Onset potential and durability

	Onset potential / V *vs.* RHE	Durability
Pt/C in IL	0.73	0.47
Pt/C in PA/IL	0.77	0.79
RGO in IL	0.56	1.00
RGO in PA/IL	0.51	0.69
NG in IL	0.41	0.91
NG in PA/IL	0.44	0.87

(1) H. Munakata, T. Tashita, M. Haibara and K. Kanamura, *ECS Transactions*, **33**, 463 (2010).
(2) J. Yu, S. Kikuchi, H. P. Peediyakkal, H. Munakata and K. Kanamura, *ECS Meeting Abstracts*, **MA2017-02** 1474 (2017).
(3) K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock and L. Dai, *Sci ence*, **323**, 760 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H06

水酸化物イオン伝導性イオン液体中における窒素ドープグラフェンの酸素還元活性評価

○若林 稜真，棟方 裕一，金村 聖志（東京都立大学）

Evaluation of Oxygen Reduction activity of nitrogen-doped graphene in OH- conducting ionic liquids

Ryoma Wakabayashi, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan University)

１．目的

燃料電池の本格的な普及のためには高価な白金触媒の使用量低減が課題になっている。しかし、現行の固体高分子形燃料電池の電解質は強酸性であるため、白金を主体とした貴金属触媒以外は容易に溶解し、安定に使用できない。一方、水酸化物イオン伝導性の電解質を用いたアルカリ形燃料電池では、金属の溶解性が低いため、ニッケルなどの金属を触媒として利用可能である。しかし、それらの活性や耐久性は貴金属触媒に比べて十分とはいえない。そこで、本研究では、新たな電解質として水をほとんど介在せず水酸化物イオンを伝導できるイオン液体系電解質を用い、カーボン系材料に着目して非白金触媒の実現性を調査した。

２．実験

Kumar らの方法[1]を参考にし、1-buthyl-3-methylimidazolium bromide と水酸化ナトリウムを等モル混合し、アセトンで複数回洗浄した後にイオン交換法によって 1-buthyl-3-methylimidazolium hydroxide（bmimOH）を合成した。得られた bmimOH と 1-buthyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide (bmimTFSI)をモル比 bmimOH/bmimTFSI = 1/7 で混合したものを電解質として用いた。白金電極，glassy carbon （GC）電極，nitrogen-doped graphene（NG）[2]をコーティングした GC（NG on GC）電極を作用極とし、対極に白金メッシュ、参照極に可逆水素電極（RHE）を用いて、30, 60, 90, 120 ℃で電気化学測定を行った。酸素飽和の条件下で得られたサイクリックボルタモグラムより、各作用極の酸素還元活性を評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に酸素雰囲気、120 ℃の条件下で得られた各電極のサイクリックボルタモグラムを示す。これまでに報告されている水溶液系では GC よりも白金の方が高い活性を示す。一方、本研究で用いた水酸化物イオン伝導性イオン液体中では白金電極よりも GC 電極の方が優れた酸素還元活性を示した。Table.1 に得られた酸素還元開始電位（E_{onset}）を示す。白金電極（0.29 *vs.* RHE）に比べて、より貴な電位（0.39 *vs.* RHE）から酸素還元反応が進行し、電流値も大きな値が得られた。また、GC 電極の酸素還元活性は窒素をドープしたグラフェンで修飾することでさらに向上（0.44 *vs.* RHE）した。これは窒素をドープしたことで触媒表面の電子状態が変化し、酸素還元が促進されたと推測される。しかし、いずれの触媒を用いた場合に大きな過電圧が観測されており、今後さらなる過電圧の低減が求められる。

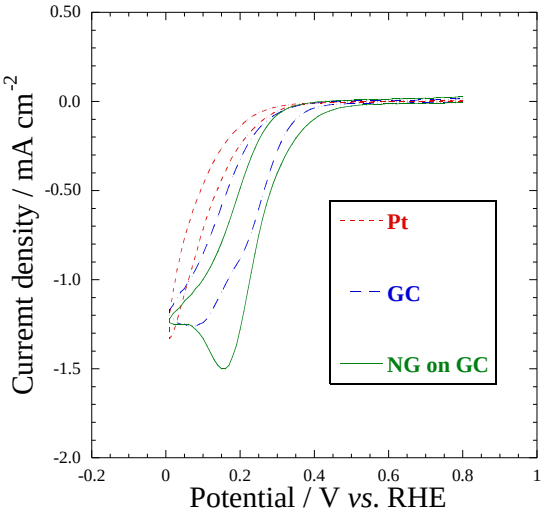


Fig.1 Cyclic voltammograms of Pt, GC, NG on GC electrodes in O_2 saturated bmimOH/bmimTFSI=1/7 at 120 ℃ at a scan rate of 50 mVs^{-1}.

Table.1 Onset potential of oxygen reduction reaction（E_{onset}/ V *vs.* RHE） of Pt, GC, NG on GC electrodes in bmimOH/bmimTFSI=1/7.

Catalysts	30 ℃	120 ℃
Pt	0.10	0.29
GC	0.24	0.39
NG on GC	0.25	0.44

(1) A. Kumar et al., *Green Chem.*, **13**, 2459-2463, (2011).
(2) H. P. Peediyakkal et al., *Electrochemistry*, **87**, 35-46, (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H07

中温無加湿燃料電池の高性能化に向けた 酸化チタン添加 PBI コンポジット電解質膜の作製と評価

○前川啓一郎[1]，Kyaw Zay Ya[1]，河村剛[1]，松田厚範[1]（豊橋技科大[1]）

Preparation and Characterization of Titanium Oxide-Doped PBI Composite Electrolyte Membranes for Higher Performance of Medium-Temperature Anhydrous Fuel Cells

Keiichiro Maegawa,[1] Kyaw Zay Ya,[1] Go Kawamura,[1] and Atsunori Matsuda[1] (Toyohashi Univ. Tech.,[1])

１．目的

現在、リン酸(PA)をドープしたポリベンゾイミダゾール(PA-PBI)を電解質膜として使用し、150℃以上の中温無加湿条件でも作動する燃料電池が注目されている。電力密度の更なる向上に向けて PA-PBI のプロトン伝導性の向上が鍵となる。一般に、PA のドープ量を上げることでプロトン伝導性を向上させることができるが、多量ドープは PA の浸出を引き起こし、プロトン伝導度の低下や燃料電池セルの腐食の原因となる。そこで本研究では、PBI 電解質中に添加することで PA の吸着材として作用し、PA の浸出を抑制できる可能性を有する[1]、酸化チタン(TiO_2)系の材料に着目した。今回は、ナノ粒子およびナノワイヤ等の異なる形状を有する TiO_2 を PBI に添加し、その影響を評価する。

２．実験

TiO_2(P25)と水酸化カリウム水溶液 (KOH, 10M) を混合し、30 分間超音波を印加し、その後スターラーによって 2h 攪拌した。得られた溶液をテフロン製のオートクレーブに入れ、180ºC, 48h の条件で水熱処理を行った。ろ過によってサンプルを回収し、希塩酸、イオン交換水、メタノールで洗浄した。得られた粉末を 80ºC で 12h 乾燥させて溶媒を取り除き、最後に 700ºC, 2h の条件で熱処理を行うことで TiO_2 ナノワイヤを得た。電解質への適用では、これまでの知見に基づいて TiO_2(P25)および TiO_2 ナノワイヤを PBI に対して 2 wt.%になるように PBI 溶液へ添加し、撹拌・超音波処理後、スラリーをガラスシャーレに流し込み、60ºC～120ºC の温度条件で段階的に昇温し、一晩乾燥した。得られた電解質膜は 5h の温水処理を行ったのち、リン酸 (85%) に浸漬してリン酸をドープした (リン酸ドープレベル PADL=8mol)。上記で得られた PBI 電解質膜を用いて膜電極複合体 (MEA) を作製し、無加湿、160ºC の条件で燃料電池特性を評価した。

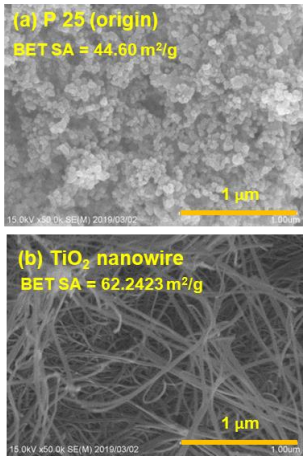


Fig.1 SEM images of TiO_2-P25, TiO_2-P-25 nanowires.

３．結果および考察

Fig.1 の SEM 画像より、TiO_2(P25)のアルカリ溶液下での水熱処理によって、TiO_2 ナノワイヤが合成できることを確認した。TiO_2 ナノワイヤは数十ナノメートル程度の直径を有し、BET 比表面積は 62.24m^2 g^{-1} であった。

P25 および TiO_2 ナノワイヤを添加した PBI 膜にリン酸をドープし、プロトン伝導性の評価を行った。P25 を添加した膜のプロトン伝導性は添加前よりも低い値を示した。一方で、TiO_2 ナノワイヤを添加した膜のプロトン伝導性は、添加前の Pure PBI 膜よりも向上した。P25 と同様に TiO_2 ナノワイヤ自体はプロトン伝導性を示さないが、膜にドープされたリン酸が膜内部の TiO_2 ナノワイヤに吸着してプロトン伝導チャネルを形成し、それによってプロトン伝導性が向上したのではないかと推察される。コンポジット膜の燃料電池特性試験(H_2/O_2, Pt 0.5mg cm^{-2})を行った結果を Fig.2 に示す。TiO_2 ナノワイヤを添加したサンプルでは 600mW cm^{-2} を超える非常に高い最大電力密度を確認し、その出力をおよそ 32h 以上にわたって安定して維持することができた。TiO_2 ナノワイヤと相互作用したリン酸が示す高いプロトン伝導性によって、高出力が実現したものと考えられる。発表当日は、TiO_2 ナノワイヤの添加によって高い特性を示したメカニズムについて評価・解析した結果も報告する。

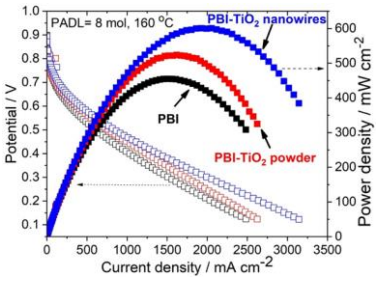


Fig.2 Power density curves of PBI, P25 doped-PBI and TiO_2 nanowires doped-PBI membranes with PADL = 8mol at 160ºC.

謝辞：本研究の一部は NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業」(JPNP20003)の支援を受けて行った。

(1) K. Z. Ya, K. Kumazawa, G. Kawamura, H. Muto, and A. Matsuda, *J. Ceram. Soc. Japan*, **10**, 126, 789-793 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション3（一般講演3）

座長:石原 達己(九州大学)

2021年9月8日(水) 10:45 ～ 11:45 H会場(S6-3) (N302)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1H08] 液相酸化処理したカーボンブラックの熱処理法による窒素ドープとその酸素還元活性評価

○立花 直樹[1]、染川 正一[1] （1. 東京都立産業技術研究センター）

10:45 ～ 11:00

[1H09] The Optimization of Chemically Drilled Defective Carbon Nanotube for Oxygen Reduction Reaction (ORR)

○Zhang Lijie[1]、Huang Tianqi[1]、脇 慶子[1] （1. 東京工業大学）

11:00 ～ 11:15

[1H10] 電気化学質量分析を用いた二機能性空気極における炭素腐食反応の解析

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

11:15 ～ 11:30

[1H11] 塩基性 OER環境下で消耗しないナノ構造炭素材料の耐食機構

○佐藤 優樹[1]、コワルスキ ダミアン[1,2]、北野 翔[1]、青木 芳尚[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学、2. ワルシャワ大学）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

1H08

液相酸化処理したカーボンブラックの熱処理法による窒素ドープとその酸素還元活性評価

○立花直樹、染川正一（東京都立産業技術研究センター）

Nitrogen-doped carbon synthesized using nitric acid-treated carbon black via a thermal treatment and their electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction

Naoki Tachibana and Shoichi Somekawa (Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute)

１．目的

金属空気電池の正極で進行する酸素還元反応に対して白金等の貴金属触媒は優れた活性を示すが、コストが高い。窒素ドープカーボンは高い酸素還元活性を示すことから注目されている。表面に種々の酸素官能基をもつ酸化グラフェンを窒素源とあわせて加熱すると、酸素官能基が脱離して窒素がドープされ、数パーセント以上の窒素濃度をもつ窒素ドープグラフェンを容易に得ることができる [1]。カーボンブラック（CB）は細孔が発達して比表面積が大きいだけでなく、その細孔が酸素の拡散パスを形成するため触媒担体としてよく用いられるが、表面の酸素官能基が少ないため、これを窒素源と混合して熱処理して得た窒素ドープ多孔性カーボン（NPC）の窒素濃度は 0.14%にとどまる [2]。本研究では、硝酸処理温度を変化させて酸素官能基量を変化させた CB を炭素源、シアナミドを窒素源として NPC を合成し、その酸素還元活性を評価した。

２．実験

CB（EC600JD，ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ，比表面積: 1,270 $m^2\ g^{-1}$）を 40℃、60℃、80℃もしくは 100℃で 3 時間、濃硝酸で処理した。この酸処理した CB にシアナミド水溶液を含浸し、蒸発乾固した後、得られた混合粉末を窒素フロー下で昇温して 550℃で 4 時間保持した後、さらに昇温して 1000℃、4 時間で熱処理して NPC を得た。酸処理した CB および NPC を以降、CB-*X* および NPC-*X* とそれぞれ示す（*X* は CB の酸処理温度）。得られた NPC を酸素飽和の 0.1 M りん酸緩衝液（pH=7.0）中で回転ディスク電極法により酸素還元活性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に合成した NPC の窒素濃度の炭素源として用いた CB の酸素濃度に対する依存性を示す。硝酸処理温度の増加に伴って酸素官能基量が増加し、これに従って NPC の窒素濃度は増加した。Fig. 2 に CB-100 および窒素フロー下で 550℃4 時間で熱処理した CB-100 の昇温脱離測定結果を示す。CO_2 脱離において CB-100 の約 300℃に確認できるピークは carboxyl、450℃付近のショルダーは lactone にそれぞれ対応する。anhydride は CO および CO_2 に分解して約 400℃から 800℃の範囲にわたって脱離する。CO 脱離において約 700℃に確認できるピークは ether および hydroxyl に対応し、これに約 900℃にピークをもつ quinone および carbonyl 由来の脱離が重なっていると考えられる。一方、550℃で 4 時間熱処理した CB-100 は carboxyl および lactone が脱離したため、これらの CO_2 ピークは確認できなかった。この熱処理によって酸素濃度が 13.32%から約半分の 6.37%に減少したが、この熱処理した CB-100 を炭素源として合成した NPC の窒素濃度は 2.17%であり、NPC-100 の窒素濃度（2.45%）に対する減少率は 11%ほどに留まった。したがって、硝酸処理した CB に対する窒素ドープは主に 550℃以上で起きていると考えられ、anhydride、ether、hydroxyl、quinone および carbonyl を含む酸素官能基が還元されて窒素がドープされていることが示唆された。

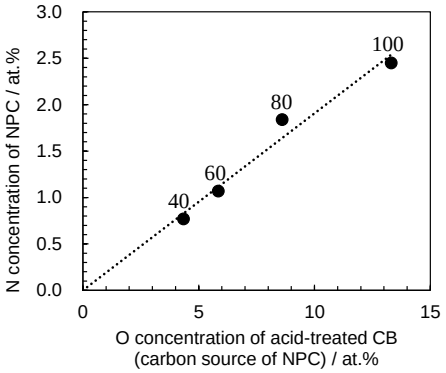


Fig. 1 XPS 測定した NPC の窒素濃度の炭素源として用いた酸処理 CB の酸素濃度依存性（各点上の数字は硝酸処理温度）

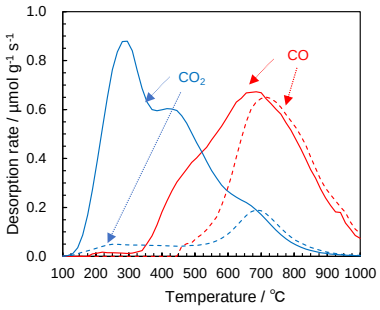


Fig. 2 CB-100（実線）および熱処理（550℃ 4 時間、窒素フロー）を施した CB-100（破線）の昇温脱離測定結果

最後に各 NPC の酸素還元活性を回転ディスク電極法により評価した。NPC-40、NPC-60、NPC-80 の順に、窒素濃度の増加に従って活性支配電流値が大きくなった。NPC-100 は合成した NPC の中では窒素濃度が最も高かったが、酸素還元活性は最も低かった。これは、100℃の硝酸処理によって細孔構造が破壊されて比表面積（492 $m^2\ g^{-1}$）が小さくなって表面の活性サイトが減少したためであると考えられる。

(1) X. Li et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15939–15944 (2009).　(2) N. Tachibana et al, *Carbon*, **115**, 515–525 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H09

The Optimization of Chemically Drilled Defective Carbon Nanotube for Oxygen Reduction Reaction (ORR)

Lijie Zhang (D2), Tianqi Huang, Keiko Waki (Tokyo Tech)

1. Introduction

In recent years, carbon nanotubes (CNTs)-based ORR electrocatalysts have attracted a lot of attentions due to its appropriate physical and chemical properties. The intrinsic defects in CNTs have been found to have ability to catalyze ORR in the acidic electrolytes. However, complex and harsh conditions, such as unzipping pristine CNTs by H_2SO_4 and $KMnO_4$ [1], removing guest atoms by elevated temperature [2], were usually required to create high active defect sites in carbon structure. To produce high active defective carbon nanotube, a careful control of the oxidation process on CNTs is necessary. In this study, cobalt oxides (CoO_x) catalysts were employed to chemically drill the CNTs in a relatively mild condition. Here, we optimized the oxidation condition (annealing temperature and time) for chemically drilling CNTs and studied the effect of the defectiveness of CNTs on ORR performance.

2. Experimental

The multi-walled carbon nanotube (MWCNTs, diameter: 15nm, length: ca. 3 μm.) was first purified by heating and acid treatment following our previous report [3]. $Co(NO_3)_2$ was deposited on the treated MWCNTs by sonication and drying. The obtained powder was annealed at 300 °C under Ar atmosphere. Defective MWCNTs (DMWNTs) were prepared by chemically drill MWCNTs using CoO_x as oxidation catalysts. To carefully control the oxidation condition, rapid thermal annealing (RTA) was used for oxidation the CNTs in several seconds by using IR-lamp heater and then their ORR activity was evaluated by the cyclic voltammogram (CV) and the linear sweep voltammetry (LSV). The defective nature of DMWNT was studied by Raman.

3. Results and Discussion

The oxidation was conducted by increasing the oxidation temperature up to different annealing temperatures (270 °C, 335 °C, 400 °C, 440 °C, 480 °C). While the temperature was precisely raised up in 8~9 s as shown in Figure 1 (a), the time kept proceeding serious oxidation can be varied from a few seconds to a few ten seconds. The DMWNTs produced by quick oxidation showed higher onset potential than 25 minutes/270 °C oxidized DMWNTs using traditional heater (0.48 V vs RHE), indicating quick oxidation can create defect sites with high ORR activity without fully damage the CNTs. As a result, the defective nature of DMWNTs showed a volcano trend to the oxidation temperature, with the highest I_d/I_g ratio of 1.64 for the 400 °C annealed DMWNTs. Furthermore, the ORR performance measured by CV and LSV also showed the same volcano trend to the oxidation temperature, with the highest onset potential 0.77 V vs RHE at 400 °C. On the other hand, the electron transfer number obtained from the RRDE measurement was around 2.5, indicating a dominant 2-electron reaction pathway of ORR for the non-doped DMWNTs.

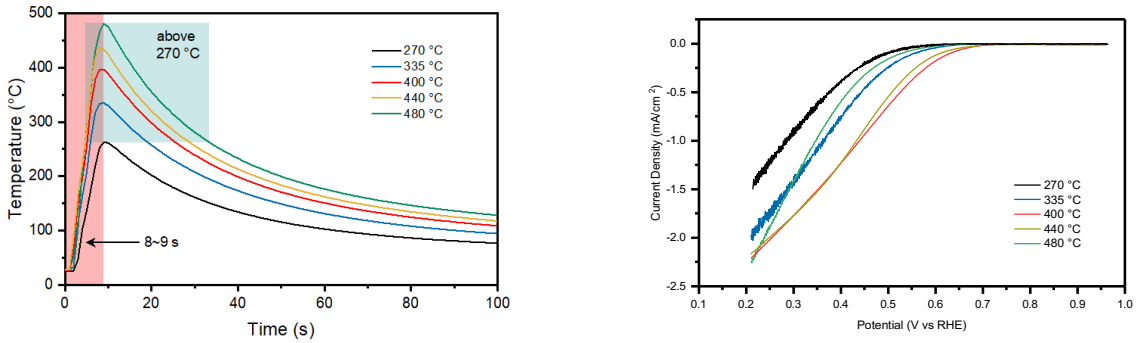


Fig 1. (a) Annealing temperature of quick oxidation. (b) RDE polarization plots of DMWNT catalysts oxidizied under different temperture in 0.1 M $HClO_4$. Rotating speed: 1600 rpm. Scan rate: 5 mV/s.

(1) L. Xue , Y. Li, X. Liu, Q. Liu, J. Shang, H. Duan, L. Dai, J. Shui, *Nat. Commun.,* **9**, 3819, (2018).
(2) Y. Jia, L. Zhang, L. Zhuang, H. Liu, X. Yan, X. Wang, J. Liu, J. Wang, Y. Zheng, Z. Xiao, E. Taran, J. Chen, D, Yang, Z. Zhu, S. Wang, L. Dai, X. Yao, *Nat. Catal.,* **2**, 688, (2019).
(3) K.Waki, R. A. Wong, H. S. Oktaviano, T. Fujio, T. Nagai, K. Kimoto, K. Yamata, *Energy Environ. Sci.,* **7**, 1950 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H10

電気化学質量分析を用いた二機能性空気極における炭素腐食反応の解析

○喜田樹里，池澤篤憲，荒井創（東工大）

Investigation of Carbon Corrosion Reaction in Bifunctional Air Electrodes Using Online Mass-Spectroscopy

Juri Kida, Atsunori Ikezawa, and Hajime Arai (Tokyo Tech.)

１．目的

アルカリ水溶液を用いる金属空気二次電池は、正極に空気中の酸素を利用できる高エネルギー密度の電池系であり、低コストかつ高安全性という特徴を合わせ持つことから、次世代の蓄電デバイスとして期待されている。一般的に、正極の二機能性空気極には、高い電子導電性と比表面積を持つ炭素材料が用いられている。しかし、充電時に副反応として起こる炭素腐食反応により、親水性の増大や二酸化炭素等としての電極損失が起こり、フラッティングや活性面積の減少により過電圧が増大するという課題がある。炭素腐食反応を抑制するための指針を得るためには、反応生成物を解析してその発生メカニズムを明らかにする必要がある。しかし、炭素腐食反応の主生成物である二酸化炭素は、電解液であるアルカリ水溶液への溶解性が極めて高く、高い時間分解能での検出が困難であるという課題がある。アルカリ水溶液系において二酸化炭素を高い時間分解能で検出する方法としては、疎水膜上に形成した薄膜電極や中和反応器を備えたフローセルを利用した電気化学質量分析法が報告されているが [1,2]、前者は適用可能な電極材料が限られるという問題があり、後者は検出感度が比較的低いという問題がある。そこで本研究では、比較的多くの電極材料に適用可能かつ、電解液へ溶解する前に二酸化炭素を検出することが可能な、多孔質ガス拡散電極を用いた電気化学質量分析系を構築し、アルカリ水溶液における炭素腐食反応のメカニズムに関する知見を得ることを目的とした。

２．実験

二機能性触媒を担持した炭素の腐食挙動を調べる前の基礎検討として、白金担持炭素の腐食挙動を調べた。作用極に市販の白金担持炭素ガス拡散電極、対極に Pt メッシュ、参照極に Hg/HgO、電解液に 1.0 mol dm^{-3}KOH 水溶液を用いた三電極式セルを構築した。作用極のガス拡散層側には、キャリアガスとして He をパージさせ、電極近傍に配置したキャピラリーから、質量分析計を備えた真空チャンバーへ一部のガスを取り込んだ。走査範囲 0 – 1.3 V *vs.* Hg/HgO、走査速度 10 mV s^{-1} の条件でサイクリックボルタンメトリーを行いながら、質量分析計で酸素（m/z = 32）および二酸化炭素（m/z = 44）の質量信号を検出した。

３．結果および考察

サイクリックボルタモグラム（CV 図）および質量信号のサイクリックボルタモグラム（MSCV 図）を Fig. 1 に示す。電流の増大に対応して酸素および二酸化炭素の質量信号が明確に増大した。いずれの MSCV も CV に近い挙動を示したことから、本測定系では比較的高い時間分解能で、アルカリ水溶液系における酸素と及び二酸化炭素を検出できることが明らかとなった。白金担持炭素の腐食挙動に関するより詳細な議論や、二機能性触媒を担持した炭素の反応挙動については当日報告する予定である。

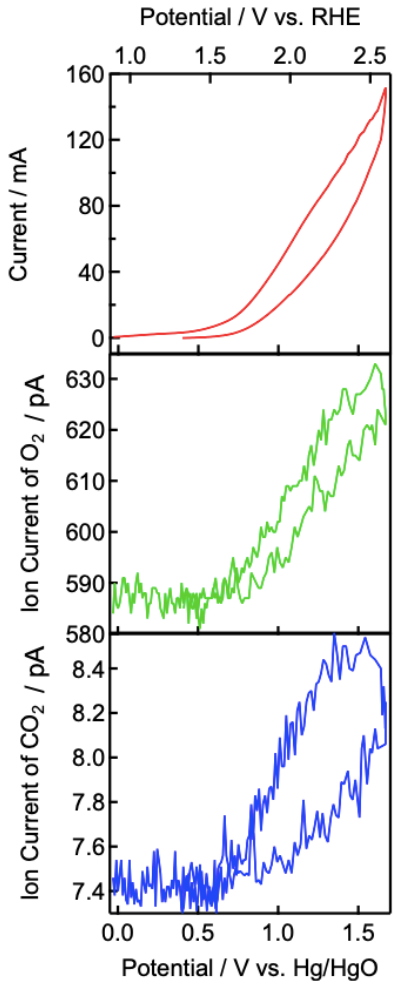


Fig. 1 CV and MSCV of the Pt/C gas diffusion electrode.

(1) D.Bayer et al., *Int J. Hydrog. Energy*, **35**, 12660 (2010).
(2) Sandra Möller et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 1585-1589 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H11

塩基性 OER 環境下で消耗しないナノ構造炭素材料の耐食機構

○佐藤 優樹[1]，Damian Kowalski[1, 2]，北野 翔[1]，青木 芳尚[1]，幅崎 浩樹[1]（北海道大[1]，ワルシャワ大[2]）

High corrosion resistance of nanocarbons with high graphitization degree in alkaline OER environment

Yuki Sato,[1] Damian Kowalski[1, 2], Sho Kitano[1], Yoshitaka Aoki[1], and Hiroki Habazaki[1]
(Hokkaido University[1], University of Warsaw[2])

１．緒言

高エネルギー密度二次電池である水系金属空気二次電池の空気極には，酸化物触媒への導電性の付与と放電反応である酸素還元反応への助触媒効果とを目的として，炭素材料が添加される。しかし，空気極は充電時に酸素発生反応（OER）が進行する 1.6 V vs RHE 以上の高電位に曝されることから，炭素の酸化劣化による電極性能低下が課題となる。筆者らは，最近，ナノサイズのグラフェンがファイバー長軸方向に積み重なった高黒鉛化プレートレット構造炭素ナノファイバー（pCNF）が，4.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液中 1.8 V vs RHE（OER 環境下）での 1 か月の耐久性試験を経てもその形状・導電剤性能を維持することを見出している [1]。本研究では，この pCNF の耐食機構を解明すべく，電解前後の同一位置分析（IL-SEM）および電解後 pCNF の TEM 観察を行うことで，酸化消耗の程度を定量化するとともに，酸化消耗の方位依存性を検討した。

２．実験方法

pCNF はポーラスアルミナ皮膜を鋳型，ポリ塩化ビニルを前駆体とする液相鋳型炭素化法 [1] により合成し，Ar 中 2400℃にて熱処理することで試料とした。比較として，市販の炭素導電剤（TB，トーカブラック#3800，東海カーボン）を用いた。酸化消耗の前後による形態変化を評価すべく，IL-SEM 分析を行った。電極には炭素材料を担持した金グリッドを用い，OER 環境下での電解（4.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液中，室温，白金対極，Hg/HgO/4MKOH 参照極，1.8 V vs RHE）に供した。この前後の炭素材料 SEM 像を解析することで，炭素材料のアノード腐食挙動を追跡した。また，電解酸化後の pCNF を TEM 観察し，その微細構造を解析した。

３．結果および考察

Fig. 1a は今回試料に供した pCNF の TEM 写真である。pCNF の黒鉛構造は発達しており，ファイバーの端部は炭素基底面，側面はグラフェン数層のループ構造で覆われている。このファイバー径は 59±10 nm であり，鋳型の細孔径とほぼ一致する。この試料を IL-SEM 分析に供し，電解前後の形態変化を解析した。4 mol dm^{-3} KOH 水溶液中 1.8 V vs RHE において 48 時間の電解に供しても，その平均ファイバー径は 58±7 nm と殆ど変化していなかった。一方，長軸方向にはそのファイバー長さが減少していた。この平均減少量は，24 時間電解後で 11±9 nm，48 時間電解後で 21±14 nm だった。すなわち，4 mol dm^{-3} KOH 水溶液中 1.8 V vs RHE において，pCNF は，短軸方向には殆ど酸化溶解せず，炭素の基底面が露出した長軸方向に約 0.22 nm h^{-1} の速度で酸化消耗する。炭素基底面が露出した高黒鉛化度炭素である TB 粒子について，同様に，IL-SEM による解析を試みた。同じ電位で 24 時間電解すると，粒子径は 11±5 nm 減少し，48 時間後には 16±12 nm 減少していた。以上から，pCNF および TB 粒子において，炭素基底面の酸化消耗速度はほぼ等しいとわかる。

この酸化消耗の機構を詳細に検討すべく，電解後 pCNF の TEM 観察を行った。IL-SEM 観察の結果からはファイバー径の明瞭な減少を確認できなかったが，24 時間電解後 pCNF の TEM 写真（**Fig. 1b**）をみると，ファイバー側面の構造は大きく変化していた。電解前に存在していた側面のループ構造は消失し，炭素六角網面のエッジ面が露出していることが確認できる。したがって，電解酸化によりループ状の炭素基底面は酸化消耗するが，露出したエッジ面は酸化消耗速度が極めて小さく，pCNF の酸化消耗を抑制していることが示唆される。すなわち，アルカリ性電解液中高電位下での炭素の酸化消耗を抑制するには，pCNF のように，表面に炭素六角網面のエッジ面が露出した高黒鉛化炭素を設計することが有効であると推察される。

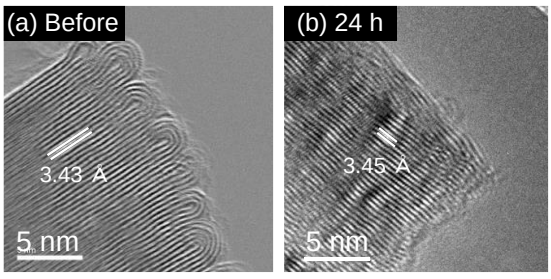


Fig. 1 HRTEM images of pCNFs (a) before and (b) after anodic oxidation at 1.8 V vs RHE in 4.0 mol dm^{-3} KOH aq. for 24 h.

(1) Y. Sato *et al*., *Appl. Cat. A,* **597**, 117555 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション4（一般講演4）

座長:棟方 裕一(東京都立大学)

2021年9月8日(水) 13:30 ～ 14:15 H会場(S6-3) (N302)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1H12] MnO_2ナノシート/カーボンブラック複合触媒の調製と Li-空気電池用空気極触媒への適用

佐川 俊輔[1]、川染 南[1]、三上 拳斗[2]、○堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学、2. 東京農工大学）

13:30 ～ 13:45

[1H13] Effect of Al fiber dispersion in MnO_2 based air electrodes on the reversibility of Li-air batteries

○Lee Hae Seok[1]、Song Jun Tae[1]、高垣 敦[1]、石原 達己[1] （1. 九州大学）

13:45 ～ 14:00

[1H14] 鉄系めっき電極の金属空気電池の空気極としての展開応用

○瀧澤 玲雄[1]、吉原 佐知雄[1]、石川 祥久[2]、元井 健一郎[2]、及川 哲史[2] （1. 宇都宮大院、2. 日本プレーテック）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1H12

MnO_2ナノシート/カーボンブラック複合触媒の調製とLi-空気電池用空気極触媒への適用

佐川俊輔[1]，川染南[1]，三上拳斗[2]，○堀場達雄[1]，齋藤守弘[1]（成蹊大[1]，東京農工大[2]）

Preparation of Composite Catalyst of MnO_2 Nano Sheet / Carbon Black and its Application to Air Electrodes of Li-air Batteries
Shunsuke Sagawa,[1] Minami Kawasome,[1] Kento Mikami,[2] Tatsuo Horiba,[1] and Morihiro Saito[1]
(Seikei Univ.,[1] Tokyo Univ. Agriculture and Eng.[2])

１．目的

Li-空気二次電池は 3500 Wh/kg の高い理論エネルギー密度を有することから将来の二次電池としての高い期待が寄せられているものの、実用化のためには多くの課題も残されている。重要な課題の一つに空気極(正極)の高い充電過電圧がある。その抑制のため、これまでに貴金属、金属酸化物などの電極触媒や LiBr などのレドックスメデイエータを用いることが研究されてきた。本報告では、酸化物触媒としての二酸化マンガン(MnO_2)に注目した。MnO_2 は、酸素還元触媒の機能を有するうえに、ナノシート化することにより空気極の反応生成物である Li_2O_2 の酸化分解触媒の機能を発揮することを著者らは既に報告してきた [1, 2]。本報告では、MnO_2 ナノシート(Mn-NS)触媒の調製方法を改良し、その析出状態と触媒性能への影響を考察した。

２．実験

既報を参考にして Mn-NS を調製し [2, 3]、担体としてケッチェンブラック（KB, Lion Corp.）を用いた。従来は Mn-NS の分散液を調製したのちに KB に担持して Mn-NS/KB 複合触媒を調製する 2-pot 法を用いていたのに対し、本報告では、KB スラリー中で Mn-NS を生成する 1-pot 法を用いた。得られた複合触媒は水洗乾燥後に PVDF バインダを加えてスラリーとし、カーボンペーパー（トレカペーパー、東レ）の電極基体に塗布して空気極触媒とした。この空気極をセパレータ（Celgard 2400）を介して Li 金属負極と対向する試験セルを組み立てた。電解液には 1 M LiTFSI/テトラグライム(G4)を用いた。このセルを 30 ℃の下で O_2 を供給し、200 mA /g-KB の定電流と 500 mAh / g-KB 定容量の条件で放充電サイクルを繰り返した。

３．結果および考察

Mn-NS の調製に用いる TMAOH(水酸化テトラメチルアンモニウム)がバーネサイト型 MnO_2 の層間に挿入されることにより、ナノシート化が進行する [4]。その濃度の生成状態に対する影響を調べるために、1.0 M, 0.75 M, 0.50 M の 3 水準の濃度にて Mn-NS/KB 複合触媒を調製した。Fig. 1 にそれぞれの濃度で調製したものを用いた Li-O_2 電池のサイクリックボルタモグラムを示す、2.3 V 付近のカソード電流と 3.5 V 近傍のアノード電流の値は明確な TMAOH 濃度依存性は、触媒活性の違いを示唆しており、セル性能との良い相関性を示していた。発表では、TMAOH の濃度の影響および調製条件の影響についての詳細な検討結果と合わせて議論する。

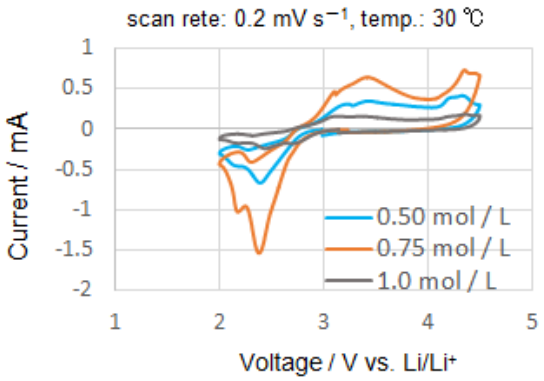


Fig. 1 Cyclic voltammetry of Li-O_2 cells under O_2 flow.

謝辞

本研究は、科研費基盤研究(C)(18K05290)の支援を受けて行われた。

参考文献

(1) H. Cheng, K. Scott, *J. Power Sources*, **195**, 1370 (2010).
(2) M. Saito, S. Kosaka, P. Novak et al., *Electrochim. Acta*, **252**, 192 (2017).
(3) K. Kai, Y. Yoshida, H. Kageyama et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15938 (2008).
(4) Z. Liu, K. Ooi, H. Konoh, W. Tang, T. Tomida, *Langmuir*, **16**, 4154 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H13

Effect of Al fiber dispersion in MnO_2 based air electrodes on the reversibility of Li-air batteries

○Lee Hae Seok[1], Song Jun Tae[1], 高垣 敦[1], 石原 達己[1]（九州大学[1]）

Effect of Al fiber dispersion in MnO_2 based air electrodes on the reversibility of Li-air batteries

Hae Seok Lee,[1] Jun Tae Song,[1] Atsushi Takagaki,[1] and Tatsumi Ishihara[1] (Kyushu Univ.[1])

１．目的

Li-air battery is one of the promising alternatives to the widely used Li-ion batteries, which are considered to be close to their theoretical capacity limits. The potential of Li-air batteries lies in its large theoretical energy and its environment-compatibility resulting from its use of oxygen in air. However, there are obstacles to overcome for Li-air batteries to be put into practical use, such as their low practical discharge capacities and poor cycling stability. The primary reason for such problems is the deposition of insulating discharge products, such as lithium peroxide (Li_2O_2) and lithium carbonate (Li_2CO_3), blocking the active sites on the cathode. To address this issue, an efficient decomposition of the discharge products upon charging is essential. Therefore, this study focuses on the dispersion of conductive fibers in the air electrode to establish and maintain a conductive network within the electrode to fully utilize the active sites of the electrode and facilitate the decomposition of the discharge products.

２．実験

For the electrodes, a mixture of α-MnO_2, Ketjen Black, palladium, and PTFE was pressed onto a stainless-steel mesh current collector and used as the air electrode, and lithium foil pressed onto a current collector was used as the anode. For the dispersion of conductive fibers, the fibers and the air electrode materials without the PTFE binder in ethanol were mixed and dried. The mixture was then combined with the PTFE binder to be used as the air electrode. LiTFSI was dissolved into a solvent mixture of tetraglyme (TEGDME) and ethylene carbonate (EC) to prepare 1.0M LiTFSI TEGDME/EC(3/1) electrolyte used. Teflon type cells were assembled in an Ar-filled glovebox, and the cell was put into oxygen atmosphere. The cells were cycled to assess the cells performance, and the electrodes were observed with SEM for the deposition and decomposition of discharge products.

３．結果および考察

Different conductive fibers were examined to establish conductive pathways within the air electrodes which can achieve better decomposition of the discharge products. Among the three fibers of vapor-grown carbon fiber (VGCF), single-walled carbon nanotube (SWCNT), and Al fiber, VGCF and SWCNT showed higher discharge capacities than Al fiber up to 10 cycles. However, both fibrous carbon materials started to show steep decreases in capacities after the 10th cycle. On the other hand, although Al fiber-dispersed cell showed lower initial capacities compared to the other fibers, it was still considerably higher than the pristine air electrode. Furthermore, it could be confirmed that the Al fiber-dispersed cell showed a slower and gradual capacity decay, maintaining higher capacities for a longer cycle number. After confirming the positive effect that Al fiber dispersion in the air electrode has in the Li-air battery performance, different amounts of Al fiber were dispersed to optimize the dispersion amount. From the results of the first cycle, the cell with 6.4wt% Al fiber dispersed in the air electrode showed the highest discharge capacity. The cycling performance of the cells also showed the higher performance at 6.4wt% Al fiber dispersed air electrode. From impedance analysis, internal resistance of the air electrode became larger after discharge and gradually increased with cycle number. In contrast, Al fiber dispersed air electrode showed smaller resistance during cycles. Aside from the electrochemical measurements of the Li-air cells, the electrodes were analyzed to study the effect of Al fiber dispersion in the deposition and decomposition of discharge products that affect the cycling performance of the cells.

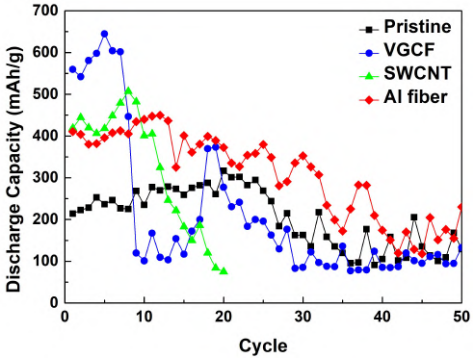


Fig. 1. Cycling performance of cells with different conductive fibers dispersed in the air electrode

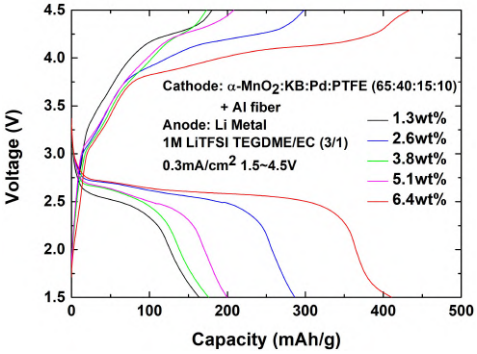


Fig. 2. First discharge and charge curves of cells with different amounts of Al fiber dispersion in the air electrode

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H14

鉄系めっき電極の金属空気電池の空気極としての展開応用

○瀧澤玲雄[1]，吉原佐知雄[1]（宇都宮大院[1]）
石川祥久[2]，元井健一郎[2]，及川哲史[2]（日本プレーテック[2]）
Reo Takizawa,[1] Sachio Yoshihara[1] (Graduate School, Utsunomiya Univ.[1])
Yoshifusa Ishikawa,[2] Kenichiro Motoi,[2] Tetsushi Oikawa[2](Nippon Platec [2])

1．緒言

近年、環境への負荷の軽減ができる蓄電池として注目されている金属空気電池には触媒として白金などといった高価かつ希少な物質が用いられている．本研究では，金属空気電池の空気極の白金代替材料としてステンレス板に鉄，ニッケル，タングステンの三元系合金めっきを施しためっき電極について表面観察や電気化学測定を行い，その空気極としての特性を評価した．

2．実験方法

基板としてステンレス（SUS430）の平滑板を用いた．前処理としてニッケルストライクめっきを施した．その後，1×2 cm^2にマスキングを行った．Fe・Ni・W の金属成分を含むめっき浴を作製した．本報告では，同じ浴組成の溶液の pH を変更した 2 種類を作製した．pH 調整には硫酸を用いた．Table 1 にその浴組成を示す．作用極に前処理を行ったステンレス板，対極に Ni 板を用いて，電流密度 50 mA/cm^2 で定電流電解法によりそれぞれ 30 分間めっきを行った．作製した基板を SEM-EDX にて表面観察及び元素分析を行った．酸素発生・還元反応に対する活性評価方法として，作用極に作製した合金めっき電極，対極に白金，参照極に SCE 電極、電解液に 0.1 M KOH を用い，走査速度 1 mV/s で LSV 測定を行った．

Table 1 めっき浴組成

浴組成	mol/dm^3
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.04
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.08
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0.12
H_3BO_3	0.16
H_3Cit	0.02
$Na_3Cit \cdot 2H_2O$	0.19
pH	① 7 ② 3.5

3．結果および考察

Fe-Ni-W 合金めっき①の SEM 画像を Figure 1，②の SEM 画像を Figure 2 に示す．①では表面に凹凸が見られ，一部ひび割れも観察された．②では①と比較して非常に平滑な表面が得られているが、大きな亀裂のようなものも観察された．続いて、酸素発生反応（以下 OER）に対する LSV 測定結果を Figure 3，酸素還元反応（以下 ORR）に対する LSV 測定結果を Figure 4 に示す．OER 測定の結果は①と②でほとんど差がなく，どちらも酸素発生電位が 0.55 V *vs*.SCE 付近であった．対して ORR 測定の結果は①と②で差があり，①の酸素還元電位は-0.57 V *vs*.SCE 付近，②は-0.65 V *vs*.SCE 付近であった．酸素-金属間結合は酸素の 2p 軌道と金属の d 軌道の共有結合の強さが ORR 活性に 影響を与えていると考えられている．そのため電位に差があった原因としては②に比べ①のめっき中の W 割合が多く，W は高活性の Pt と同じ 5d 軌道を有し，酸素分子の解離吸着につながった為と考えられる．

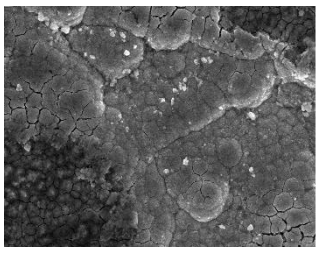


Figure 1 Fe-Ni-W めっき①

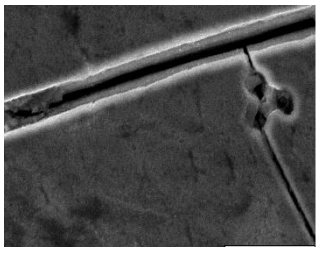


Figure 2 Fe-Ni-W めっき②

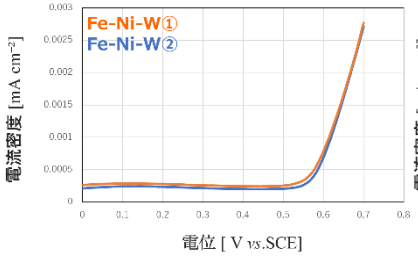


Figure 3 Fe-Ni-W めっきの OER 測定

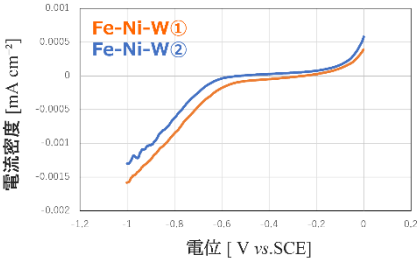


Figure 4 Fe-Ni-W めっきの ORR 測定

4．参考文献

Sachio Yoshihara, Hikari Otake, Jiu Sasaki, Application of Fe-Ni-W Plated Film Electrode to Zinc-Air Battery, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*,57~64 Vol.7 No.12, December 2019

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション5（一般講演5）

座長:齋藤 守弘(成蹊大学)

2021年9月8日(水) 14:15 〜 15:00 H会場(S6-3) (N302)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1H15] 金属空気二次電池用のコバルト添加バナジン酸塩ガラス二元機能空気極触媒の開発 Development of bifunctional air-electrode catalyst using Co-containing vanadate glass for rechargeable metal-air batter

○松尾 紗絵子[1]、櫻木 貴久[1]、今村 涼太[1]、松迫 駿介[1]、中原 日向[1]、湯浅 雅賀[1]、西田 哲明[2]、岡 伸人[1]（1. 近畿大学、2. 環境材料研究所）

14:15 〜 14:30

[1H16] 亜鉛-空気二次電池の空気極のための噴霧熱分解法による $NiCo_2O_4$ マイクロカプセルの合成

○キム ソン[1]、猪石 佑以子[1]、Song Jun Tae[1]、高垣 敦[1]、石原 達己[1]（1. 九州大学）

14:30 〜 14:45

[1H17] リチウム酸素電池のカソード極における溶媒安定性： その場赤外反射吸収分光測定による検討

○永井 隆太[1]、神成 幸輝[2]、葛 愛民[2]、井上 賢一[2]、叶 深[2,3]（1. 東北大理、2. 東北大院理、3. 京大ESICB）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1H15

金属空気二次電池用のコバルト添加バナジン酸塩ガラス二元機能空気極触媒の開発

○松尾紗絵子[1]，櫻木貴久[1]，今村涼太[1]，松迫駿介[1]，中原日向[1]，湯浅雅賀[1]，西田哲明[2]，岡伸人[1]
（近畿大学[1]，環境材料研究所[2]）

Development of bifunctional air-electrode catalyst using Co-containing vanadate glass for rechargeable metal-air battery

Saeko Matsuo,[1]Takahisa Sakuragi,[1]Ryota Imamura,[1]Shunsuke Matsusako,[1]Hyuga Nakahara,[1]Masayoshi Yuasa,[1]
Tetsuaki Nishida,[2]Nobuto Oka,[1] (Kindai Univ.,[1] Environmental Materials Inst.[2])

１．目的

金属－空気電池は大気中の酸素を正極活物質として用いるため、リチウムイオン電池よりも数倍高いエネルギー密度を有する。金属－空気電池を二次電池として使用するためには、空気極上で放電（酸素還元）と充電（酸素発生）を担う二元機能空気極触媒が必要となる。これまで我々は V_2O_5 を主成分とし、貴金属や希少金属フリーの導電性バナジン酸塩ガラスを空気極触媒として開発してきた[1]。本研究では様々な濃度の酸化コバルト(III)を添加したバナジン酸塩ガラスを開発し、それらの空気極触媒能を評価し、更に回転リングディスク電極（RRDE）測定により酸素還元反応機構の解明を行った。

２．実験

$BaCO_3$, Fe_2O_3, Co_3O_4, および V_2O_5 の必要量を混合し、溶融急冷法により $20BaO\cdot(10\text{-}x)Fe_2O_3\cdot xCo_3O_4\cdot 70V_2O_5$ ガラス（x= 0-10）を作製した。その後、一部のガラスは 450 ℃で 15～300 min 熱処理した。これらのガラスを用いて空気極を作製し、参照極に Hg/HgO、対極に Pt メッシュ、電解質に 8 M KOH 水溶液を用いた電気化学セル（半電池）を作製し、空気極の酸素還元能と酸素発生能を評価した。RRDE 測定では、酸素還元反応における反応電子数を求めた。

３．結果および考察

Fig. 1 に $20BaO\cdot 5Fe_2O_3\cdot 5Co_3O_4\cdot 70V_2O_5$ ガラスを空気極とする電気化学セル（半電池）の酸素還元能（放電反応）と酸素発生能（充電反応）を示す。併せて比較対象として従来材料の一つである $LaNiO_3$ 空気極触媒の結果[2]を記載した。Fig. 1 から分かるように本研究で合成したバナジン酸塩ガラスはいずれも優れた二元機能空気極触媒を有し、$LaNiO_3$ を大きく上回る性能を有することが確認された。また RRDE 測定では、空気極触媒表面における酸素還元反応に関わる電子数は、3.2 程度であることが分かった。

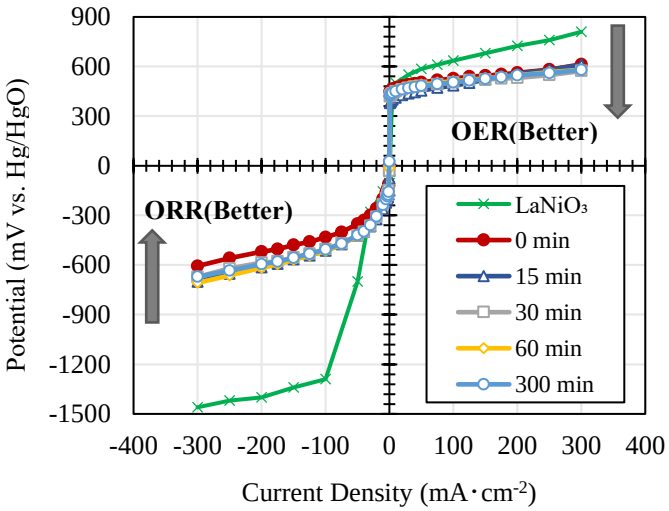


Fig. 1. Electrochemical performance of $20BaO\cdot 5Fe_2O_3\cdot 5Co_3O_4\cdot 70V_2O_5$ glass catalyst annealed at 450 ℃ for 0-300 min and that of $LaNiO_3$ [2].

(1) 岡伸人，西田哲明，湯浅雅賀，宮本孟，空気極用触媒およびその製造方法，特願 2018-107475 (出願日 2018 年 6 月 5 日).
(2) M. Yuasa, M. Nishida, T. Kida, N. Yamazoe, and K. Shimanoe, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) A605-A610.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H16

亜鉛-空気二次電池の空気極のための 噴霧熱分解法による $NiCo_2O_4$ マイクロカプセルの合成

○キム ソン [1]，猪石 佑以子 [1]，Song Jun Tae[1]，高垣 敦 [1]，石原 達己 [1]（九州大学 [1]）

Synthesis of $NiCo_2O_4$ microcapsules with spray pyrolysis for air electrode of zinc-air rechargeable batteries
SUN KIM[1], Yuiko Inoishi[1], Jun Tae Song[1], Atsushi Takagaki[1], and Tatsumi Ishihara [1] (Kyushu University[1])

１．目的

電気自動車の高性能化に伴い、現在バッテリーとして主に用いられているリチウムイオン電池に比べて、より高容量な電池が求められている。空気電池は、大気中の酸素を正極活物質として用いて高いエネルギー密度を実現できることから、電気自動車の新しいエネルギー源として注目されている。特に亜鉛-空気電池は、負極として亜鉛を用いるため安定性が高く、一次電池としての高い性能が証明されているという長所を持つ。しかし、二次電池化には空気極触媒の安定性と可逆性を向上する必要がある。

本研究では、超音波噴霧熱分解法を用いて安定したマイクロカプセル構造の $NiCo_2O_4$ を合成し、その空気極特性と可逆性を評価した。[1][2]

２．実験

出発原料として $Ni_xFe_{1-x}Co_2O_4$ の組成になるように混合した 0.05 M の硝酸塩溶液を用い、超音波噴霧熱分解法で触媒を調製した。原料に有機物を添加する場合には、金属：有機物のモル比か 1：1 になるように（有機物 0.15 M）添加した。管状炉で、400℃、3 L/min の Air をキャリアーガスとして焼成を行った。

触媒の空気極特性と可逆性を評価するため、回転リングディスク電極（RRDE）と、ガス拡散層（GDL）を空気極として用いた三極法での測定を行った。空気極特性の測定では、作用極に RRDE、対極に Pt 線、参照極に可逆水素電極（RHE）、電解液に 0.1 M KOH を用い、onset 電位を比較した。可逆性の測定では、作用極に触媒を塗布した GDL、対極に Pt メッシュ、参照極に Hg/HgO 電極、電解液に 8 M KOH を用い、充放電の繰り返しサイクル特性を比較した。

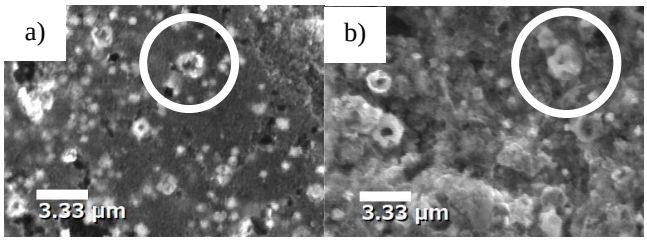


Fig.1 SEM image of GDL electrode before/after charge-discharge cycles (a)before、b)after)

３．結果および考察

噴霧熱分解法で、液滴の球状を反映した、内部に中空を持つマイクロカプセル状の触媒粒子が得られた。触媒は比表面積約 80 $m^2\ g^{-1}$ と 1-2 nm の細孔を有するメソポーラス構造を有している。また、マイクロカプセル構造は高い安定性を示し、Fig.1 の充放電サイクル測定前後の SEM 観察からも、測定後にもマイクロカプセル構造が保たれている事が分かった。

酸化物触媒の合成に多く用いられている水熱合成で調製した同組成の触媒と比べて、噴霧熱分解法で調製した触媒は充放電サイクルに対する優れた可逆性と高い積算容量を示した（Fig.2）。測定後にも触媒が電極上に明確に残っており、組成もほとんど変化がなかったことからメソポーラス $Ni(Fe)Co_2O_4$ は優れた安定性があることが分かった。また、Fe の添加量によって空気極特性に違いが生じ、$Ni_{0.8}Fe_{0.2}Co_2O_4$ が最も高い触媒活性を示した。以上より、噴霧熱分解法で得た $Ni(Fe)Co_2O_4$ は優れた空気極特性と可逆性を有することが分かった。

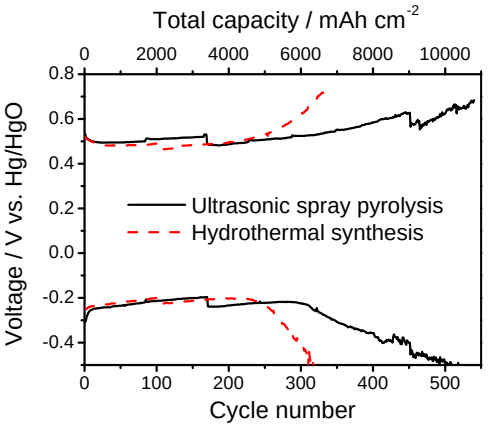


Fig.2 Durability of $NiCo_2O_4$ microcapsule catalyst obtained by ultrasonic spray pyrolysis

[1] Y. G. Li et al., Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 5257–5275.
[2] G. Toussaint et al., ECS Trans., 2010, 28, 25.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H17

リチウム酸素電池のカソード極における溶媒安定性：その場赤外反射吸収分光測定による検討

○永井隆太[1]，神成幸輝[2]，葛愛民[2]，井上賢一[2]，叶深[2,3]（東北大理[1]，東北大院理[2]，京大 ESICB[3]）

Solvent Stability of Lithium-Oxygen Batteries: Investigation with In Situ Infrared Reflection Absorption Spectroscopy
Ryuuta Nagai,[1] Koki Kannari,[2] Ge Aimin[2], Ken-ichi Inoue[2], and Shen Ye[2, 3] (1. Faculty of Science, Tohoku Univ., 2. Graduate School of Science, Tohoku Univ., 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto Univ.)

1．目的

リチウム酸素電池は，現在広い用途で使用されているリチウムイオン電池とくらべ 5 倍近くの理論エネルギー密度を持つことから，石油燃料などを代替する次世代のエネルギー源になることが期待されている[1]．リチウム酸素電池の実用化に向けた障壁の一つに，酸素還元反応(ORR)と酸素発生反応(OER)による放電・充電サイクル中での溶媒などの電池構成物の分解劣化や，それに伴う充放電容量の急速な減退が挙げられる．その原因として，リチウム酸素電池の反応サイクル内において発生する O_2^-ラジカルなどの活性酸素種が引き起こす，溶媒分解を含む副反応が考えられている[2]．しかし，溶媒分解が起こる電位や反応機構の詳細などは明らかになっていない． 本研究では，これらの副反応による溶媒分解の抑制を目指して，リチウム酸素電池を作動させている際の溶媒の安定性の評価を行った．

2．実験

本研究では，専用に開発した三電極式電気化学セルを用い，ポテンショスタットで電位を制御しながら行う赤外反射吸収分光法(Infrared Reflection Absorption Spectroscopy; IRRAS)によりカソード表面近傍における電解生成物のその場観測を行った．作用極にはスパッタ法により作成した金電極を用い，対極および参照極にはリチウム金属を用いた．溶媒の比較を行うために，ジメチルスルホキシド(Dimethyl Sulfoxide; DMSO)とテトラエチレングリコールジメチルエーテル(Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether; TEGDME)を溶媒としたリチウム塩の電解液を用いた．電解液に O_2 ないし Ar を飽和させることで，活性酸素種の有無による反応経路の違いについて観察した．

3．結果および考察

ポテンショスタットで電位を制御しながら，ORR に続く OER 中の IRRAS スペクトルを測定した．その結果，$LiClO_4$/DMSO においては O_2 飽和系でのみ 1730 cm^{-1} 付近のピークの増加が観測された．Figure 1 に Ar 飽和系および O_2 飽和系の $LiClO_4$/DMSO でそれぞれ観測された 1730 cm^{-1} 付近のピーク強度を電極電位に対してプロットした図を示す．Ar 飽和系(赤色)においては電位に対してほとんどピーク強度が変化しないのに対して，O_2 飽和系(黒色)では電位の上昇とともにピーク強度が顕著に増加することが明らかとなった．1730cm^{-1} 付近のピークはカルボニル種に特徴的な吸収であると帰属できる．本測定において，カルボニル種の炭素源となりうるのは溶媒のみであることから，OER で発生した活性酸素種による溶媒分解が起こっていることが考えられる．本発表では，TEGDME を溶媒として行った同様の実験結果との比較を基に，溶媒分解反応機構の詳細や溶媒の安定性について議論を行う予定である．

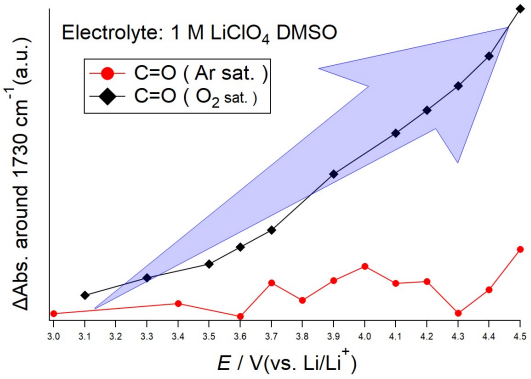


Figure 1. IR peak intensity (1730 cm^{-1}) plotted as a function of the applied potential (vs Li/Li^+) in Ar-saturated (red) and O_2-saturated (black) 1 M $LiClO_4$/DMSO.

【参考文献】
(1) Aurbach, D., McCloskey, B. D., Nazar, L. F., & Bruce, P. G., *Nature Energy* **1**, 9 (2016).
(2) Black, R., Oh, S. H., Lee, J. H., Yim, T., Adams, B., & Nazar, L. F., *Journal of the American Chemical Society*, **134,** 6 (2012)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション6（一般講演6）

座長:青木 芳尚(北海道大学)

2021年9月8日(水) 15:15 〜 16:15 H会場(S6-3) (N302)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1H18] ペロブスカイト構造を有する酸素発生触媒における活性変化挙動解析

〇井上 雄太[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. 京都大学大学院）

15:15 〜 15:30

[1H19] アルカリ水溶液中における Sr-Fe系層状ペロブスカイト型酸化物の充放電挙動解析（2）

〇田代 駿介[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、近藤 靖幸[1]、横山 悠子[2]、安部 武志[1] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学産官学連携本部）

15:30 〜 15:45

[1H20] Srドープによる La-Co-Mn複合酸化物のスピン制御と酸素還元および生成活性の評価

〇難波 大[1]、朝倉 博行[1,3]、細川 三郎[2,3]、寺村 謙太郎[1,3]、田中 庸裕[1,3] （1. 京都大学、2. 京都工繊大、3. 京大触媒電池）

15:45 〜 16:00

[1H21] Alドープによる $LaNiO_3$の構造安定化と酸素還元反応活性への影響

〇廣瀬 駿[1]、朝倉 博行[1,2]、細川 三郎[2,3]、寺村 謙太郎[1,2]、田中 庸裕[1,2] （1. 京都大、2. 京大触媒電池、3. 京都工繊大）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1H18

ペロブスカイト構造を有する酸素発生触媒における活性変化挙動解析

○井上雄太，宮原雄人，宮崎晃平，近藤靖幸，横山悠子，安部武志（京大院工）

Controlling change of oxygen evolution activities on perovskite electrocatalysts

Yuta Inoue, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, Yasuyuki Kondo, Yuko Yokoyama, and Takeshi Abe
(Graduate School of Engineering, Kyoto University)

１．目的

ペロブスカイト型酸化物は亜鉛–空気二次電池や水電解装置における酸素発生反応（OER）を促進する有望な触媒として期待されており，なかでも $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$（BSCF）は特に高い活性を示すことが知られている．BSCF が有する特異性の一つとして，OER 測定の経過とともに活性が増加する例と変化しない例がいずれも報告されていることが挙げられる [1, 2]．この活性の増加は OER が進行する高電位による BSCF 表面の非晶質化によってもたらされていることが主張されているが [1]，これらの活性増加および構造変化を引き起こす要因を解析し，制御するような研究例はほとんどない．

我々は，BSCF の OER 触媒活性が電気化学的作用のみではなくアルカリ溶液中への浸漬による化学的作用によっても増加することをこれまでに明らかにしており，浸漬によって A サイトイオンが溶出していることを報告した [3]．本研究では，OER 活性の変化挙動について電解液依存性やペロブスカイト触媒組成依存性を評価することによって，活性増加を引き起こす要因について検討することを目的とした．

２．実験

BSCF と $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$（LSCF）はゾルーゲル法によって合成した．得られた触媒粉末を回転ディスク電極上（RDE）に担持したものを作用極，可逆水素電極（RHE）を参照極，白金線を対極とした三極式セルを構築し，繰り返しサイクリックボルタンメトリー（CV）を行うことで OER 活性評価および活性変化挙動解析を行った．電解液には酸素飽和 1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液，または A サイトイオンの溶出を抑制するため OH^- 濃度を 1.0 mol dm^{-3} とした Ba^{2+} 飽和 KOH 水溶液を用いた．また，電流値は触媒の比表面積を用いて規格化した．

３．結果および考察

右図に 1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液または Ba^{2+} 飽和水溶液を用いたときの OER 活性評価の結果を示す．1.0 mol dm^{-3} KOH 中では CV サイクルの経過とともに OER 活性は増加しており，既往の研究 [1] と同様の傾向が得られた．一方，Ba^{2+} 飽和水溶液中では CV サイクルに伴う活性の増加は起こらず、A サイトイオンの溶出を抑制することで活性増加が発現しないことが示唆された．LSCF を用いた場合，1.0 mol dm^{-3} KOH 中では CV サイクルに伴って OER 活性は増加しなかった．$Ba(OH)_2$ および $La(OH)_3$ の溶解度積はそれぞれ 10^{-3} および 10^{-19} 程度であり、La^{3+} はアルカリ溶液中にほとんど溶解しないと考えられる．以上の結果から，A サイトイオンの溶出がサイクルに伴うペロブスカイト触媒の活性増加を引き起こす要因の一つとなっていることが示唆された．

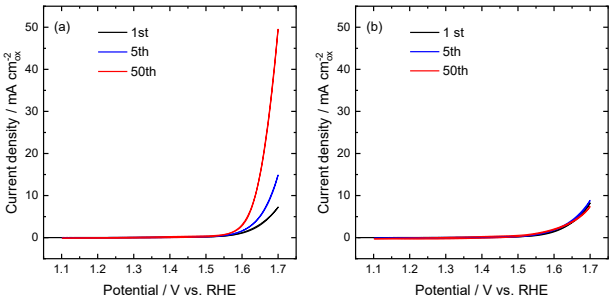


Fig. Cyclic voltammograms of BSCF RDEs at selected cycle in (a) 1 mol dm^{-3} KOH solution and (b) Ba-saturated 1 mol dm^{-3} OH^- solution.

その他の電解液を用いた OER 活性評価および活性変化挙動解析や他のペロブスカイト触媒との詳細な比較については当日報告する予定である．

(1) K. J. May, C. E. Carlton, K. A. Stoerzinger, M. Risch, J. Suntivich, Y. Lee, A. Grimaud, and Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 3264 (2012).
(2) X. Cheng, E. Fabbri, B. Kim, M. Nachtegaal, and T. J. Schmidt, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 13130 (2017).
(3) Y. Inoue, Y. Miyahara, K. Miyazaki, Y. Kondo, Y. Yokoyama, and T. Abe, *2021 年電気化学春季大会*, 3J04 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H19

アルカリ水溶液中における Sr-Fe 系層状ペロブスカイト型酸化物の充放電挙動解析 (2)

○田代駿介，宮原雄人，宮崎晃平，近藤靖幸，横山悠子，安部武志（京大院工）

Charge-discharge behavior of Sr-Fe layered perovskite oxides in alkaline media (2)

Shunsuke Tashiro, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, Yasuyuki Kondo, Yuko Yokoyama, and Takeshi Abe
(Graduate School of Engineering, Kyoto University)

1．目的

現在，低コストで安全性の高い水溶液を電解質として用いた二次電池の開発が期待されている．当研究室ではこれまでに，岩塩層（AO）とペロブスカイト層（ABO_3）からなる層状ペロブスカイト Ruddlesden-Popper 型酸化物（組成式：$A_{n+1}B_nO_{3n+1}$）の一つである $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$（n = 3）について，充放電反応がアルカリ水溶液中で進行することを明らかにしている [1]．$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ は初回放電反応に伴い，$LaSr_3Fe_3O_{10-2x}(OH)_{2x}\cdot yH_2O$ へと構造変化することが示唆されている [2] が，詳細な充放電反応機構は明らかになっていない．そこで，本研究では，その場 X 線吸収微細構造（XAFS）分光およびその場 X 線回折（XRD）測定を用い，$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の充放電反応機構を検討することを目的とした．

2．実験

$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ は La_2O_3, $SrCO_3$, Fe_2O_3 を原料とした固相法により合成した [3]．また，NbO 粉末を還元剤として用いた真空熱処理法 [4] により還元した．還元した試料を飽和水蒸気中で静置することにより $LaSr_3Fe_3O_{10-2x}(OH)_{2x}\cdot yH_2O$ を合成した．得られた粉末のキャラクタリゼーションには XRD 測定を用いた．充放電測定には三極式セルを用いた．作用極には合成した粉末，カーボンブラックとポリフッ化ビニリデンを混合してニッケル箔（その場 XAFS 分光）およびポリエチレンナフタレート（その場 XRD 測定）上に塗布したものを用いた．対極には白金，参照極には銀塩化銀電極，電解液には 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液を使用した．$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の充放電反応挙動の解析のために，$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ および $LaSr_3Fe_3O_{10-2x}(OH)_{2x}\cdot yH_2O$ に対して，その場 XAFS 分光を行った．その場 XAFS 分光は大型放射光施設 SPring–8 BL–28XU で行った．また，$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ に対して，その場 XRD 測定を行った．

3．結果および考察

その場 XAFS 分光により得られた $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の Fe K–edge XANES（X-ray Absorption Near Edge Structure）スペクトルを Fig. 1 に示す．放電，充電に伴って，スペクトルがそれぞれ低エネルギー側，高エネルギー側へシフトしていることが確認できた．つまり，$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の充放電に伴って，Fe の酸化還元が進行していることが明らかになった．また，$LaSr_3Fe_3O_{10-2x}(OH)_{2x}\cdot yH_2O$ の XANES スペクトルからも同様の結果が得られた．

また，その場 XRD 測定の結果から，初回放電に伴い，$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ に由来するピークが消失し，$LaSr_3Fe_3O_{10-2x}(OH)_{2x}\cdot yH_2O$ に由来すると考えられるピークが生じていることが明らかになった．後続する充放電反応では，$LaSr_3Fe_3O_{10-2x}(OH)_{2x}\cdot yH_2O$ に由来するピークのみが観察され，充放電に伴うピークシフトが確認された．この結果から，$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の初回放電反応は二相共存反応であり，後続する充放電反応は単相反応であると考えられる．

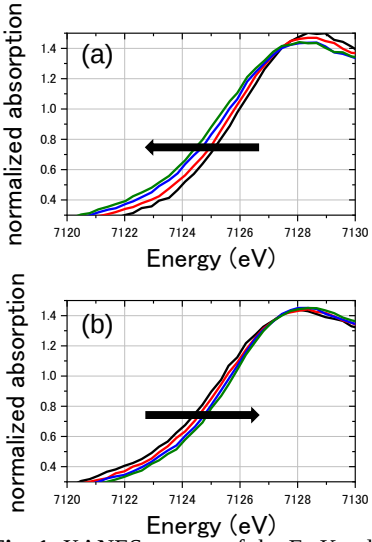


Fig. 1. XANES spectra of the Fe K–edge of $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ during (a) 1st discharge and (b) 2nd charge.

(1) K. Miyazaki, Y. Miyahara, T. Fukutsuka, and T. Abe, *21st International Conference on Solid State Ionics*, Italy (2017).
(2) 田代駿介，宮原雄人，宮崎晃平，近藤靖幸，横山悠子，安部武志，電気化学会第 88 回大会，3J15 (2021).
(3) J. H. Kim, K. T. Lee, Y. N. Kim, and A. Manthiram, *J. Mater. Chem.* **21**, 2482-2488 (2011).
(4) V. Øygarden, H. Fjellvåg, M. H. Sørby, and A. O. Sjåstad, *Inorg. Chem.* **55**, 7630-7636 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H20

Sr ドープによる La-Co-Mn 複合酸化物のスピン制御と酸素還元および生成活性の評価

○難波　大[1]，朝倉博行[1,2]，細川三郎[2,3]，寺村謙太郎[1,2]，田中庸裕[1,2]
（京都大[1]，京大触媒電池[2]，京都工繊大[3]）

Spin state control of La-Co-Mn perovskites by Sr doping for Oxygen Reduction/Evolution Reaction
Dai Namba,[1] Hiroyuki Asakura,[1,2] Saburo Hosokawa,[2,3] Kentaro Teramura,[1,2] and Tsunehiro Tanaka[1,2]
(Kyoto Univ.,[1] ESICB, Kyoto Univ.,[2] Kyoto Inst. Technol.[3])

１．目的

亜鉛空気電池，水電解，燃料電池において重要な酸素還元反応(ORR)や酸素生成反応(OER)には白金カーボンや酸化イリジウムといった貴金属触媒が用いられているが，高コストである点や逆反応に対しての活性が低い点に問題がある．ペロブスカイト型金属酸化物(ABO_3)は多様な遷移金属を用いて合成することができ，貴金属触媒に劣るものの，ORR および OER 両反応に対して触媒活性を示すため更なる触媒性能の向上を目的に検討が進められている．例えば，B サイトの e_g 電子数[1]や A サイト欠損量[2]は触媒活性と相関関係があると報告されている．本研究では ORR，OER 活性がそれぞれ高い $LaMnO_3$ と $LaCoO_3$ の系を組み合わせた La-Co-Mn 複合酸化物をベースに A サイトの La を Sr で置換することで Co と Mn の電子状態を制御し，活性の向上を試みた．

２．実験

Sr の置換割合を変えた $La_{1-x}Sr_xCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ は錯体重合法によって合成した．$La(NO_3)_3・6H_2O$，$SrCO_3$，$Co(NO_3)_2・6H_2O$ と $Mn(NO_3)_2・6H_2O$ をクエン酸水溶液に溶解させ，353 K で攪拌後，エチレングリコールを加え 403 K で熟成した．723 K で仮焼成した後，1073 K での本焼成を経て目的の金属酸化物を得た．合成した各触媒に対し，X 線回折，X 線光電子分光，窒素吸着測定，ヨードメトリー，X 線吸収分光によるキャラクタリゼーションを行った．電気化学活性評価は回転ディスク電極法によるリニアスイープボルタンメトリー(LSV)，サイクリックボルタンメトリー(CV)，インピーダンス測定(EIS)により行った．参照電極には可逆水素電極(RHE)，電解質には酸素飽和させた 0.1 M KOH 水溶液を使用し，LSV は回転速度 1600 rpm，掃引範囲は 1.1-0.4 V と 1.1-1.8 V, 掃引速度 10 mV/s の条件で実施し, CV は 20-100 mV/s, 1.0-1.2 V の範囲で行った．EIS は 1.6 V の定電位下で AC 振幅は 10 mV，測定周波数は 1 MHz-1 Hz の範囲で行った．

３．結果および考察

XRD のパターンから全ての触媒はペロブスカイト構造を示した．LSV による触媒活性の評価より，Sr をドープすることで ORR 及び OER の電流密度は向上し，置換割合と火山型の関係が得られた(Fig. 1)．窒素吸着測定，CV および EIS から Sr ドープによって触媒の表面積および電気二重層容量が増大し，電荷移動抵抗が減少したことが明らかになった．但し，表面積あたりの電流密度も同様の傾向を示したことから触媒活性が有意に変化していると考えられる．Co と Mn の電子状態を知るために XAFS 測定を行ったところ，Mn K-edge に変化がなかったが，Co K-edge の吸収端エネルギーは高エネルギー側へシフトし，Co のみ価数の増大が見られた．Sr ドープによる $LaCo_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 両触媒活性が火山型の変化を示す理由は，Co の価数変化および電荷移動抵抗の減少といった複数の要因に起因していると推測される．

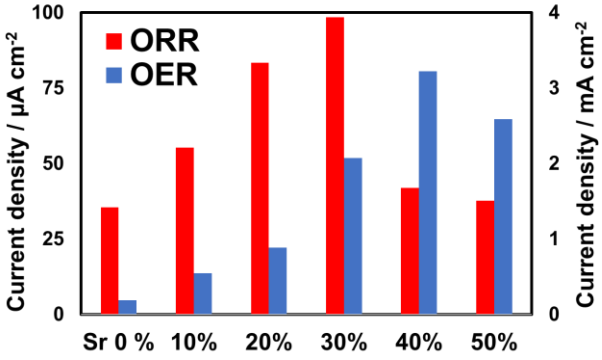


Fig. 1. Current density at 0.8 V and 1.6 V evaluated linear sweep voltammogram in ORR or OER region

(1) J. Suntivich, *et al.*, *Nat. Chem.*, **2011**, *3*, 547-548
(2) Y. Zhu, *et al.*, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*,1691-1697

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H21

Al ドープによる $LaNiO_3$ の構造安定化と酸素還元反応活性への影響

○廣瀬駿[1]，朝倉博行[1,2]，細川三郎[2,3]，寺村謙太郎[1,2]，田中庸裕[1,2]（京都大[1]，京大触媒電池[2]，京都工繊大[3]）

Structural Stability and Oxygen Reduction Reaction Activity of Al-doped $LaNiO_3$
Shun Hirose,[1] Hiroyuki Asakura,[1,2] Saburo Hosokawa[2,3], Kentaro Teramura[1,2] and Tsunehiro Tanaka[1,2] (Kyoto Univ.,[1] ESICB,[2] Kyoto Inst. of Tech.[3])

1．目的

空気金属電池等の正極反応である酸素還元反応を促進する電極触媒において，コストや資源の面から白金系触媒に代わる材料としてカーボン系材料やペロブスカイト型金属酸化物が検討されている．ペロブスカイト型金属酸化物は低コストである一方，触媒の活性及び安定性に大きな課題を抱えている．$LaNiO_3$ はペロブスカイト形金属酸化物触媒の中では比較的高活性な酸素還元触媒であるが，酸素還元反応を繰り返し行うことで活性が大きく低下する．当研究室のこれまでの研究より，活性低下の原因として反応電位における触媒自身の還元と結晶構造の変化が示唆された(Fig.1)．B サイト金属の Ni を一部 Al に置換することで還元状態において結晶構造が維持され，酸素吸蔵放出速度が向上するという既報[1]を元に，Al 置換 $LaNiO_3$ の還元状態の構造安定性と酸素還元活性及び活性安定性の関係について検討した．

Fig.1 Possible catalytic deterioration mechanism of $LaNiO_3$.

2．実験

$LaNi_{1-x}Al_xO_3$ の合成は錯体重合法を用いて行った．$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ と $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，$Al(NO_3) \cdot 9H_2O$ を金属源として x = 0，0.1，0.2，0.3 の化学量論比でクエン酸水溶液に溶解させたのち，エチレングリコールを加え 403 K で熟成した．723 K での焼成，1073 K での本焼成を経て目的の金属酸化物を得た．$LaNi_{1-x}Al_xO_3$ の酸素還元活性は回転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)にて行った．参照電極に可逆水素電極(RHE)，電解質に 0.1M KOH 水溶液を使用し，酸素飽和下で回転速度 1600 rpm，掃引速度 10 mv/s，掃引範囲 1.1 - 0.4 V の条件で測定を行った．触媒活性の安定性の測定として，クロノアンペロメトリー(CA)を LSV 同様の条件で 0.75 V の定電位で測定を行った．H_2-TPR 測定により，5% 水素雰囲気下で 313 K から 1073 K まで昇温した際の各試料の還元挙動を観察し，還元処理前後の XRD パターンから構造を確認した．

3．結果および考察

XRD パターンから，$LaNi_{1-x}Al_xO_3$ (x = 0-0.3)は菱面体晶系のペロブスカイト構造であり，Al が固溶していることが示唆された．XAFS 測定結果から，Ni の酸化数はいずれも等しく，Al への置換が活性サイトである Ni の電子状態に影響を及ぼさないことが示された．LSV 測定結果より Al 置換による Ni サイトの減少に伴う活性の低下が見られた．LSV を繰り返し行った結果は，2 回目以降において Al 置換系が $LaNiO_3$ の活性を上回り，耐久性の向上が示された．CA 測定の結果により Al 置換による触媒活性の安定化が確認された(Fig.2)．H_2-TPR を用いた考察より，Al 置換による還元状態の構造安定化が確認された．以上の結果から，Al 置換 $LaNiO_3$ は還元状態の結晶構造の変化が抑制され，触媒活性が安定化されたと結論づけた．高耐久なペロブスカイト型金属酸化物触媒の設計に還元雰囲気での構造安定性が重要な因子であることが示唆された．

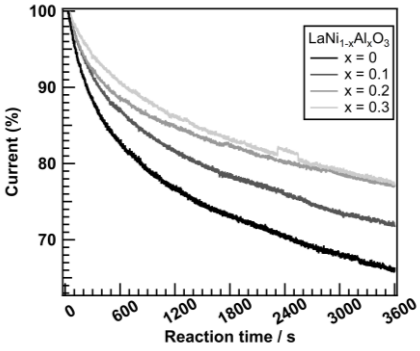


Fig.2 Chronoamperometry of $LaNi_{1-x}Al_xO_3$ (x = 0-0.3).

(1) Y. Goto, A Morikawa, T. Tanabe, and M. Iwasaki. *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 3179-3184 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3会場 | S 6．電池の新しい展開

セッション7（一般講演7）

座長:宮原 雄人(京都大学)

2021年9月8日(水) 16:15 〜 17:15 H会場(S6-3) (N302)

共催：電池技術委員会，大会実行委員会Zoomはこちら

[1H22] 過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発 I

○杉本 海斗[1]、大平 郁弥[1]、岡野 寛[1]、岩井 太一[2]、藪塚 武史[2]、高井 茂臣[2]、赤松 祐介[3]、細川 敏弘[3]、国仲 雅之[4]、三木 基実[4]、吉川 暹[2,4]、八尾 健[1,2,4] （1. 香川高等専門学校、2. 京都大学、3. (株)レクザム、4. (一社)イノベーションエネルギー ）

16:15 〜 16:30

[1H23] 過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発 II

○大平 郁弥[1]、杉本 海斗[1]、岡野 寛[1]、岩井 太一[2]、藪塚 武史[2]、高井 茂臣[2]、赤松 祐介[3]、細川 敏弘[3]、国仲 雅之[4]、三木 基実[4]、吉川 暹[2,4]、八尾 健[1,2,4] （1. 香川高専、2. 京都大学、3. (株)レクザム、4. (一社)イノベーションエネルギー）

16:30 〜 16:45

[1H24] 過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発III

○岡野 寛[1]、大平 郁弥[1]、杉本 海斗[1]、岩井 太一[2]、藪塚 武史[2]、高井 茂臣[2]、赤松 祐介[3]、細川 敏弘[3]、國中 雅之[4]、三木 基実[4]、吉川 暹[4,2]、八尾 健[4,2,1] （1. 香川高等専門学校、2. 京都大学、3. (株)レクザム、4. (一社)イノベーションエネルギー）

16:45 〜 17:00

[1H25] 過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発IV

○岡野 寛[1]、大平 郁弥[1]、杉本 海斗[1]、岩井 太一[2]、藪塚 武史[2]、高井 茂臣[2]、赤松 祐介[3]、細川 敏弘[3]、國中 雅之[4]、三木 基実[4]、吉川 暹[4,2]、八尾 健[4,2,1] （1. 香川高等専門学校、2. 京都大学、3. (株)レクザム、4. (一社)イノベーションエネルギー）

17:00 〜 17:15

©公益社団法人 電気化学会

1H22

過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発 I

○杉本海斗[1]，大平郁弥[1]，岡野寛[1]，岩井太一[2]，薮塚武史[2]，高井茂臣[2]，赤松祐介[3]，細川敏弘[3]，
國中雅之[4]，三木基実[4]，吉川暹[2,4]，八尾健[1,2,4]
（香川高専[1]，京都大[2]，㈱レクザム[3]，(一社)イノベーションエネルギー[4]）
Development of New Type Lead-Acid Batteries with High Resistance to Over Discharge I.
Kaito Sugimoto[1], Fumiya Ohira[1], Hiroshi Okano[1], Taichi Iwai[2], Takeshi Yabutsuka[2], Shigeomi Takai[2], Yusuke Akamatsu,[3] Toshihiro Hosokawa [3], Masayuki Kuninaka[4], Motomi Miki[4], Susumu Yoshikaw[2,4]and Takeshi Yao[1,2,4]
(NIT Kagawa [1], Kyoto Univ. [2], Rexxam Co.,Ltd. [3], Innovation Energy Inc.[4])

１．目的

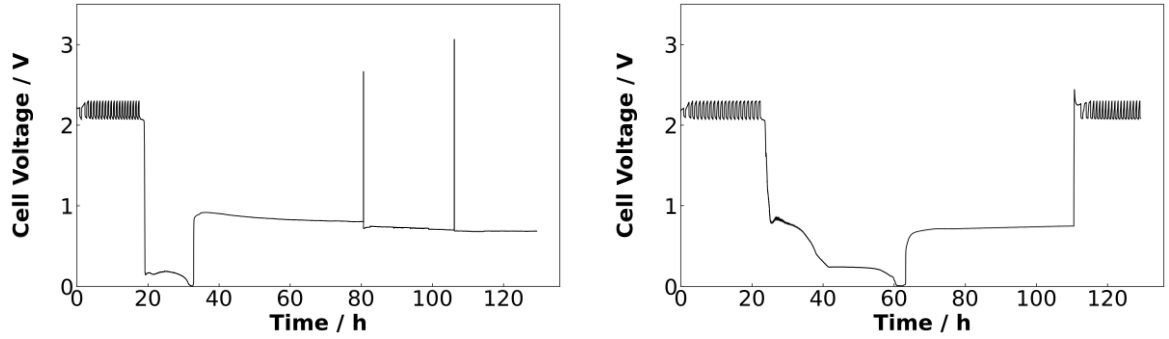
鉛蓄電池は低コストであり安全性やリサイクル性に優れ、車載用にとどまらず、各種再生可能エネルギーと連携した定置型蓄電システムや小型モビリティ用の二次電池として大きな市場が期待される。しかし過放電に弱く、過放電が発生すると性能が大きく低下し再充放電ができなくなるという課題がある。我々はこの過放電脆弱性は、正極集電体の Pb と正極活物質の β-PbO_2 間での局部電池反応による、β-PbO_2 活物質表面への α-PbO_2 生成に起因することを明らかにしてきた[1,2]。Pb 正極集電体表面を、PbO_2 より標準電極電位の高い Au で被覆して、局部電池の極性を反転したところ、0V まで完全に放電し、更に 48h 以上開回路で放置しても、その後に充電可能であった。従来の鉛蓄電池の正極集電体表面を Au に置き換えることで、過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池を実現できたことを報告する。

２．実験

正極は、正極集電体の Pb、あるいはスパッタ法により Pb の表面に作製した Au 薄膜に、活物質である二酸化鉛（以下 PbO_2）をスラリー状にして塗布し、作成した。スラリーは PbO_2:アセチレンブラック:ポリフッ化ビニリデンを 90:5:5 wt%の割合で N-メチルピロリドンと混合したものを使用した。負極は市販されている液別タイプの鉛蓄電池から取り出した負極を使用した。電解液に 35wt%の硫酸を、セルは市販のガラス瓶を使用した。また適宜セパレーター（ポリプロピレン製やガラスウール）を使用した。

３．結果および考察

Fig.1 に今回作成した鉛蓄電池の充放電波形を示す。Fig.1(a)に Pb を正極集電体に用いた場合、Fig1(b)に Pb の表面に Au 薄膜を塗布したものを正極集電体に用いた場合を示す。いずれも、はじめに 20 回の浅い充放電を繰り返した後、0V まで完全放電、その後に開回路で 48h 放置した後に再度充放電を行った。Fig.1(a)では、性能が大きく低下し、再度の充放電ができなかった。これに対し、Fig1(b)では、再度充放電が可能であった。表面に Au 薄膜を塗布した正極集電体を用いると、局部電池の極性が逆転して、α-PbO_2 の生成が抑えられるため、従来の鉛蓄電池の課題である過放電脆弱性が完全に克服されたことが分かった。



(a) (b)

Fig.1 Results of charge/discharge experiments for lead acid batteries using either (a) conventional Pb or (b) Au coated Pb as cathode current collectors. In case of (b), resuming after complete discharge to 0 V and 48 h open circuit rest was possible.

４．まとめ

Pb の表面に Au 薄膜を塗布したものを正極集電体として使用した新型鉛蓄電池を作成し、0V までの完全放電と長時間の開回路レストを行い、その後に再充電を試みた。再充電が可能であり、完全放電する前と同様の充放電を繰り返し行うことが可能であった。従来の鉛蓄電池の正極集電体表面を Au に置き換えることで、過放電脆弱性が完全に克服した新型鉛蓄電池を実現できた。

(1) T.Iwai, D.Kitajima, S.Takai, T.Yabutsuka and T.Yao, *J. Electrochem. Soc.* 163(14), A3087-A3090 (2016).
(2) T.Iwai, M.Murakami, S.Takai, T.Yabutsuka and T.Yao, *Journal of Alloys and Compounds*, 780, 85-89 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H23

過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発Ⅱ

○大平郁弥[1]，杉本海斗[1]，岡野寛[1]，岩井太一[2]，薮塚武史[2]，高井茂臣[2]，赤松祐介[3]，細川敏弘[3]，
國中雅之[4]，三木基実[4]，吉川暹[2,4]，八尾健[1,2,4]
（香川高専[1]，京都大[2]，㈱レクザム[3]，(一社)イノベーションエネルギー[4]）
Development of New Type Lead-Acid Batteries with High Resistance to Over Discharge II.
Fumiya Ohira[1], Kaito Sugimoto[1], Hiroshi Okano[1], Taichi Iwai[2], Takeshi Yabutsuka[2], Shigeomi Takai[2], Yusuke Akamatsu[3], Toshihiro Hosokawa[3], Masayuki Kuninaka[4], Motomi Miki[4], Susumu Yoshikawa[2,4]and Takeshi Yao[1,2,4]
(NIT Kagawa[1], Kyoto Univ.[2], Rexxam Co.,Ltd.[3], Innovation Energy Inc.[4])

１．目的

鉛蓄電池は低コストであり安全性やリサイクル性に優れ、車載用にとどまらず、各種再生可能エネルギーと連携した定置型蓄電システムや小型モビリティ用の二次電池として大きな市場が期待される。しかし過放電に弱く、過放電が発生すると性能が大きく低下し再充放電ができなくなるという課題がある。我々はこの過放電脆弱性は、正極集電体の Pb と正極活物質の β-PbO_2 間での局部電池反応による、β-PbO_2 活物質表面への α-PbO_2 生成に起因することを報告してきた[1,2]。前報の「過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発I」において、Pb 正極集電体を Au で被覆して局部電池の極性を反転することにより、過放電脆弱性が克服されることを報告した。本研究では、実用性を考慮し低コスト材料で、β-PbO_2 との局部電池反応を停止すると考えられる、天然膨張黒鉛シートを正極集電体に使用した。Pb 正極集電体を Au で被膜した場合と同様に、過放電後も充放電が可能であった。天然膨張黒鉛シートにポリプロピレン（以下 PP）を添加し、硫酸耐性を付与した。

２．実験

天然膨張黒鉛シートあるいは PP を添加した天然膨張黒鉛シートを正極集電体とし、活物質である PbO_2 をペースト状にして塗布した。ペーストは PbO_2:アセチレンブラック:ポリテトラフルオロエチレンを 80:15:5 wt%の割合で混合したものを使用した。天然膨張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 PP を 5%添加し，100 ℃で 10 分間，180 ℃で 10 分間熱処理をして PP 分散黒鉛シートを作製した。負極は鉛板を用いた。電解液に 35wt%の硫酸を、セルは市販のガラス瓶を使用した。

３．結果および考察

天然膨張黒鉛シートと 5%PP 分散天然黒鉛シートを正極集電体に用いて充放電を行った。最初に 20 回浅い充放電を繰り返した後、0V まで完全放電し、48 時間開回路放置した。いずれも、再度充電が可能であり、その後安定した充放電を繰り返すことができた。新型鉛蓄電池では、過放電脆弱性が克服された。Fig.1 に 5%PP 分散天然黒鉛シートを用いた場合の充放電を示す。Fig.2 に天然膨張黒鉛シートと 5%PP 分散黒鉛シートを用いた場合の過放電後の充放電特性を示す。PP を添加することにより、0.2V 高い放電電位を示した。天然膨張黒鉛シートに PP を添加することで、特性が向上することが分かった。

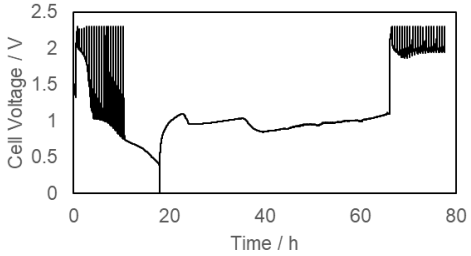


Fig.1 Result of charge/discharge curve of new type lead acid batteries using graphite sheet with 5% polypropylene as a cathode current collector.

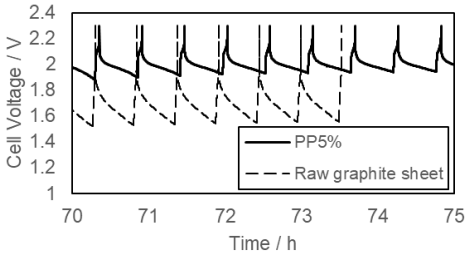


Fig.2 Close up of charge/discharge curve of new type lead acid batteries using graphite sheet with 5% polypropylene and raw graphite sheet as cathode current collectors.

４．まとめ

正極集電体に黒鉛シートを用いた新型鉛蓄電池では、過放電脆弱性が克服され、0V まで完全放電、48 時間開回路放置後でも、再度充放電が可能であった。PP 分散黒鉛シートを用いると、放電電位が高くなった。

(1) T.Iwai, D.Kitajima, S.Takai, T.Yabutsuka and T.Yao, *J. Electrochem. Soc.* Vol.163, Issue 14, **A3087-A3090** (2016).
(2) T.Iwai, M.Murakami, S.Takai, T.Yabutsuka and T.Yao, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.780 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H24

過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発Ⅲ

○岡野寛[1]，大平郁弥[1]，杉本海斗[1]，岩井太一[2]，薮塚武史[2]，高井茂臣[2]，赤松祐介[3]，細川敏弘[3]，
國中雅之[4]，三木基実[4]，吉川暹[2,4]，八尾健[1,2,4]
（香川高専[1]，京都大[2]，㈱レクザム[3]，(一社)イノベーションエネルギー[4]）
Development of New Type Lead-Acid Batteries with High Resistance to Over Discharge III.
Hiroshi Okano[1], Humiya Ohira[1], Kaito Sugimoto[1], Taichi Iwai[2], Takeshi Yabutsuka[2], Shigeomi Takai[2], Yusuke Akamatsu[3], Toshihiro Hosokawa[3], Masayuki Kuninaka[4], Motomi Miki[4], Susumu Yoshikawa[2,4]and Takeshi Yao[1,2,4]
(NIT Kagawa[1], Kyoto Univ.[2], Rexxam Co.,Ltd.[3], Innovation Energy Inc.[4])

１．目的

鉛蓄電池は低コストであり安全性やリサイクル性に優れ、車載用にとどまらず、各種再生可能エネルギーと連携した定置型蓄電システムや小型モビリティ用の二次電池として大きな市場が期待される。しかし過放電に弱く、過放電が発生すると性能が大きく低下し再充放電ができなくなるという課題がある。我々はこの過放電脆弱性は、正極集電体の Pb と正極活物質の β-PbO_2 間での局部電池反応による、β-PbO_2 活物質表面への α-PbO_2 生成に起因することを報告してきた[1,2]。前報の「過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発Ⅰ及びⅡ」において、正極集電体に Au や黒鉛シートを用いて、局部電池反応を制御することにより、この過放電脆弱性が克服されることを報告した。本研究では、これまでに種々の構成で正極集電体に天然膨張黒鉛シート等を使用した新型鉛蓄電池を 500 セル以上作製し、0V 放電、48h レスト後に再充電を試み、全てのセルで再充電が可能であり非常に高い再現性を確認したので報告する。また、2V-0V 間の深い充放電が繰り返し可能なこと、0V で長期間放置しても再度充電が可能なことを報告する。

２．実験

正極は活物質である二酸化鉛（以下 PbO_2）をペースト状またはスラリー状として、正極集電体である、金、金薄膜を塗布した鉛、黒鉛、黒鉛シートに塗布して作製した。ペーストは 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%の割合で混合したもの、あるいは市販の鉛蓄電池正極材を希硫酸と混錬し使用した。スラリーは PbO_2:AB:ポリフッ化ビニリデン（以下 PVDF）を 90:5:5 wt%の割合で N-メチルピロリドン（以下 NMP）と混合したものを使用した。負極は鉛板あるいは市販の鉛蓄電池の負極を用いた。セルサイズは両極ともに 1cm^2～70cm^2 とした。電解液に 35wt%の硫酸を、セルは市販のガラス瓶、あるいは 3D プリンターで作製したポリプロピレン製角型セルを使用した。また適宜セパレーター（ポリプロピレン製やガラスウール）を使用した。

３．結果および考察

Fig.1 に正極集電体に黒鉛系材料を用いた場合の、種々の充放電波形を示す。Fig.1(a)に、初期に 20 回、浅い充放電を繰り返した後、0V まで完全放電、その後に開回路で 48h 放置した後に再度充放電が可能なことを示す。実験に記した種々の組み合わせで作製した 500 以上のセルにおいて、同様の充放電特性が得られ、従来の鉛蓄電池の課題である過放電脆弱性が完全に克服されたことが分かった。Fig.1(b)に、同様のセルを用いて、2V-0V 間の深い充放電が繰り返し可能なことを、Fig.1(c)に、0V で 4 か月放置しても再度充電が可能なことを示す。

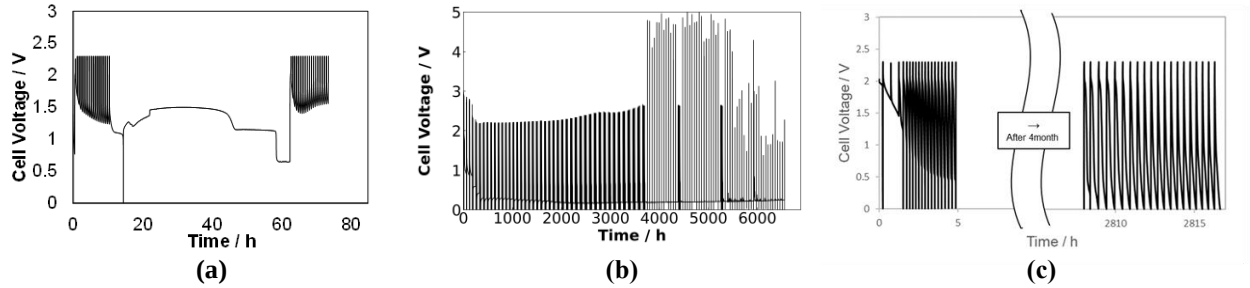


Fig.1 Results of various charge-discharge experiments for new type lead acid batteries using graphite materials as cathode current collectors, (a) restart after complete discharge to 0 V and 48 h open circuit rest, (b) charge/deep discharge cycle durability, and (c) recharge after deep discharge and 4 month open circuit rest.

４．まとめ

正極集電体に金や黒鉛系素材を使用した新型鉛蓄電池を、種々の構成で 500 セル以上作製し、全てについて、0V までの完全放電と長時間の開回路レストを行い、その後に再充電を試みた。全てのセルで再充電が可能であり過放電脆弱性克服に対して非常に高い再現性を示した。

(1) T.Iwai, D.Kitajima, S.Takai, T.Yabutsuka and T.Yao, *J. Electrochem. Soc.* Vol.163, Issue 14, **A3087-A3090** (2016).
(2) T.Iwai, M.Murakami, S.Takai, T.Yabutsuka and T.Yao, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.780 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H25

過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発Ⅳ

○岡野寛[1]，大平郁弥[1]，杉本海斗[1]，岩井太一[2]，薮塚武史[2]，高井茂臣[2]，赤松祐介[3]，細川敏弘[3]，
國中雅之[4]，三木基実[4]，吉川暹[2,4]，八尾健[1,2,4]
（香川高専[1]，京都大[2]，㈱レクザム[3]，(一社)イノベーションエネルギー[4]）
Development of New Type Lead-Acid Batteries with High Resistance to Over Discharge IV.
Hiroshi Okano[1], Humiya Ohira[1], Kaito Sugimoto[1], Taichi Iwai[2], Takeshi Yabutsuka[2], Shigeomi Takai[2], Yusuke Akamatsu[3], Toshihiro Hosokawa[3], Masayuki Kuninaka[4], Motomi Miki[4], Susumu Yoshikaw[2,4]and Takeshi Yao[1,2,4]
(NIT Kagawa[1], Kyoto Univ.[2], Rexxam Co.,Ltd.[3], Innovation Energy Inc.[4])

１．目的

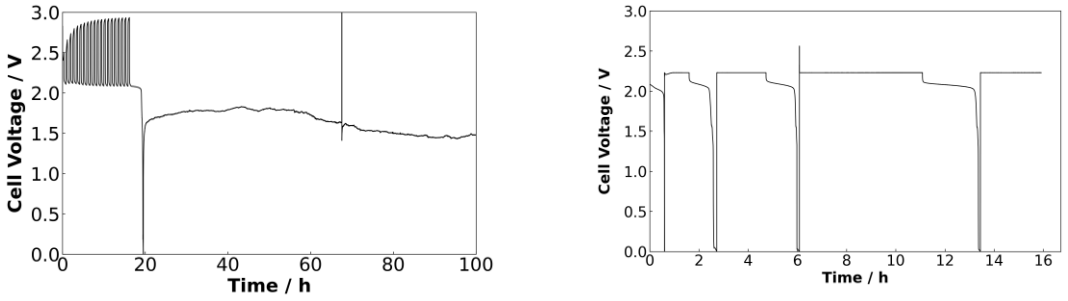
鉛蓄電池は低コストであり安全性やリサイクル性に優れ、車載用にとどまらず、各種再生可能エネルギーと連携した定置型蓄電システムや小型モビリティ用の二次電池として大きな市場が期待される。しかし過放電に弱く、過放電が発生すると性能が大きく低下し再充放電ができなくなるという課題がある。我々はこの過放電脆弱性は、正極集電体の Pb と正極活物質の β-PbO_2 間での局部電池反応による、β-PbO2 活物質表面への α-PbO_2 生成に起因することを報告してきた[1,2]。前報の「過放電に耐性を有する新型鉛蓄電池の開発Ⅰ～Ⅲ」において、正極集電体に Au や黒鉛シートを用いて、局部電池反応を制御することにより、この過放電脆弱性が克服されること、並びにこの特性に非常に高い再現性が確認できていることを報告した。本研究では市販の鉛蓄電池に使用されている活物質を使用し、2V、20mAh の新型鉛蓄電池を作製し、実用化に向けた検討を行った。

２．実験

鉛格子にスパッタ法で厚さ約 2μm の金薄膜を被覆して集電体とし、これに市販の鉛蓄電池に使用されている正極材を希硫酸と混錬し塗布して正極を作製した。負極には、市販の鉛蓄電池に使用されているものを用いた。電解液に 37wt%の硫酸を、セパレーターにはポリプロピレン製を用いた。ポリプロピレン製角型セルを 3D プリンターで作製し、使用した。正極負極とも有効面積は 20cm^2 とした。

３．結果および考察

Fig.1(a)は正極集電体に鉛格子を用いた従来型のセル、Fig.1 (b)は鉛格子に金をスパッタした正極集電体を用いた新型のセルの充放電特性を示す。どちらも正極活物質は 20g である。充電は 2.3V まで 00mA/g で定電流充電した後に続けて、2.3V で定電圧充電した。放電は 00mA/g で定電流放電した。従来型のセルは、一度 0V まで放電すると、その後の充放電が安定せず過放電脆弱性が確認された。一方、新型セルは従来型のセルとは異なり、2V-0V 間の深い充放電が繰り返し可能であることが確認できた。放電曲線には、従来の鉛蓄電池と同様、約 2V での平坦部が観測され、その後 0V まで急峻に低下した。実用性の高い特性を持つことが示された。また、2.3V での定電圧充電の時間に比例して電池容量は増加し、最大 20mAh であった。活物質の利用率としては約 10%、電極面積当たりの容量として、1mAh/cm^2 であった。



(a) (b)

Fig.1 Charge-discharge curve for (a) conventional cell using Pb glid as cathode and (b) new type cell using Pb glid covered by Au thin film as cathode.

４．まとめ

正極集電体の Pb 格子表面にスパッタ法で金薄膜を被覆して集電体にすることで、0V までの深放電後にも充放電の再開が可能で、更に既存の鉛蓄電池の動作範囲においては、同等の放電特性を有する 20mAh の新型鉛蓄電池が実現できた。

(1) T.Iwai, D.Kitajima, S.Takai, T.Yabutsuka and T.Yao, *J. Electrochem. Soc.* Vol.163, Issue 14, **A3087-A3090** (2016).
(2) T.Iwai, M.Murakami, S.Takai, T.Yabutsuka and T.Yao, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.780 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13/S8会場 | S13. 電子材料及びナノ機能素子

【電子材料及びナノ機能素子】

セッション1（一般講演1）

座長:新宮原 正三(関西大学)

2021年9月8日(水) 09:30 ～ 10:30 I会場(S13/S8) (E307)

主催：電子材料委員会Zoomはこちら

[1I01] GaN中の大型複合欠陥に対する第一原理電子状態計算

○小田 将人[1]、宮崎 剛[2] （1. 和歌山大学、2. 物質・材料研究機構）

09:30 ～ 09:45

[1I02] ミスト CVD法によるヘマタイト薄膜の成長

○礒嶋 日和[1]、宇野 和行[1] （1. 和歌山大学）

09:45 ～ 10:00

[1I03] マンガンをドープしたシリコン窒化膜の電荷捕獲特性

○間嵜 玲央[1]、古性 圭亮[1]、小林 清輝[1] （1. 東海大学大学院 工学研究科）

10:00 ～ 10:15

[1I04] パターン Ni触媒を用いた多層グラフェンの選択 CVD成長

○蓮見 玲乃[1]、上野 和良[1] （1. 芝浦工業大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1I01

GaN 中の大型複合欠陥に対する第一原理電子状態計

○小田将人[1]，宮崎剛[2]（和歌山大[1]，物材機構[2]）

First-principles calculation of large complex defects in GaN
Masato Oda,[1] and Tsuyoshi Miyazaki[2] (Wakayama Univ.[1], NIMS[2])

１．目的

次世代パワーデバイス材料として注目されている GaN を電子デバイスとして利用するためには、不純物や欠陥を制御する必要があるが、GaN 中の欠陥に関するミクロな知見はまだ多くない。様々な状況で個々の欠陥の状態を明らかにすることが求められている。例えば、p 型 GaN 作製時の欠陥集合の問題がある。現状で p 型のためには Mg ドープが最も有力な候補とされている。Mg ドープの手法としてイオン注入による方法が工業的には望ましいが、注入後のアニール過程において、Mg や空孔が偏析し、大型複合欠陥となる現状が観測されている [1]。これらのイオン注入によって生成される新たな欠陥の生成過程やミクロな構造などの性質は、実験的手法だけでは明らかにすることが難しい。本研究では、密度汎関数に基づく第一原理電子状態計算(DFT 計算)を用いて、空孔欠陥間の相互作用や複合化した後の安定構造を明らかにすることを目的とする。

２．手法

複数の欠陥間の相互作用を調べるためには、注目する欠陥間の距離を十分取れるだけでなく、周囲のスーパーセルに存在する欠陥からの距離も十分にとる必要がある。本研究ではその条件を満たすように 576 原子を含むスーパーセルを用いた。計算には独自開発コード CONQUEST[2] を用い、擬ポテンシャルの交換相関項には GGA-PBE，基底関数には DZP を採用した。

複合欠陥の欠陥間距離rに依存した生成エネルギー$E_{\mathrm{f}}(r)$を以下のように定義した。欠陥とは原子が存在しない空間のため、欠陥間の距離を定義することは困難であるが、本研究では空孔欠陥にする前の原子の理想位置間の距離をrとした。

$$E_{\mathrm{f}}(r) = E_{\mathrm{DF}} - (E_{\mathrm{tot}}(r) + E_{\mathrm{complex}}),$$

ここで、E_{DF}はGaNの完全結晶の全エネルギー、$E_{\mathrm{tot}}(r)$は考えている欠陥配置での全エネルギー、E_{complex}は空孔欠陥として抜いた複合原子がGaNの完全結晶に戻った際の全エネルギーである。

３．結果および考察

図1に、欠陥間距離に依存したV_{Ga}-V_N複合欠陥の生成エネルギーを示す。欠陥間距離が小さくなると生成エネルギーが小さくなる。各欠陥が単独で存在するよりも複合欠陥になる方が安定であることが明らかになった。これは、欠陥が隣接することで欠陥周りのダングリングボンドの数が減ることが主な原因である。得られた結果から、熱アニールによってV_{Ga}, V_Nがランダムな方向にマイグレーションしている状況で、空孔間距離が4Å程度に近づいた場合には、複合欠陥となることが予想される。

講演では、$(V_{Ga}\text{-}V_N)_n$などの大型欠陥についての安定性なども議論する予定である。

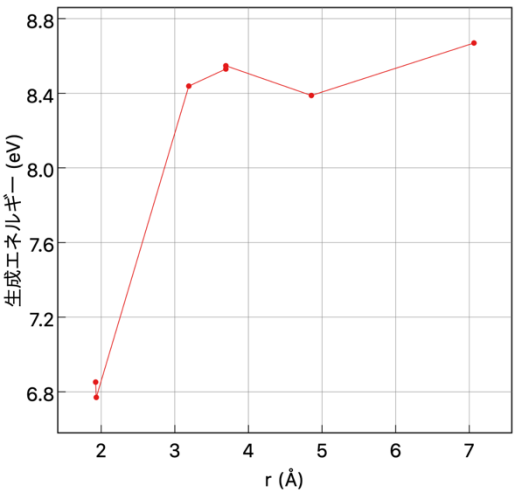


図１：V_{Ga}-V_N複合欠陥生成エネルギー

(1) A. Uedono, et al. , *Phys. Stat. Sol.* **B256**, 1900104 (2019).
(2) http://www.order-n.org

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I02

ミスト CVD 法によるヘマタイト薄膜の成長

○礒嶋 日和、宇野 和行（和歌山大）

Growth of Hematite Thin Films by Mist Chemical Vapor Deposition
Hiyori Isojima and Kazuyuki Uno (Wakayama Univ.)

１．目的

ヘマタイトは酸化鉄の結晶相の１つである α-Fe_2O_3 のことで，コランダム構造をとる物質である。光電気化学的な水の電気分解を起こして酸素発生する機能性や[1]，パワーデバイス材料として期待される酸化ガリウム成長時の下地層としての役割が期待されている[2]。

ミスト化学気相堆積法（ミスト CVD 法）は，金属錯体を含む水溶液を超音波でドライミスト化し，キャリアガスで成長部に輸送して結晶成長する手法である。この方法によって，さまざまな酸化物を結晶成長できることが報告されている[3]。ミスト CVD 法によるヘマタイトの成長については既報であるが[4]，成膜条件との関係について系統的には調べられておらず，ヘマタイトそのものを積極的に応用していくには情報が少ない。我々はミスト CVD 法を用いて条件をさまざまに変化させて成膜し，結晶成長の進み方について表面モホロジを中心に検討を行ったので報告する。

２．実験

ヘマタイトの成長には，独自に構築したミスト CVD 成長装置を用いた。原料水溶液には，脱イオン水に 35% HCl を 1 vol%添加し，鉄アセチルアセトナート(Fe(acac)$_3$)を 0.02 M となるように溶かしたものを使用した。これを振動子周波数 2.4 MHz の超音波振動子でドライミスト化し，キャリアガスには窒素を，希釈ガスには窒素ガスまたは酸素ガスを用いて結晶成長を行った。基板には c 面サファイア基板を用い，結晶成長温度は 400-700℃とし，成長時間は 10-60 分とした。

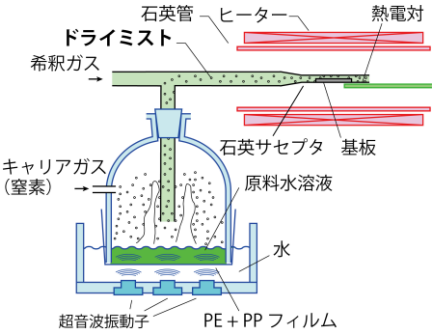


Fig. 1: Setup of our mist CVD system.

３．結果および考察

キャリアガスおよび希釈ガスに窒素ガスを用いたときには表面が荒れたものとなった。平坦膜を得るためには希釈ガスに酸素ガスを用いることが必要である。

図 2 にキャリアガスに窒素ガスを、希釈ガスに酸素ガスを用いて 30 分間成長したときの、各温度における X 線回折結果を示す。600℃以上の成長温度では膜厚の再現性にばらつきがあった。これは 600℃前後をしきい値として成長膜の再蒸発が大きくなっているものと考えられる。図 3 には成長時間 10 分，30 分，60 分で成長したときの AFM 像を示す。初期成長層は均一には成長しておらず、その後にそれを埋める形で成長が進んでいることを示唆する結果が得られた。これは、ヘマタイト(5.04Å)とサファイア(a=4.76Å)の a 軸長の格子不整合度が 5.9%と大きいことに起因していると考えられる。

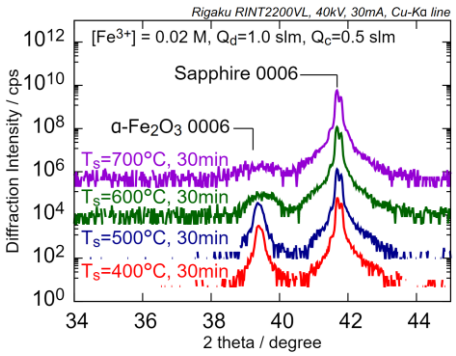


Fig. 2: XRD Profiles of α-Fe_2O_3 films.

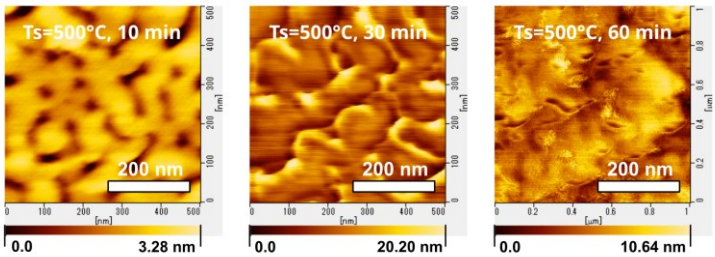


Fig. 3: AFM images of α-Fe_2O_3 films grown at 500°C.

(1) A. G. Tamirat *et al.*, Nanoscale Horizons **1**, 243 (2016).
(2) K. Shimazoe *et al.*, AIP Advances **10**, 055310 (2020).
(3) S. Fujita *et al.*, J. Crystal Growth **401**, 588 (2014).
(4) K. Kaneko *et al.*, Appl. Phys. Express 2, 075501 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I03

マンガンをドープしたシリコン窒化膜の電荷捕獲特性

○間嵜玲央[1]，古性圭亮[1]，小林清輝[1]（東海大院工[1]）

Charge trapping characteristics of manganese-doped silicon nitride films
Reo Mazaki,[1] Keisuke Furusho[1], and Kiyoteru Kobayasi[1] (Graduate School of Engineering, Tokai Univ.[1])
E-mail: kkbys@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

１．目的　MONOS（Metal-Oxide-Nitride-Oxide-Semiconductor）型不揮発性メモリの高性能化のためには、電子や正孔を捕獲する深いトラップ準位を高密度に有するシリコン窒化膜が必要である．我々は、シリコン窒化膜にトラップ準位を形成するために、3d 軌道に不対電子を持つ遷移金属をシリコン窒化膜にドープすることを検討してきた．β-Si_3N_4 結晶にマンガンをドープした構造について第一原理計算が行われた．その結果、β-Si_3N_4 の禁制帯に欠陥準位が現れた[1]．そのため、マンガンをドープしたメモリ素子を作製し、そのメモリ特性を調べた．

２．実験　p（100）型シリコン基板の表面に、膜厚 2.35 nm のトンネル酸化膜と膜厚 30.6 nm のシリコン窒化膜からなる二層膜を形成した．この二層膜に対し、ドーズ量 3.0×10^{13} /cm^2, 注入エネルギー20 keV, 注入角度 60°の条件でマンガンイオン注入を行った．次に、750℃の窒素アニールを行い、真空蒸着法を用いてアルミニウムゲート電極を形成し、キャパシタを作製した．作製したキャパシタを 225±2 ℃で長時間保存することでシリコン窒化膜中の電荷を放出させ、C-V 測定によりフラットバンド電圧 $V_{fb,0}$ を求めた．次に、可視光照射下でゲート電極に+6~+25 V の電圧を 10 秒間印加してシリコン窒化膜に電子を注入した．再び、C-V 測定を行いフラットバンド電圧 $V_{fb}(0)$を求めた．その後、電子注入後のキャパシタを室温で長時間保存し、t(s)経過ごとに $V_{fb}(t)$を求め、電荷保持特性を測定した．

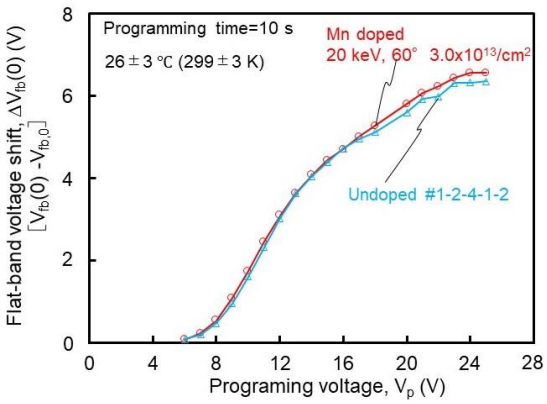


Fig. 1 フラットバンド電圧の変化$\Delta V_{fb}(0)$と書込み電圧 V_p の関係

３．結果および考察　Fig. 1 に、フラットバンド電圧の変化 $\Delta V_{fb}(0)$ (=$V_{fb}(0)$-$V_{fb,0}$)と書込み電圧 V_P の関係を示す．マンガンイオン注入を施したキャパシタはイオン注入を施していないキャパシタに比べ、ΔV_{fb} が大きくなった．これは、マンガンをドープしたことにより、シリコン窒化膜中に電子トラップが生成したためと考えられる．

保存時間 t において電子を捕獲していたトラップ準位の密度を N(t) (cm^{-3}) と定義する。また、N(t)の初期値 N(0)に対する割合を電子占有率 f(t)と定義する．捕獲された電子の空間分布が変化しないと仮定すると f(t)は、式(1)によって与えられる．

$$f(t) \equiv \frac{N(t)}{N(0)} = \frac{V_{fb}(t)-V_{fb,0}}{V_{fb}(0)-V_{fb,0}} \quad \cdots (1)$$

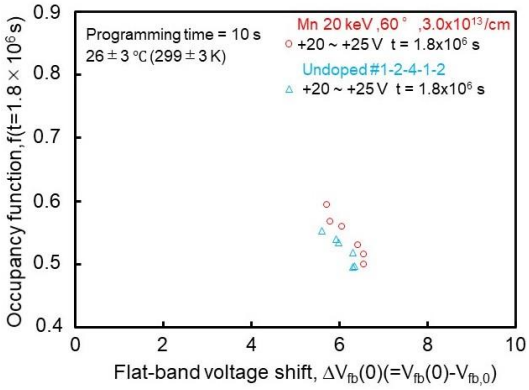


Fig. 2 電子占有率 f(t)と$\Delta V_{fb}(0)$の関係

Fig. 2 に、保存時間 t が 1.8×10^6 s のときの電子占有率 f(t)と$\Delta V_{fb}(0)$の関係を示した．マンガンイオン注入を施したキャパシタの電子占有率 f(t)がイオン注入を施していないキャパシタに比べ高くなった．このことは、マンガンのドープによって電子保持特性が向上したことを意味する。この結果は、マンガンドープにより深いトラップ準位が生成し、その準位に電子が捕獲されたと考えることで説明される．

謝辞　多くの有益なご意見とご協力をいただいた日新イオン機器株式会社 黒井隆氏に深く感謝の意を表します。さらに、多くのご協力を頂いた Rahul Agrawal 氏、嶋田好伸氏、小林大祐氏、中村晃大、松岡直也氏、櫻井文人氏に深く感謝いたします．本研究は一部 JSPS 科研費 JP18K04244 の助成のもとに行われました．

(1) R. Agrawal and K. Kobayashi, ECS Transactions, **98** ,65(2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1 I04

パターン Ni 触媒を用いた多層グラフェンの選択 CVD 成長

○蓮見玲乃 [1]，上野和良 [1, 2]（芝浦工大 [1], SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚ国際研 [2]）

Selective CVD growth of multilayer graphene using patterned Ni catalysts

Hasumi Reno [1] and Kazuyoshi ueno[1, 2] (Shibaura Inst. Tech.[1], SIT Int. Res. Cen. Green Electronics[2])

1．目的

近年、電子部品の微細化が進む中、既存の金属を利用したインダクタの微細化には限界がきている。そこで注目を浴びているのが多層グラフェン(MLG: multi-layer graphene)を用いたインダクタである。MLG は、キャリア散乱が少ない特徴から、力学インダクタンスの効果によるインダクタの小型化が可能であることが、剥離 HOPG を用いた原理検証実験で示されている[1]。一方実用化に向けては、数ミクロンサイズの MLG パターンを量産できる方法の開発が必要である。そこで、本研究ではミクロンサイズの Ni パターンに、選択的に MLG を化学気相成長法(CVD: chemical vapor deposition)により形成するプロセスの検討を行った。今回は、パターンの位置ごとの MLG の膜質均一性を高める検討と、膜質向上のための検討について報告する。

2．実験

SiO_2(100n)付きの Si 基板（3.5cm×3.5cm）上に、DC マグネトロンスパッタ法を用いて膜厚 300nm のニッケル(Ni)の成膜を行った。次に Fig.1 に示すように Line（L）と Space（S）が等しい、3, 5, 10, 20, 50μm 幅で 5 本ずつ並んだ Ni パターンを、フォトリソグラフィーと Ni エッチング($HCl:NO_3:H_2O$=1:1:1)により形成した。面内での均一性評価のため、同じ L/S パターンが面内のいろいろな場所に分布するように配置した。この触媒 Ni パターン上に、Ar でバブリングしたエタノールを原料として、MLG の CVD を行った。Ar 流量を 50、200、300sccm と変化させ、MLG 成長の均一性を調べた。そのほかの CVD 条件は、CVD 時間を 90 秒、炉温度を 900℃とした。MLG の膜質評価のために、ラマン分光法による結晶性の評価を行った.

3．結果および考察

図 1 に実験での L/S が 50/50μm のパターンの 2 列目(原料ガス上流)と 5 列目(下流)のラマンスペクトルから求めた G ピーク(1580 cm^{-1})と D ピーク(1350 cm^{-1})の強度比(G/D 比)の差と、同一パターン内での G/D 比の最大値と最小値の差の流量依存性を示す。G/D 比は、MLG の結晶性を示し、G/D 比の差が小さいほど膜質の均一性が良いといえる。2 列目の G/D 比は、50,200,300sccm の順に 23,20,17、5 列目の G/D 比は 16,19,14 となり、Ar 流量を増やすほど同一基板上のパターンの膜質ばらつきが減少する傾向が確認できた。また、同一パターン上での均一性も流量が多くなるほど膜質のばらつきの減少傾向がみられたことから、流量を 300sccm にした時の均一性が一番良くなることがわかった。これは、原料ガスの単位時間当たりの供給量が増えることで、原料ガスの上流と下流での濃度差が小さくなり、原料分圧による反応速度の違いがなくなったためだと考えられる。

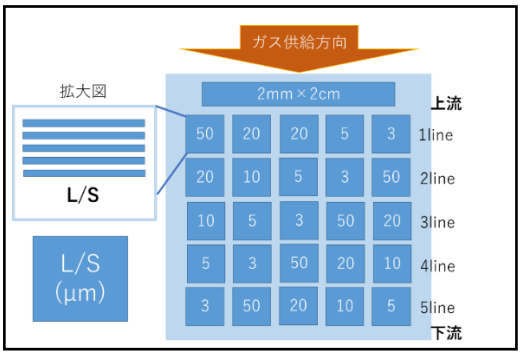


Fig. 1 Ni pattern layout on a substrate.

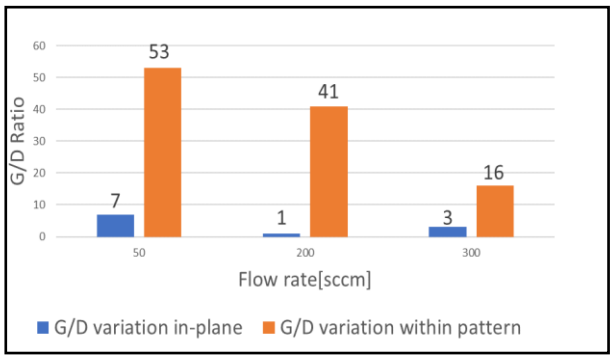


Fig. 2 G/D variation in-plane and within pattern

(謝辞) 本研究は SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ国際研究ｾﾝﾀｰの補助を受けた。

(1) J. Kang, Y. Matsumoto, X. Li, J. Jiang, X. Xie, K. Kawamoto, M. Kenmoku, J. H. Chu, W. Liu, J. Mao, K. Ueno, K. Banerjee, *Nature Electronics* **1**, 46 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13/S8会場 | S13. 電子材料及びナノ機能素子

セッション2（特別講演1）

座長:上野 和良(芝浦工業大学)

2021年9月8日(水) 10:45 〜 12:15 I会場(S13/S8) (E307)

主催：電子材料委員会Zoomはこちら

[1I05] 層交換現象を利用した多層グラフェンの低温合成

○都甲 薫[1]（1. 筑波大学）

10:45 〜 11:30

[1I06] ファンデルワールス複合原子層の作製と原子層自在配列による物性創発

○町田 友樹[1]（1. 東京大学生産技術研究所）

11:30 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1I05

層交換現象を利用した多層グラフェンの低温合成

○都甲 薫（筑波大）

Low-temperature Synthesis of Multilayer Graphene Using Layer Exchange Phenomenon

Kaoru Toko (Univ. of Tsukuba)

絶縁体上に多層グラフェンを低温合成する技術は、多層グラフェンを利用した透明電極や配線、ヒートスプレッダ、電池負極などの機能性薄膜を電子デバイスに搭載する鍵となる。一方、シリコンを始めとする半導体分野において、金属層と非晶質半導体層の位置が熱処理中に交換する「層交換」という現象が知られてきた[1]。層交換における種々の条件の制御により、様々な特徴をもった半導体結晶薄膜を低温で合成できるため、各種半導体デバイスをプラスチックやガラスなどのありふれた基板に展開することが可能となる。我々は、この層交換現象が炭素においても発現し、層交換後には多層グラフェンが得られることを発見した[2]。従来、温度上昇により炭素を金属に固溶させ、その冷却過程においてグラフェンを析出させる方法が知られてきたが、層交換はこれらの手法とは異なるメカニズムに基づいている（Fig. 1）。炭素層と金属層の位置がそのまま逆転するため、層交換後に形成される多層グラフェンの形状は初期の金属層の形状に一致する。したがって、冷却時の析出現象を利用した合成法と比べ、多層グラフェンの形状や膜厚を制御しやすい。

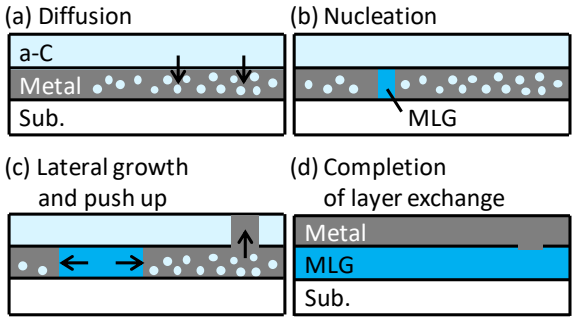


Fig. 1. Schematic of the layer exchange process. (a) Diffusion of carbon atoms from the amorphous carbon (a-C) layer. (b) Nucleation of the multilayer graphene (MLG) in metal. (c) Lateral growth of MLG and metal push up. (d) Completion of layer exchange.

講演では、層交換現象とその応用に関する国内外の研究に触れた後、我々の多層グラフェン合成にフォーカスし、以下のトピックを紹介する。

1. 層交換による多層グラフェン合成のメカニズム。
2. 層交換に影響を与えるパラメータ（金属種[3]、熱処理条件[4]、界面層挿入[5,6]、膜厚[7]）。
3. 多層グラフェンの電気的特性[7]と二次電池負極応用[8]。

(1) K. Toko and T. Suemasu, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **53**, 373002 (2020).
(2) H. Murata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 033108 (2017).
(3) Y. Nakajima *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 41664 (2018).
(4) H. Murata *et al.*, *App. Phys. Express* **13**, 055502 (2020).
(5) H. Murata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 243104 (2017).
(6) H. Murata *et al.*, *CrystEngComm* **22**, 3106 (2020).
(7) H. Murata *et al.*, *Sci. Rep.* **9**, 4068 (2019).
(8) H. Murata *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 8410 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I06

ファンデルワールス複合原子層の作製と原子層自在配列による物性創発

○町田友樹[1,2]，守谷頼[1]，増渕覚[1]，張奕勁[1]，小野寺桃子[1]，瀬尾優太[1]，若藤祐斉[1]，木下圭[1]，朴士彬[1]，金田譲[1]，楊瀟涵[1]，神谷啓介[1]，渡邊賢司[3]，谷口 尚[3]（東大生研[1]，CREST-JST[2]，NIMS[3]）

Physics and application of van der Waals junctions of 2D materials

Tomoki Machida,[1,2] Rai Moriya,[1] Satoru Masubuchi,[1] Yijin Zhang,[1] Momoko Onodera,[1] Yuta Seo[1], Yusai Wakafuji[1], Kei Kinoshita,[1] Park Sabin[1], Jo Kaneda,[1] Xiaohan Yang,[1] Keisuke Kamiya,[1] Kenji Watanabe,[3] and Takashi Taniguchi[3] (IIS, Univ. of Tokyo,[1] CREST-JST,[2] NIMS[3])

１．背景

ファンデルワールス接合では，①界面において格子整合の制約がなく，②原子レベルで平坦な理想的界面が実現し，③構成要素となる二次元結晶の選択肢が極めて広く，④層間の捻り角度によりバンド構造が制御できる．既存の材料系では得られない物性が発現する可能性があり，基礎・応用の両面で幅広い可能性を秘めている．例えば，グラフェン/h-BN では極めて高いキャリア移動度が得られ，バリスティック伝導やディラックフェルミオン光学素子が実現できる．WS_2/h-BN では励起子ー励起子再結合の抑制など光学特性も向上する．強磁性二次元結晶や超伝導二次元結晶をファンデルワールス積層するだけで，磁気トンネル接合やジョセフソン接合が実現される．

２．二次元結晶のファンデルワールス積層

そして現在，異なる二次元物質を接合することにより，単体では全く考えられなかった性質が出現する例が明らかになりつつある．例えば，グラフェンとグラフェンを魔法角(≈1.1 度)と呼ばれる特定のツイスト角度で積層することで超伝導が発現する．二次元物質同士の相互作用を積極的に使うことで，現在の三次元物質科学の限界を超えたブレイクスルーをもたらす可能性がある．さらに同一面内で原子層をつなぐ二次元ヘテロ接合やフォトニック結晶やホイスラー合金電極など平坦ではない素子への原子層転写も可能になり，二次元物質の多様性に加えてこれらの構造自由度によって組み合わせの選択肢が無限に存在する．「二次元物質の多様さ」×「ファンデルワールス集積技術」の組み合わせにより無限の組み合わせの構造が得られ，新たな学理創出の理想的な舞台であるとともに，その豊富な設計自由度から，三次元物質科学ではなしえなかった革新的な物質材料を実現する可能性を持つ．

３．ファンデルワールス接合における量子輸送現象と物性創発

我々のグループでは，グラフェン，遷移金属カルコゲナイド MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, WSe_2, WTe_2，絶縁体 h-BN，超伝導体 $NbSe_2$，強磁性金属 $FeTaS_2$, $CrTaS_2$，窒素系層状物質 ReN_2 等，様々な二次元結晶およびそれらのファンデルワールス接合を作製して量子輸送現象の研究を進めるとともに，ファンデルワールス接合作製技術を構築してきた．本講演では最新の実験結果を中心に報告する．

(1) S. Masubuchi *et al*., npj 2D Materials and Applications **4**, 3 (2020); npj 2D Materials and Applications **3**, 4 (2019); Nature Communications **9**, 1413 (2018).
(2) R. Moriya *at al*., Phys. Rev. B **101** (2020); Nature Commun. **11**, 5380 (2020).
(3) M. Onodera *at al*., Nano Letters **20**, 4566 (2020); Nano Letters **20**, 735 (2020); Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 010101 (2020); Nano Letters **19**, 7282 (2019); Nano Letters **19**, 8097 (2019); APL Materials **7**, 101103 (2019).
(4) Y. Seo *at al*., Appl. Phys. Lett. **117**, 243101 (2020).
(5) Y. Wakafuji *et al*., Nano Letters **20**, 2486 (2020); Appl. Phys. Lett. **115**, 143101 (2019).
(6) K. Takeyama *et al*., Nano Lett. **21**, 3929 (2021); Appl. Phys. Lett. **117**, 153101 (2020).
(7) K. Kinoshita *et al*., npj 2D Materials and Applications **3**, 22 (2019); Appl. Phys. Lett. **115**, 153102 (2019) Appl. Phys. Lett. **113**, 103102 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13/S8会場 | S13. 電子材料及びナノ機能素子

セッション3（特別講演2）

座長:八重 真治(兵庫県立大学)

2021年9月8日(水) 13:30 〜 15:00 I会場(S13/S8) (E307)

主催：電子材料委員会Zoomはこちら

[1I07] 極端紫外線リソグラフィー技術の現状と今後の展開

○渡邊 健夫[1]、原田 哲男[1]、山川 進二[1] （1. 兵庫県立大学）

13:30 〜 14:15

[1I08] 集積回路配線金属薄膜表面の防食層のエリプソメトリその場解析

○近藤 英一[1] （1. 山梨大学）

14:15 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1I07

極端紫外線リソグラフィー技術の現状と今後の展開

○渡邊健夫，原田哲男，山川進二（兵庫県立大学高度研）

Current Status and Future Prospect for EUV Lithographic Technology

Takeo Watanabe, Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa (Center for EUV, LASTI, Univ. of Hyogo)

１．はじめに

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所は 1996 年より極端紫外線リソグラフィー（EUVL）の基盤技術開発を進めてきた．2000 年 1 月からは当研究所は管理運営する中型ニュースバル放射光施設で精力的な研究開発を推進してきた [1]．2010 年 10 月から当該研究所内に極端紫外線リソグラフィー研究開発センターを設置し，これまで 4 つの国家プロジェクトに参加・先導，また，国内外多くの企業・研究機関・大学との共同研究を進めてきた．

この状況の中でスマートフォン用ロジックデバイスの量産技術に EUVL が適用され, 2019 年には 7 nm node, 2020 年からは 5 nm node での開始された．IRDS 国際ロードマップによると今後も微細加工技術の進展が EUVL を中心となることが期待されている．

EUVL の課題と課題解決に向けた取り組み，並びに今後の展開について紹介する．

２．EUVL の課題，課題解決に向けた取り組み

EUVL の技術課題は優先順位の高い順に１）レジスト，２）マスク，３）EUV 光源である．ニュースバル放射光施設では 9 本のビームラインが稼働しており，この内 3 本が EUVL の基盤技術開発を目的として，レジスト材料プロセス技術，レジスト評価技術，マスク欠陥検査技術，光学系の開発等を推進している．(Fig. 1)

この中でレジストの課題は，高感度，高解像，低 LWR（line width roughness）を同時に満足する EUV レジストの実現である．

最大の課題は低 LWR の実現である．LWR の要求値はパタン線幅の 10%以下である．低 LWR のレジストの開発では各種 stochastic を解析し，低減することにより実現する方向で検討されている．特に重要なのはレジストの構成材の空間分布についての解析であり、ニュースバル放射光施設では軟 X 線共鳴散乱法による評価を進めている [2]．

また，高感度レジストの開発では，ナノパーテクルから成る金属レジストの開発が進められており，保存安定およびプロセス安定性が以前に比べて改善されているものの金属レジスト開発の大きな課題となっている．

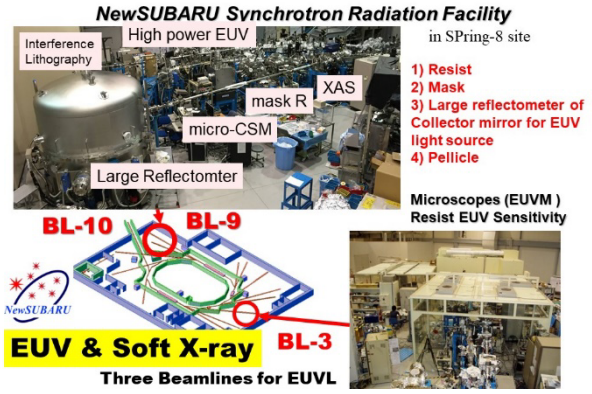


Fig. 1. EUVL R&D at NewSUBARU.

解像度評価ではニュースバル放射光に BL09 ビームラインに EUV 干渉露光系を設置しており，10 nm 以下のパタン形成が可能になっている．

３．今後の展開

現在，量産用露光機である NXE-3400 シリーズ（ASML 社：オランダ）は 2020 年には 31 台出荷されており，2021 年には 40 台の出荷が見込まれている．2022 年には線幅 8 nm のパタン形成が可能な NA 0.55 の露光機が出荷される予定である．EUVL のダブルパターニングも提案されており，さらなる微細加工に向けて開発が進められている．

また，高 NA 化に加えて，兵庫県立大学では現在の露光波長である 13.5 nm の約半分の波長 6.7 nm による BEUV(beyond EUV)光を用いた BEUV リソグラフィーの基盤技術開発をレジストおよび多層膜技術を中心に進めている．

さらに，ニュースバルの今後の革新的なイノベーションを目的に，2016 年から専用の入射器整備を進め，2020 年の夏から独自の入射器設置を SPring-8 の加速器チームの協力により整備した．そして，2021 年 4 月 20 日より新入射器による利用運転を開始した．

講演では上記した内容を中心に EUV リソグラフィー技術全般にわたり紹介をするとともに, BEUV リソグラフィーの可能性について言及する．

(1) T. Watanabe, H. Kinoshita, H. Nii, Y. Li, K. Hamamoto, T. Oshinio, K. Sugisaki, K. Murakami, S. Irie, S. Shirayone, Y. Gomei, and S. Okazaki, *J. Vac. Sci. Technol.* B**18**, 2905-2910 (2000).
(2) J. Tanaka, T. Ishiguro, T. Harada, and T. Watanabe, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **33**, 491-498 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I08

集積回路配線金属薄膜表面の防食層のエリプソメトリその場解析

○近藤英一（山梨大学）

In-situ ellipsometry on anticorrosion layers of metal films for ULSI metallization .
Eiichi Kondoh (University of Yamanashi)

１．目的

LSI の主要な配線材料である Cu は CMP を利用したダマシンプロセスで加工されている。金属 CMP スラリー中には、酸化・錯化剤、表面層の除去のための砥粒、防食剤が含まれる。表面層は CMP 中やプロセス後の防食層としても機能する。この表面層の形成過程の理解は CMP のプロセス高度化のために重要である。また 、Cu は細線化すると抵抗上昇してしまうので、代替として最近は Co もローカル配線材料として採用されるようになった。そのため、種々の金属材料に関する統一的な理解も重要となった。

エリプソメトリは液中で非破壊で表面層の厚さや構造を決定でき有用である。我々は流通型のマイクロセルを用い、防食剤である benzotriazole (BTA)と酸化剤である H_2O_2 を混合した水溶液中での Cu、Co 上表面防食層形成のその場測定を行った。

２．実験

試料には、スパッタないしめっき法で堆積した Co 薄膜と Cu 薄膜を用いた。試料をその場測定用光学セルに入れて溶液を流し、分光エリプソメトリで約 1 s ごとにスペクトル採取した。入射角は 60°ないし 70°であり、セルの光学効果は補正した。測定中は、自然酸化膜除去のためのクエン酸水溶液、リンス蒸留水、BTA 溶液ないし BTA−H_2O_2 混合溶液を順次送液した。BTA の濃度は 0～0.1M、H_2O_2 の濃度は 0～0.89M とした。

３．結果および考察

エリプソメトリでは反射 p 偏光と s 偏光の位相差 Δ と反射率の逆正接角 Ψ を調べる。表面層が薄い場合 Δ は膜厚に一意に対応し、Ψ は屈折率情報を反映する。BTA 溶液中で金属 M 下地上に成長するのは BTA の多層吸着層ないしは $M^{(n)}$-BTA 錯体層である。ここで $M^{(n)}$は M の n 価イオンを示す。BTA-H_2O_2 混合溶液の場合は 、$M^{(n)}$-BTA 錯体層ないしは錯体と M 酸化物との混合層であると推察される。

この層は数 nm と薄く fitting による構造解析をやみくもに行っても意味のあるデータは得られない。本研究における解析の一例として、0.01 M BTA−0.89 M H_2O_2 混合溶液中におけるスパッタ Cu、Co の測定結果について解説する。Fig. 1 の Ψ−Δ プロットは、混合溶液供給開始後の Ψ と Δ の経時変化である（633 nm）。Δ が大きく変化した範囲を折線としておよそ 1 sec ごとに、その後はおよそ 5 sec ごとにプロットしている。溶液供給開始後 Δ、Ψ ともに減少しているが、これは吸収のある透明膜が成長していることを示している。折れ線を見ると、Δ の変化速度すなわち膜成長の時定数は Co の場合も Cu の場合もほぼ同じということがわかる。また、Ψ と Δ の軌跡もほぼ同一である。成長のメカニズムが共通であることが示唆される。

このような解析から、まずおおまかな膜構造（膜厚・屈折率）を検討してからより精密な光学モデルを組み立てることになる。Fig. 1 のデータでは、Cu 上には 4.5 nm、Co 上には 2.9 nm の防食層が形成されていた。本装置では順次溶液を切り替えることで耐食性などの評価も可能であり有用である。

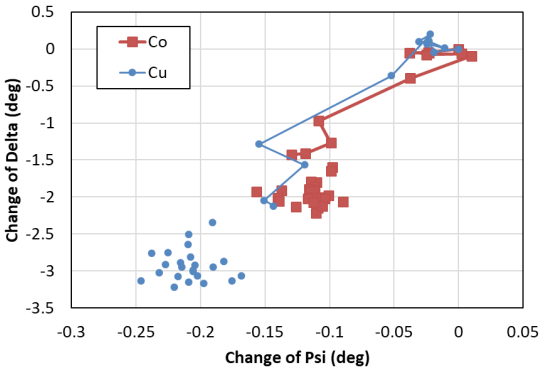


Fig. 1　Time changes of Δ and Ψ

４．謝辞

本稿は発表者が代表として実施している株式会社荏原製作所との共同研究成果に基づくものであり、実験データは修士学生竹内翔太氏が取得した。ここに謝意を表する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13/S8会場 | S13. 電子材料及びナノ機能素子

セッション4（一般講演2）

座長:上野 和良(芝浦工業大学)

2021年9月8日(水) 15:15 〜 16:30 I会場(S13/S8) (E307)

主催：電子材料委員会Zoomはこちら

[1I09] TSVを模した構造を有するマイクロ流体デバイスによる銅めっきボトムアップ堆積観察

秋田 貴誉[1]、関 大雅[1]、○早瀬 仁則[1] （1. 東京理科大学）

15:15 〜 15:30

[1I10] プリント配線の形成に利用される無電解銅めっき膜中の水素の存在状態分析

○任田 光佑[1]、福室 直樹[1]、八重 真治[1] （1. 兵庫県立大学）

15:30 〜 15:45

[1I11] 無電解めっきによる微細配線応用に向けた Ru膜の形成と評価

○齊田 亮太[1]、新宮原 正三[1]、伊藤 健[1]、清水 智弘[1] （1. 関西大学）

15:45 〜 16:00

[1I12] 微細金属配線のエレクトロマイグレーションの評価

○中村 洋介[1]、畠中 林太郎[1]、中村 颯汰[1]、新宮原 正三[1]、清水 智弘[1]、伊藤 健[1] （1. 関西大学）

16:00 〜 16:15

[1I13] 下地 Cu膜の作製方法による窒素ドープアモルファスカーボン膜の耐湿バリア性変化

○中島 駿[1]、上野 和良[1,2] （1. 芝浦工業大学大学院、2. グリーンエレクトロニクス国際研究センター）

16:15 〜 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1I09

TSV を模した構造を有するマイクロ流体デバイスによる銅めっきボトムアップ堆積観察

秋田　貴誉[1]，関　大雅[1]，○早瀬　仁則[1]（東京理科大学[1]）

In-situ Obseration of Copper Bottom-up Electrodeposition in a TSV-like Structure
Takanori Akita,[1] Taiga Seki[1], Masanori Hayase[1] (Toyko University of Science[1])

1．目的（見出し，MS ゴシック 10 pt）

集積回路の性能向上のため，シリコン貫通電極(Through Silicon Via, TSV)を用いた３次元実装技術開発が進められており，いくつかの製品に使用され始めている．TSV は，シリコン基板に形成された深い孔に導電体が充填されている．この導電体の充填には，孔底部から優先的に銅堆積が進むボトムアップ堆積が実現できる電解銅めっきが活発に検討されている．酸性硫酸銅溶液にレベラーを添加することにより，ボトムアップ堆積が実現出来ることが知られている．レベラーは銅表面に強く吸着しめっきを強く抑制する一方で，一旦，抑制効果が不活性化すると，その周辺のめっき抑制効果が雪崩式に崩壊する．レベラーは開口部から拡散により TSV 内部に浸透する．このため，めっき抑制も TSV 開口部から深部へ徐々に進展する．深部でのレベラー吸着が不十分の状態でめっきを開始することで，ボトムアップ堆積が生じると考えられている．

しかし，産業界で用いるめっきには，レベラーの他に，抑制剤，促進剤と呼ばれる２つの添加剤が加えられることが一般的であり，この場合のボトムアップ堆積のメカニズムについては不明である．本研究では，ボトムアップ堆積を理解するために、めっき時の様子を光学顕微鏡により in-situ 外観観察可能なマイクロ流体デバイスを構築した．

2．実験

図 1 に提案する TSV を模した構造の概略を示す．酸化膜が形成されたシリコン基板に金を成膜し，その上にフィルムレジストを貼り付ける．フォトリソグラフィーにより，TSV を模したパターンをフィルムレジストに形成する．この基板にガラス基板をのせることで，マイクロ流路を形成する．これにより，めっき中の様子をリアルタイムで顕微鏡観察を可能とした．マイクロ流路への送液は複数のシリンジポンプを用いることで，実験中に添加剤の有無や濃度を変更することが可能であり，流路内の流れはレイノルズ数が１以下となるため，層流に限定される．このため，物質輸送が見積りやすい特長も有している．

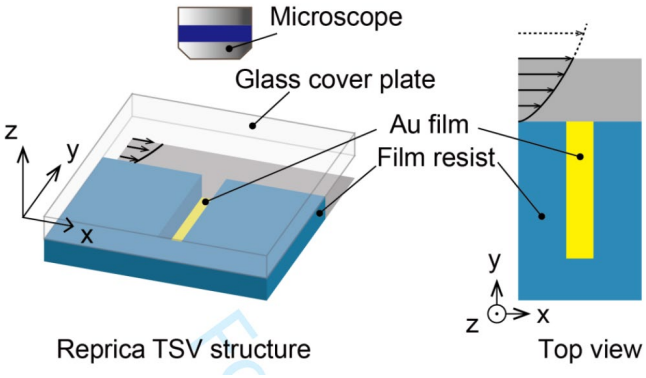


Fig. 1 Schematic view of the TSV-like structure.

3．結果および考察

レベラーを含む液を 60 秒及び 180 秒送液したのちに，めっきを開始した際のめっき進展を観察した結果を図２に示す．銅堆積により表面に凹凸が形成されることから，めっき堆積部が暗くなり，めっき抑制部と堆積部で明確な境界が観察された．そしてその境界が時間経過とともに，開口部へとボトムアップする様子が観察された．

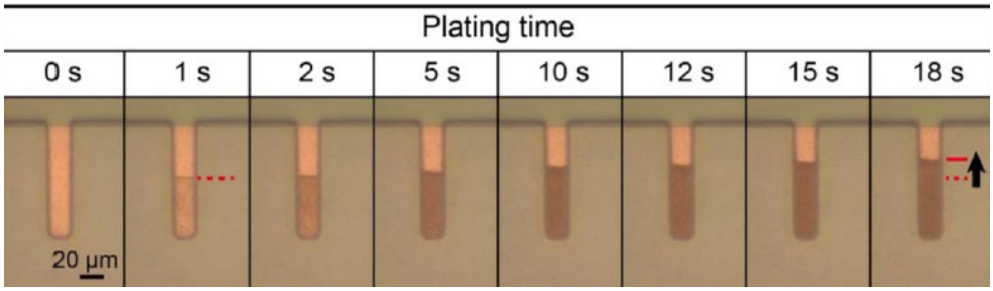


Fig. 2 Progress of the copper electrodeposition in the TSV-like structure.

(1) T. Akita, Y. Otsuka, M. Hayase, *J. Electrochem. Soc.* **167**, 162515(2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I10

プリント配線の形成に利用される無電解銅めっき膜中の水素の存在状態分析

○任田光佑，福室直樹，八重真治（兵庫県立大学）

Analysis of Hydrogen in Electrolessly Deposited Cu Films Used in Printed Circuit Boards

Kosuke Tohda, Naoki Fukumuro and Shinji Yae (Univ. of Hyogo)

１．目的

近年，電子機器の小型化および高性能化に伴い，プリント配線の微細化が重要な技術となっている．プリント配線基板の製造において無電解銅めっきは絶縁基板上にシード層を形成するキープロセスである．その過程で銅の析出と同時に発生した水素のほとんどは気泡として放出されるが，一部はめっき膜に原子として共析する．共析した水素はボイドの形成，接触不良の原因になるとされているが，詳細な解析はされていない[1]．本研究では，昇温脱離スペクトル(TDS)により無電解銅めっき膜に共析した水素の存在状態を分析し，全量定量することを目的とした．

２．実験

ステンレス鋼板に電解銅めっき膜の触媒層(約 0.2 μm)を形成した基板を用い, EDTA を錯化剤とする無電解銅めっき浴から膜厚約 5 μm の銅めっき膜を形成した．基板から膜を剥離し，TDS により室温から 1300 K まで 5 K min^{-1} で昇温後, 7 時間(25.2 ks)保持して水素熱脱離スペクトルを測定し、膜中の水素の存在状態を分析した．XRD および TEM により膜の構造を解析した．

３．結果および考察

Fig. 1 に無電解銅めっき膜の水素熱脱離スペクトルを示す．析出直後(1 時間後)の膜には 400 K 付近の顕著なピーク，600 K と 900 K 付近の小さなピークが観察され，1100 K 付近から再び水素脱離速度が増大した．1300 K で保持すると，脱離速度は減少した．測定後に試料は蒸発して消失していたため，膜中の水素を全量定量できたと考えた．水素濃度は原子比(H/Cu)で x = 1.5×10^{-2} であった．室温放置 7 日後の膜では 400 K 付近のピークが消失し，水素濃度は x = 1.1×10^{-2} に減少した．析出直後の銅めっき膜の格子は銅の標準の格子定数に対して約 0.14%膨張していたが，室温で 7 日間放置すると格子膨張は緩和された．これは 400 K 付近のピークが格子間に侵入した水素の脱離に起因することを示唆している．電解銅めっき膜と高温・高水素圧処理した銅箔には 400 K 付近の脱離ピークは見られないが，600 K 付近の脱離ピークは観測されており, 空孔-水素クラスターとして存在する水素の脱離に起因すると報告されている[2, 3]． 900 K よりも高温で脱離した水素の濃度は x = 1.4×10^{-2}（全量の約 78.5%）であり，室温放置後もほとんど脱離せずに残っていた．銅めっき膜の結晶粒内に多数のナノボイドが観察されたことから，これらの多量の水素はナノボイド中に分子状で存在することが示唆された[3]．従って，900 K 付近からは銅めっき膜の粒成長，また，1100 K 付近では銅の蒸発に伴って，ナノボイド中の水素が脱離したと考えられる．これらの結果から，無電解銅めっき膜に共析した水素は格子間，空孔およびボイドの様々なトラップサイトに存在し，ほとんどの水素はボイド中に分子として存在することが分かった．

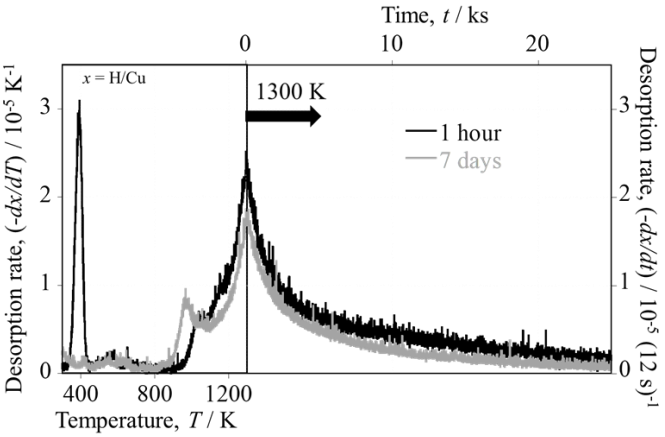


Fig. 1 Thermal desorption spectra of hydrogen from electrolessly deposited Cu films measured 1 hour and 7 days after deposition. The heating rate was 5 K min^{-1} and the holding temperature was 1300 K.

(1) T. Sharma, A. E. Landry, A. Leger, D. A. Brown, T. Bernhard, S. Zarwell, F. Brüning and R. Brüning, *Thin Solid Films*, **666**, 76 (2018).
(2) 福室直樹，吉田裕輝，山崎貴昭，深井 有，八重真治，日本金属学会誌, **80**, 736 (2016).
(3) Y. Fukai, M. Mizutani, S. Yokota, M. Kanazawa, Y. Miura, T. Watanabe, *J. Alloy. Comp*., **356-357**, 270 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I11

無電解めっきによる微細配線応用に向けた Ru 膜の形成と評価

〇齊田亮太，新宮原正三，伊藤健，清水智弘（関西大学）

Formation and evaluation of Ru film for fine wiring application by electroless depositon

Ryota Saida, Shingubara Shoso, Ito Takeshi and Tomohiro Shimizu (Kansai Univ.,)

１．目的

電子機器類の構高性能化に対応するため、内蔵される大規模集積回路（Large Scale Integrated : LSI）の高性能化が図られてきた。配線層は 10 層を超える Cu 多層配線が用いられ、今や半導体技術は数十 nm スケールの配線形成を行うまでに発展してきた。しかし、微細化が進展するにつれて、Cu の物理的性質により、配線電気抵抗が増大することが問題となっている。そこで、電気抵抗率がスケーリングの影響を受けにくい Ru による配線形成を検討している。また、配線形成方法において、従来の CVD（化学気相堆積法）では微細なトレンチ内にシーム状のボイドを形成し、信頼性不良の原因となる。そこで本研究では金属形成方法として、ボトムアップ堆積の可能性がある無電解めっき法による Ru 膜の形成を検討した。

２．実験

本研究室では無電解 Ru めっきを行うにあたって、下地として極薄 CVD-Ru 膜を用いた。無電解 Ru めっき浴の組成は金属塩 $RuCl_3$・nH_2O ，錯化剤 A，B ，還元剤 H_2NNH_2・H_2O である。浴の pH は 12.3 であり、水酸化カリウムにより調整し、浴温は 50℃とした。めっき後の Ru 膜の表面形態は SEM により観察した。As depo 時および FGA（Forming Gas Anneal）にともなう元素組成の変化は XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）により測定した。電気抵抗率は四探針法によってめっき膜シート抵抗を算出し、断面 SEM 画像から求めためっき膜厚を用いて算出した。

３．結果および考察

Fig.1 に無電解 Ru めっき膜の断面 SEM 観察結果を示す。
30 分めっきにおいて CVD-Ru 膜（10nm）上に 100 nm の Ru 膜が堆積していることが分かった。Fig.2 に XPS により As depo 時および FGA にともなうめっき膜表面の元素組成の変化についての結果を示す。FGA は混合比 N_2:H_2=9:1 のガスを用い、400 ℃で 30 min 行った。これらのピークを見ると、FGA 前後でともに Ru のピークが顕著に存在していることが分かった。また、FGA 後では酸素ピーク強度が著しく減少していることから、Ru 酸化物が水素によりよって還元されたことが分かった。
四探針法による電気抵抗率測定より、As depo では電気抵抗率が 160μΩ・cm であったが、FGA 後では 15μΩ・cm と Ru のバルクの抵抗率 7.6 μΩ・cm に近い値となった。その理由としては、Ru 酸化物が FGA によって還元されて金属 Ru になったためであると考えられる。
無電解めっきによって、低抵抗率のめっき膜が得られたことから、LSI 微細配線における無電解 Ru めっきの可能性が示唆された。

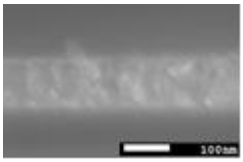


Fig.1 Cross-sectional SEM observation image of electroless Ru film.

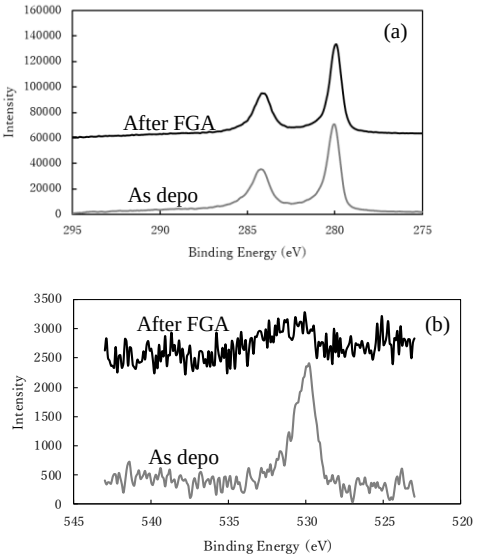


Fig.2 XPS spectrum of (a) Ru 3d, and (b) O 1s, of electroless Ru films as deposited and after FGA.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I12

微細金属配線のエレクトロマイグレーションの評価

○中村洋介[1]，畠中林太郎[1]，中村颯汰[1]，清水智弘[1]，伊藤健[1]，新宮原正三[1]　(関西大[1])

Evaluation of Electromigration properties of fine metal interconnects
Yosuke Nkamura,[1] Rintaro Hatanaka,[1] Sota Nakamura,[1] Shoso Shingubara,[1] Tomohiro Shimizu,[1] Takeshi Ito,[1]
(Kansai Univ.)

１．目的

エレクトロマイグレーション(EM)とは，金属配線に電流が流れる際，金属原子に電子が衝突して金属原子を輸送する現象のことである．金属原子が減少した領域でボイドが成長し、配線の断線に繋がり，デバイスの信頼性に影響を及ぼす．EM 現象は，デバイスの微細化に伴い，配線も高電流密度化し，発生し易くなっている．Blech と Kinsbron は，高融点金属薄膜上に Au や Al 薄膜を形成した構造を用いて，EM 試験を行った．[1,2] 本研究では，Blech が提唱した EM 測定法を用いて，Au と NiP の EM 特性を測定することを目的とする．

２．実験

作製した EM 測定用のパターンを，Fig.1 と 2 に示す．N 型(100)Si 基板を熱酸化して，表面に SiO_2 を形成した．EB 描画装置を用いて金属膜スパッタ及びリフトオフ法によりパターニングを行った．下地配線には，Ti(50nm)／ TiN(50nm)を形成した．次に上部配線（Au，NiP など）のパターンを， TiN 上に形成した．線幅は 0.5、1、2、4μm とし，長さは，3～50μm の範囲で複数作製した． Au は膜厚は 50nm とした． さらに電流導入のため，Al 電極パッドを TiN 上に形成した．Al 電極パッドとセラミックパッケージは， ワイヤボンディングにより接続した． EM 評価温度は 200－350℃，電流密度は 1－10MA/cm^2 の範囲で行った． Au は， TiN に比べて， 10 倍以上抵抗値が低いことから，ほとんどの電流は Au に流れ，Au は電子流の方向に移動することが予想される．右図に Au 配線パターンを幅広の TiN 配線上に形成した SEM 観察像を示す．Au 配線パターンは，通電試験後に電流方向に移動することが予想され，位置検出を容易にするために目印としてのドットパターンも形成した．EM 試験は，現在進行中であり，通電試験後に サンプルを SEM で観察し， Au の移動量やボイド形成などを定量的に観測する予定である．詳細の結果については，当日報告する予定である．

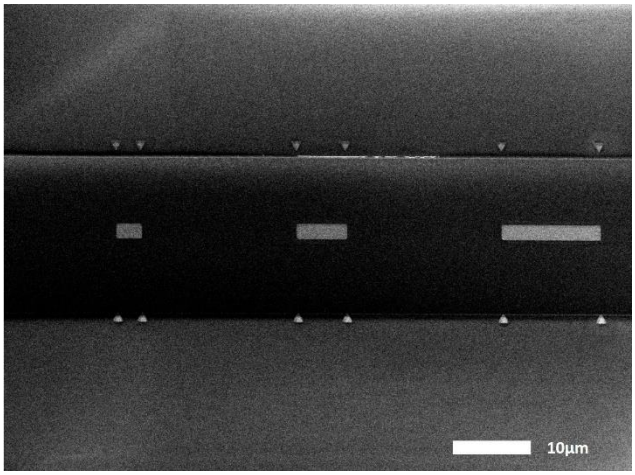


Fig.1　EM 測定サンプル画像(Au 線幅 1.0μm)

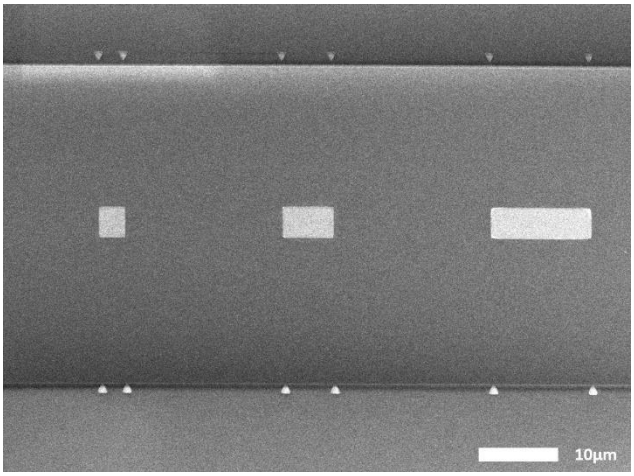


Fig.2 EM 測定サンプル画像(Au 線幅 4.0μm)

(1) A. Blech and E. Kinsbron, Electromigraton in thin gold films on molybdenum surfeces, Thin Solid Films, 1975, 25, 327-334
(2) I.A. Blech, Electromigraton in thin aluminum films on titanium nitride, Jounal of Applied Physics, Vol47, No.4, April 1976, 1203-1208

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I13

下地 Cu 膜の作製方法による窒素ドープアモルファスカーボン膜の耐湿バリア性変化

○中島駿[1]，上野和良[1,2]（芝浦工大大学院[1]，SIT グリーンエレ国際研[2]）

Changes in moisture barrier performance of nitrogen-doped amorphous carbon films depending on the preparation method of the base Cu film

Shun Nakajima,[1] Kazuyoshi Ueno,[1,2] (Gad. Sch. Eng. Sci., Shibaura Inst. Tech.,[1] SIT Int. Res. Cen. Green Electronics[2])

１．目的

現在、銅(Cu)は SD カードや USB メモリなど、LSI の半導体メモリの配線やパッドとして広く用いられている。一般的な半導体メモリの製品寿命は長くても 10 年程度であるが、社会のデジタル化の進展とともに、デジタル化された公文書のアーカイブや貴重な科学データなどの情報を、100 年以上の長期に渡り保存することが求められている。その一つの方法として、半導体メモリの長寿命化がある。半導体メモリの長期信頼性においては、LSI に用いられる Cu を湿気による酸化劣化から防止することが課題である。先の研究において、Cu 表面を膜厚数 10nm 程度の窒素ドープアモルファスカーボン(a-C:N)で表面を覆うことによって、Cu の耐湿劣化を防止できることがわかった [1]。また、添加する窒素の濃度には最適値があり、最適な濃度の窒素をドープした時に耐湿バリア性が得られた。今回、その耐湿バリア性が、同じ窒素ドープ条件でも 下地 Cu 膜の作製条件によって変化することがわかったので報告する。

２．実験

SiO_2(100nm)/Si 基板を SPM 溶液（H_2SO_4:H_2O_2 = 80ml:20ml）を用いて洗浄を行った後、DC スパッタリング法を用いて Fig. 1 に示すように、Cu の下に(a)バリアなし、(b)Ti バリア、(c)TiN バリアの構造が異なるサンプルを作製した。(c)の TiN バリアの堆積では、Ar と N_2 の流量を 18sccm、2sccm とした。次に Cu を DC スパッタリングで堆積した後、a-C:N を RF スパッタリング法により、Ar と N_2 の流量を 14sccm、6sccm として、300W で膜厚約 20nm 堆積した。この条件は、先の報告 [1]（Fig.1(a)の構造）では耐湿バリア性が得られなかった条件である。これらのサンプルの耐湿性を調べるため、高温高湿保存試験(THS)を行い（85℃, 85%RH, 100h）、4 探針法を用いて、耐湿試験前後のシート抵抗変化を測定した。また、構造の違いによる Cu 表面のラフネスを AFM で、Cu 膜の結晶配向性を XRD により調べた。

３．結果および考察

Fig.2 に、THS 試験前のシート抵抗を 1 として、THS 試験後のシート抵抗変化を示す。先の報告 [1] では a-C:N(14:6)の場合、THS 後に抵抗が徐々に増加したが、今回 Cu 膜の下に TiN(18:2)を堆積させたサンプルの抵抗は増加せず、逆に減少した。また Ti を挿入した構造(b)では THS 後に抵抗が増加した。Table.1 に AFM と XRD の結果を示すように、TiN を挿入した場合、Cu の(111)配向性が他の構造より高いことがわかる。また、抵抗増加が見られた Ti では Cu 表面のラフネスが大きい傾向があった。これらの結果から a-C:N のバリア性が、下地 Cu 膜の結晶方位や表面のラフネスによって変化する可能性が考えられる。

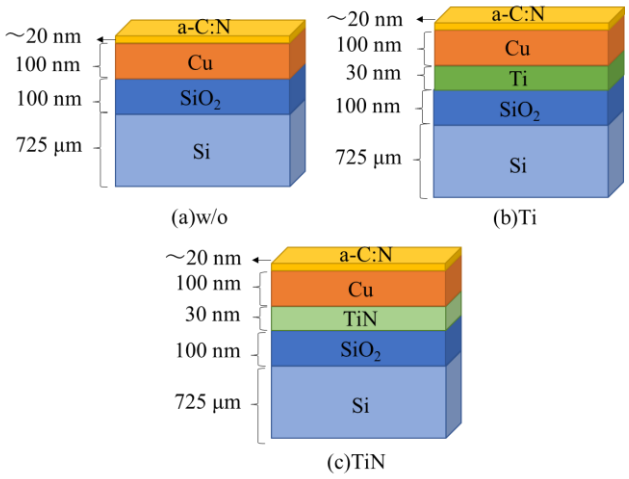


Fig.1. Sample structures

Table.1. Cu surface roughness and crystal orientation

	w/o	Ti	TiN
RMS (nm)	1.77	2.29	2.10
(1 1 1) / (2 0 0)	4.07	4.08	8.21

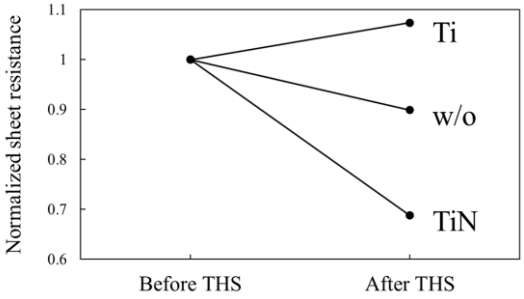


Fig.2. Change in sheet resistance before and after THS test.

(謝辞) 本研究は JST-CREST No. JPMJCR1532 および SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ国際研究ｾﾝﾀｰの補助により実施した。

(1) P. Gomasang and K. Ueno, Jpn. J. Appl. Phys. 59, SLLD03 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13/S8会場 | S 8．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3）

座長:土谷 博昭(大阪大学)

2021年9月9日(木) 09:15 ～ 10:15 I会場(S13/S8) (E307)

主催：腐食専門委員会Zoomはこちら

[2I01] 電解エッチングとアノード酸化を用いた超撥油アルミニウムの作製

○安田 純之介[1]、鈴木 亮輔[1]、菊地 竜也[1] （1. 北海道大学）

09:15 ～ 09:30

[2I02] Wの陽極酸化における表面構造が細孔成長に与える影響

○増田 啄哉[1]、益田 秀樹[1]、柳下 崇[1] （1. 東京都立大学大学院）

09:30 ～ 09:45

[2I03] アルミニウム合金アノード酸化によるクラック形成と封孔処理の影響

○齋藤 向葵[1]、柳本 はるの[1]、河村 弥季[1]、鈴木 幸四郎[1]、兵野 篤[1]、千葉 誠[1]、高橋 英明[1] （1. 旭川工業高等専門学校）

09:45 ～ 10:00

[2I04] 自己修復性ダブルレイヤー形成によるアルミニウム合金の高耐食性化について

○古川 沙姫[1]、平澤 晃大[1]、冨岡 弓乃[1]、河村 弥季[1]、辻 湧貴[1]、兵野 篤[1]、千葉 誠[1]、高橋 英明[1] （1. 旭川工業高等専門学校）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2I01

電解エッチングとアノード酸化を用いた超撥油アルミニウムの作製

○安田純之介[1]，鈴木亮輔[1]，菊地竜也[1]（北海道大[1]）

Fabrication of Superoleophobic Aluminum via Electrochemical Etching and Anodizing

Junnosuke Yasuda,[1] Ryosuke O. Suzuki,[1] and Tatsuya Kikuchi[1] (Hokkaido Univ.[1])

１．目的

アルミニウムを溶解性の高い電解質水溶液に浸漬してアノード酸化すると、表面に無数のアルミナナノファイバーが生成する。このアルミナ表面に疎水性の自己組織化単分子膜（SAM）を修飾すると、水接触角 150°以上の超撥水性が発現する。一方、油のような低い表面張力をもつ液体の接触角はあまり高くない。油の接触角を増大させるためには、より複雑な表面構造の構築が必要である。本研究においては、電解エッチングとアノード酸化を融合することにより、アルミニウム表面にマイクロ―ナノ階層構造を構築し、超撥油アルミニウムの作製を試みた。

２．実験

4N アルミニウム試料に超音波洗浄および電解研磨を行った。電解研磨試料を 3.0 M HCl 水溶液（333 K）に浸漬し、200 mA/cm^2 の定電流エッチングを 5 min 行った。電解エッチングののち、試料を 74 wt%ピロリン酸水溶液（283 K）に浸漬し、40 V の定電圧アノード酸化を 0-180 min 行った。アノード酸化後、試料を 5.0 mM ペルフルオロオクチルホスホン酸 / エタノール溶液（313 K）に 24 h 浸漬し、アルミナ表面に SAM を修飾した。アノード酸化試料を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察するとともに、動的接触角測定（拡張収縮法）によって水、なたね油およびドデカンの前進接触角（θ_A）および後退接触角（θ_R）を測定した。

３．結果および考察

アルミニウム試料を HCl 水溶液中に浸漬して電解エッチングすると、マイクロスケールの凹凸をもつアルミニウム表面が生成した。この試料をピロリン酸水溶液に浸漬してアノード酸化すると、ナノスケールの網目状構造やファイバー状構造をもつアルミナが生成した。図 1 は、種々の時間アノード酸化した試料に SAM を形成したのち、ドデカンの動的接触角測定を行った実験結果である。電解エッチングのみの試料は、θ_A = 148°の撥油性表面であるが、アノード酸化によって接触角が増大し、いずれの試料においても θ_A = 150°以上の超撥油性を示した。一方、θ_R の値は、アノード酸化初期、θ_A の値に近く滑落性の表面であるのに対し、60 min 以上のアノード酸化では θ_R = 0°となり、吸着性の表面となった。図 2 は、a）5 min および b）180 min のアノード酸化を行った試料表面に 4 μL のドデカンを滴下し、試料を傾斜させた際の様子を示している。いずれのアノード酸化時間の場合にも、ドデカンの接触角は θ_A = 150°以上の超撥油性であるが、a）においてはドデカンが容易に滑落するのに対し、b）ではよく密着していることがわかる。

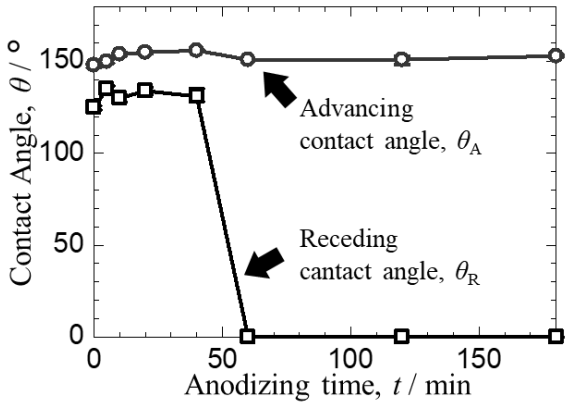


Fig. 1 Changes in the advancing and receding contact angles of a dodecane droplet with the anodizing time.

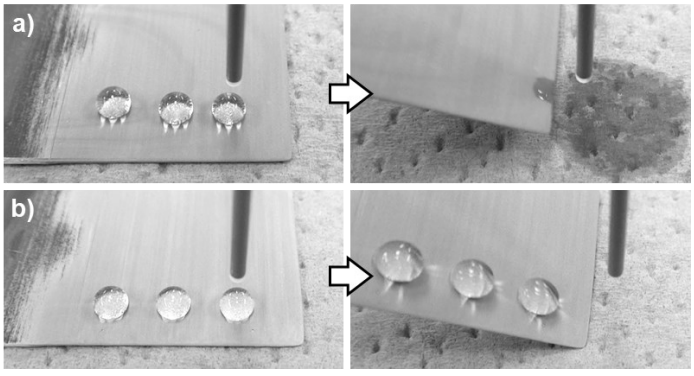


Fig. 2 Video snapshots of the slipping behavior on the superoleophobic aluminum surfaces fabricated via anodizing for a) 5 min and b) 180 min.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I02

W の陽極酸化における表面構造が細孔成長に与える影響

○増田　啄哉，益田秀樹，柳下　崇（都立大院都市環境）

Effect of Surface Structure on Pore Growth in Anodization of W

Takuya Masuda, Hideki Masuda, and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

金属の陽極酸化プロセスによれば，様々な金属素材の表面にポーラス型酸化皮膜を形成することができる．このようにして得られる多孔性皮膜をもとに種々の応用を図る際には，細孔径や細孔中心間距離など得られるポーラス構造の幾何学構造制御が重要となる．しかしながら，陽極酸化によって表面構造が制御されたポーラス型酸化皮膜が作製可能な素材は，Ａｌ やＴｉなど一部の金属素材に限定されており，その他の金属では，不規則なポーラス構造しか得ることができなかった．我々は，これまでの検討において，金属基板の表面に細孔成長の開始点として機能する窪みを形成しておくと，陽極酸化によって広範な金属素材の表面に細孔配列が制御された高規則性ポーラス型酸化皮膜が形成可能になることを報告した[1]．これまでに，窪み間隔を制御することで，得られるポーラス構造の細孔中心間距離が制御可能であることについては検討を進めてきたが，窪みの直径や形状が細孔成長に与える影響については未検討であった．本発表では，あらかじめ W 基板表面に形成する窪みの直径が陽極酸化の際の細孔成長に与える影響を調べた結果について示す．

２．実験

細孔径の異なる高規則性ポーラスアルミナをエッチングマスクとして W 表面にドライエッチングを行い，サイズの制御された窪みパターンの形成を行った．パターニングを行った W に熱濃リン酸中で陽極酸化を行い，その表面にポーラス型酸化皮膜を形成した．W 表面に形成した窪みの直径や深さは AFM により評価した．また，陽極酸化後の試料の幾何学構造は，SEM を用いて観察を行った．

３．結果および考察

図１にテクスチャリング処理によって 100nm 周期の窪みパターンを付与した W 板表面の AFM 像を示す．AFM 像より，W 表面には 100nm 周期で規則配列した窪みパターンが形成されている様子が観察できる．また，エッチングマスク開口部分の直径を変化させることで，窪み径の制御が可能である様子も確認された．図２に，窪み径の異なるパターンを施した W に陽極酸化を行った後の試料 SEM 像を示す．SEM 像より，細孔径が小さい試料では，窪みによって誘導された細孔の周辺に微細な細孔が形成されている様子が観察できる．一方で，大きな窪みを形成した W では，微細孔は確認されず．各窪みから細孔が一つだけ成長していることがわかる．詳細については現在検討中であるが，この結果は，W の陽極酸化において，あらかじめ基板表面に形成した窪みの直径が陽極酸化初期の細孔形成に大きな影響を与えることを示している．

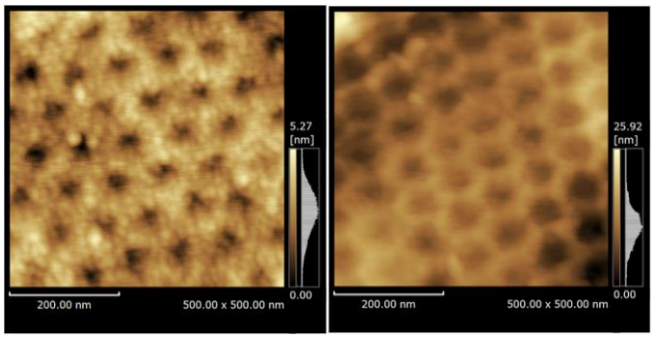


図 1．W 表面の窪みパターン AFM 像
(左)窪み径 35nm，(右)窪み径 65nm

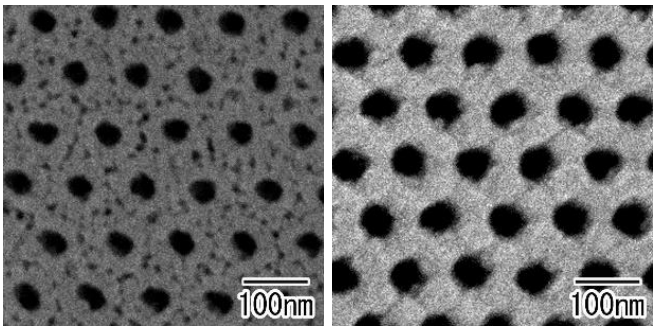


図 2．高規則性 WO_3 ナノホールアレー
(左)細孔径 35nm ，(右)細孔径 65nm

[1] T. Yanagishita, T. Masuda, T. Kondo, and H. Masuda, Electrochem. Commun., 123, 106916 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I03

アルミニウム合金アノード酸化によるクラック形成と封孔処理の影響

○齋藤向葵[1], 柳本はるの[1], 河村弥季[1], 鈴木幸四郎[1], 兵野篤[1], 千葉誠[1], 高橋英明[1]
（旭川工業高等専門学校[1]）

Crack Formation on Oxide Film on Aluminum Alloy and Effect of Pore Sealing Treatment
Koki Saito,[1] Haruno Yanagimoto,[1] Mitsuki Kawamura,[1] Koshiro Suzuki,[1] Atsushi Hyono,[1] Makoto Chiba,[1] and Hideaki Takahashi[1] (National Institute of Technology, Asahikawa College.[1])

１．目的

現在 Al 材料は自動車ボディ材, 電子機器材料など広い用途で用いられているが, 耐食性に乏しいため長期の利用を実現するためにはこの耐食性を向上させることが必要不可欠である. 我々の研究室ではこのための表面処理としてアノード酸化処理に着目し, 研究を行っている. 高純 Al を酸性溶液中などでアノード酸化することでポーラス皮膜が形成し, さらにこれを沸騰水中に浸漬することで, 緻密かつ化学的に安定な酸化物皮膜が表面に形成し耐食性が向上することが知られている. しかし, 工業的には高純 Al ではなく, 安価かつ機能性に優れる Al 合金が主に使用されており, このような材料では含有する合金元素によりその表面に形成するアノード酸化皮膜の構造が変化し, 耐食性が著しく低下する可能性が懸念される. そこで我々の研究室では種々 Al 合金表面に形成するアノード酸化皮膜の構造および耐食性の調査を行っている. ここでは, 封孔処理の条件を変えたさいの Al 合金表面に形成する酸化皮膜の構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察により, アノード酸化試料の耐食性を電気化学インピーダンス測定により評価した結果について報告する.

２．実験

試料として, 1050-Al 合金 (純度 : 99.5 %, 合金元素として Si, Fe を含有) を試料サイズ 17.5 x 30.0 mm に切断したのち, 前処理として 78 vol% - CH_3COOH / 22 vol% - $HClO_4$ で 30 V, 20 s, 氷冷下で電解研磨したものを用いた. 前処理試料を 40 ℃, 2 wt% - $(COOH)_2$ で 200 Am^{-2} の定電流下にて 0 - 60 min アノード酸化し, 表面にポーラス皮膜を形成させた. 封孔処理は沸騰水中に 20 min 浸漬, あるいは高温高湿空気中に 1 h 暴露することで行った. アノード酸化および封孔処理後の試料表面を Au 蒸着ののち, 走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察しその表面形態を調査した. また, 60 min アノード酸化し封孔処理を行った試料を pH 8.42 ホウ酸 / ホウ砂緩衝溶液中で対極に白金を用いたセル中で, 重畳電圧を 10 mV, 周波数を 1 mHz – 100 kHz の条件で行った.

３．結果および考察

Fig. 1 に 1050-Al 合金を 60 min アノード酸化した後, 沸騰水中に浸漬, もしくは高温高湿空気中に曝露することで酸化物皮膜細孔を封孔した試料の表面 SEM 像を示す. 比較のため Fig. 2-a に示したアノード酸化直後の試料表面には, 一部前処理により合金元素が欠落したことで形成したと考えられる欠陥が見られた. さらにこれを沸騰水中にて封孔した試料 (Fig. 2-b) では, 合金元素由来の欠陥に加え, それらをつなぐように形成したように見えるクラックが観察された. 一方で, Fig. 2-c に示す高温高湿空気による封孔処理を行った試料では, 合金元素由来欠陥は見られたもののクラックは観察されなかった. これらよりアノード酸化皮膜に形成したクラックは封孔処理により形成しており, また, 封孔条件によってクラック形成を防ぐことができることが示された.

なお, これら試料の電気化学インピーダンス測定結果より, 沸騰水中で封孔処理した試料の抵抗値よりも高温高湿空気中で封孔したものの方が明らかに高いことも示された. このより高温高湿空気中においてもアノード酸化皮膜細孔が封孔されていること, ならびに皮膜にクラック形成することで試料の耐食性が低下することが示唆された.

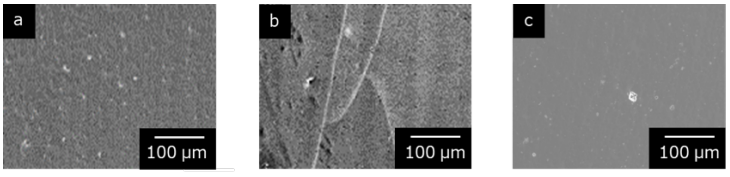


Fig. 1 アノード酸化した 1050-Al 合金の表面 SEM 像
a) アノード酸化時間 0 min (前処理直後)
b) アノード酸化時間 60 min (沸騰水による封孔処理)
c) アノード酸化時間 60 min (環境試験機による封孔処理)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I04

自己修復性ダブルレイヤー形成によるアルミニウム合金の高耐食性化について

○古川沙姫[1]，平澤晃大[1]，冨岡弓乃[1]，平澤晃大[1]，河村弥季[1]，辻湧貴[1]，兵野篤[1]，千葉誠[1]，高橋英明[1]
（旭川工業高等専門学校[1]）

Corrosion Protection of Aluminum Alloy Improved by Formation of Self-Healing Double Layer
Saki Furukawa , Kota Hirasawa , Yumino Tomioka , Mitsuki Kawamura , Yuki Tsuji , Atsushi Hyono , Makoto Chiba , Hideaki Takahashi (National Institute of Technology, Asahikawa College[1])

１．目的　アルミニウム合金は自動車ボディなどとして幅広い分野で利用されているが，耐食性に乏しく，長期間利用するさいには塗装などの防食処理を施す必要がある．その一方で，このような表面層に欠陥が形成するとその耐食性は著しく低下することが知られている．そこで，我々の研究グループではこれまで次のような機構により欠陥形成時に塗膜が自動的に修復される２種の金属防食用自己修復性塗膜の開発に着手してきた．一つ目はカプセル分散型自己修復性塗膜であり，これは塗膜修復剤を内包したカプセルを分散させた塗膜である．もう一つは皮膜内包型自己修復性塗膜であり，これはアルミニウム合金をアノード酸化することで形成するポーラス皮膜の細孔を塗膜修復剤のコンテナとして応用したものである．いずれの表面層においても欠陥が生じると，カプセル，あるいは皮膜が同時に破損するため，そこから塗膜修復剤が流出することで，塗膜欠陥部を自動的に修復するというものである．ここでこれら表面層の修復機構を考えると，塗膜の自己修復性は塗膜に欠陥が形成したさいに流出する塗膜修復剤量に強く依存することが予想される．

そこで本研究ではこれら自己修復性表面層を組み合わせることで，塗膜に欠陥が生じたさいに欠陥部に多量の塗膜修復剤が流出し，より高い自己修復性を有する新規表面層の開発を行った．つまり，アルミニウム合金表面にポーラス皮膜形成後，この細孔内に塗膜修復剤を充填し，その表面に塗膜修復剤内包カプセルを分散させた塗膜を形成する．このような表面層に欠陥が生じたさいには，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し，これらが空気中の水分と反応することで，塗膜欠陥部に修復構造を形成し，下地金属の露出を完全に防ぐことが期待される．本研究ではこのような自己修復性ダブルレイヤーの開発と表面反応測定により評価したこの自己修復性について報告する．

２．実験　1050–Al 合金 (純度 99.5 %) を，酢酸 /過塩素酸水溶液で電解研磨することで表面調整を行った．その後，シュウ酸溶液中に電流密度 200 Am^{-2} で 60 min アノード酸化し表面にポーラス皮膜を形成したのち，塗膜修復剤となる IPDI 中で超音波振動下で浸漬することでポーラス皮膜細孔内に塗膜修復剤を充填させた．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，24h 反応させることで合成したプレポリマーに 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した SDS 水溶液に滴下し，カプセルを合成した．これをろ別，乾燥後，プレポリマー，エチレングリコール混合溶液に分散させ，修復剤を充填したポーラス皮膜表面上に塗布し，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 7 N で欠陥を形成し，24 h 乾燥後，表面反応測定装置によって表面電位を測定した．ここで表面反応測定とはケルビン法を原理とし，表面電位を非破壊，非接触でその場測定する手法である．

３．結果および考察　Fig. 1 -a は通常塗膜形成試料の欠陥部付近をこれと直交する方向に測定した表面電位ラインプロファイルである．これより塗膜層に形成し板欠陥付近で電位が降下しているおり，これより健全な塗膜上と欠陥形成による下地金属露出部位とで表面電位が異なり，これを表面反応測定装置により評価することができることが明らかとなった．一方，自己修復性ダブルレイヤー形成試料では Fig. 1-b に示す通り，塗膜健全部，および欠陥部付近で表面電位に差異がほとんど見られず，ほぼ一定の値となった．これは欠陥形成時に修復剤が流出し，修復構造が形成するとともに下地金属の露出が抑えられたため，塗膜健全部と修復構造部でほぼ同等の表面電位となり，このような結果が得られたものと考えられる．このような結果より自己修復性ダブルレイヤーを形成することで欠陥形成時に高い自己修復性が発現することが示唆される．

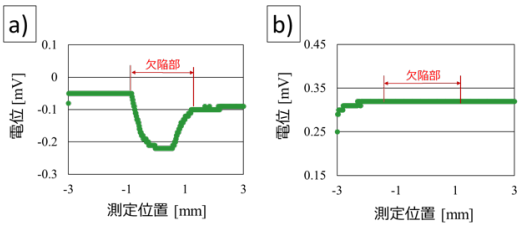


Fig. 1　各表面層形成試料表面の表面電位ラインプロファイル
a)　通常塗膜　，b)　自己修復性ダブルレイヤー

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13/S8会場 | S 8．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（一般講演4）

座長:柳下 崇(東京都立大学)

2021年9月9日(木) 10:45 ～ 12:00 I会場(S13/S8) (E307)

主催：腐食専門委員会Zoomはこちら

[2I05] Fe-Cr-Mo合金不働態皮膜の光電気化学応答解析

○金 成哲[1]、土谷 博昭[1]、藤本 慎司[1] （1. 大阪大学）

10:45 ～ 11:00

[2I06] チタン陽極酸化被膜上での光電気化学過渡応答の数値シミュレーション

○土谷 博昭[1]、金 成哲[1]、藤村 絵梨[1]、藤本 慎司[1] （1. 大阪大学）

11:00 ～ 11:15

[2I07] 液中電位分布計測技術を用いた炭素鋼の腐食機構のナノスケールその場解析

○山本 伸之介[1]、平田 海斗[1]、水島 大地[1]、福間 剛士[1] （1. 金沢大学）

11:15 ～ 11:30

[2I08] 液絡付参照電極を有するステッカーデバイスの開発及び腐食モニタリングへの応用

○宮﨑 開士[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学大学院）

11:30 ～ 11:45

[2I09] 模擬大気腐食環境下にある鉄表面の偏光カメラを用いたその場観察

○大清水 海[1]、庄司 淳[2,3]、北川 裕一[2,3]、長谷川 靖哉[2,3]、伏見 公志[3] （1. 北海道大学大学院　総合化学院、2. WPI-ICReDD、3. 北海道大学大学院　工学研究院）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2I05

Fe-Cr-Mo 合金不働態皮膜の光電気化学応答解析

○金成哲，土谷博昭，藤本慎司（阪大）

Photoelectrochemical response analysis of passive films on Fe-Cr-Mo alloy
Kim Seongcheol, Hiroaki Tsuchiya, and Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

１．目的

Fe-Cr 合金 (ステンレス鋼) は高耐食性金属材料として，様々な分野で利用されているが，Fe-Cr 合金の耐食性は，表面に生成する不働態皮膜と呼ばれる極めて薄い酸化物層によってもたらされる．Fe-Cr 合金に生成する不働態皮膜は半導体的性質を示すことが知られている．不働態皮膜の半導体特性は腐食メカニズムを理解するために重要であり，これまでに Fe-Cr 合金の不働態皮膜の光電気化学応答が報告され，皮膜の半導体特性について議論されている．光電気化学応答では，光照射による電流または電位の変化から不働態皮膜のバンドギャップエネルギーなどの半導体特性や不働態皮膜の電子構造に関して検討できる．本研究では，光電気化学応答試験結果から Fe-Cr-Mo 合金不働態皮膜の電子構造を解析し，光電気化学反応における過渡応答のモデル化を行うことを目的とする．

２．実験

供試材には Fe-18Cr と Fe-18Cr-2Mo 合金を用いた．エポキシ樹脂に包埋した試料の表面を SiC 紙とダイヤモンドペーストを湿式研磨した後，アセトン，エタノール，蒸留水の順に超音波洗浄した．測定面以外にはテフロン製テープを被覆した．対極と参照極にそれぞれ白金と Ag/AgCl を使用し，電解液には窒素脱気した 0.05M 硫酸水溶液を用いた．所定の不働態皮膜形成電位で 24 時間定電位分極を行うことにより不働態皮膜を形成した後，様々な波長 (266, 325, 378, 403, 446 nm) のレーザ光を 20 秒間試料表面に照射し，そのとき生じた電流変化を読み取り，光電流として記録した．さらに，測定電位 (E_m) を 100 mV ずつ卑な方向へ変化させて光電流を測定した．

３．結果および考察

Fe-18Cr 及び Fe-18Cr-2Mo 合金を 0 mV から 700 mV の範囲の様々な電位で分極することにより生成した不働態皮膜にレーザ光を照射して光電流を測定した．光電流は様々な過渡応答を示したのち，定常値へ収束した. 本研究では定常光電流値を光電流スペクトルとして整理した. 定常光電流値は測定電位に応じて変化し，両合金ともに 400 mV 以上の電位では正の定常光電流が観測され，400 mV よりも卑な電位では定常光電流は負の値を示した．光遷移が間接遷移と仮定して，得られた定常光電流を $i_{ph} = I_0 \cdot S \cdot (hv - E_g)^2 / hv$ $(I_{ph} \cdot hv / I_0)^{1/2}$ に代入して光電気化学応答スペクトルとして整理した．ここで I_{ph} は定常光電流，hv は照射光エネルギー，I_0 は照射光強度，E_g は不働態皮膜のバンドギャップエネルギーである．$(I_{ph} \cdot hv / I_0)^{1/2} - hv$ プロットの x 切片から両合金の不働態皮膜のバンドギャップエネルギーを求めることができる．光応答スペクトルに傾きが異なる二つの領域が確認できることから，スペクトルを分離して約 2.7 eV と約 3.8 eV の二つのバンドギャップエネルギー値を得た．以前の検討より E_g = 2.7 eV と 3.8 eV の光応答は，不働態皮膜のそれぞれ内層酸化物，外層水酸化物に由来すると考えられる [1]．Mo 添加によるバンドギャップエネルギーの変化はなかった．硫酸水溶液中で得られた光応答スペクトルの傾き S の電位依存性を検討したところ内層に対応する S 値は電位の低下に伴って減少した．よって，p 型半導体の挙動を示すとが分かった．一方，外層の S 値は電位の低下とともに正から負へと変化したが，明確ではなかった．調査した皮膜の半導体的特性と先行研究 [1] を基づいて，Fe-18Cr と Fe-18Cr-2Mo 合金皮膜のバンド構造をモデル化し，正孔及び電子の移動を分析して，光電流過渡応答について検討した．

1) H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara and T. Shibata, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4357-4366

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I06

チタン陽極酸化被膜上での光電気化学過渡応答の数値シミュレーション

○土谷博昭，金 成哲，藤村絵梨，藤本慎司

Numerical Simulation of Photocurrent Transients observed for Anodic Oxide Layers on Ti

Hiroaki Tsuchiya, Seong-Cheol Kim, Eri Fujimura, Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

1．目的

水溶液環境における金属材料の高耐食性は表面に生成する酸化物系薄膜である不働態皮膜によってもたらされる。金属材料表面の不働態皮膜は半導体的性質を示すことが知られており、その特性を解明することにより皮膜の耐食機能を検討することができる。そのため、様々な手法により不働態皮膜の特性が調査されてきた。その手法のひとつである、光電気化学応答では光照射により生じる光電流が過渡的な応答を示すことが知られている。本研究では広範囲で膜厚を制御できるチタン陽極酸化被膜について被膜の電子構造モデルに基づいた数値シミュレーションにより光電気化学応答の過渡現象を検討することを目的とする。

2．実験

供試材には純 Ti(純度 99.5%)を用いた。表面を鏡面研磨後、アセトン、メタノール、脱イオン水で超音波洗浄を行い、直ちに陽極酸化に供した。陽極酸化はリン酸緩衝溶液を電解液として使用し、様々な電位で行った。生成した陽極酸化被膜の膜厚をエリプソメトリー測定により、陽極酸化被膜のドナー密度などを電気化学インピーダンス測定により評価した。また光電気化学応答では He-Cd レーザを用いて波長 325 nm のレーザー光を照射することにより、生じた分極電流の変化を光電流として記録した。得られた特性値を用いてキャリアの光生成、再結合、ドリフト、拡散を考慮することで被膜内のキャリア濃度分布を算出し、過渡光電流のシミュレーション値を算出した。光電気化学応答測定で過渡応答にシミュレーション値をフィッティングすることで、移動度、再結合や界面反応に関するパラメータを得た。

3．結果および考察

光電気化学応答では、光照射すると Fig. 1 に示すように分極電流は急激に増加したのち、徐々に減衰し、光照射開始から 2 秒程度で定常値に達する過渡応答が見られた。エリプソメトリー測定で得た陽極酸化被膜の膜厚は被膜形成電位とともに増加した。また電気化学インピーダンス測定により被膜のドナー密度、フラットバンド電位および表面準位密度を算出した。ドナー密度は被膜形成電位が高くなるにしたがい減少し、フラットバンド電位は膜形成電位が高くなるとともに高くなった。表面準位密度は被膜形成電位が 3～5 V の範囲ではほぼ一定の値をとり、6 V で増加した。シミュレーションでは、上述の測定で得た値を用いて、光照射初期の過渡応答の減衰過程をフィッティングした。シミュレーションで得た光電流の過渡応答を Fig. 1 に示す。図から明らかなように、シミュレーションで得た光電流の過渡応答の概形は実験で得たものとおおよそ一致した。フィッティングにより得た移動度は被膜形成電位が高くなるにしがたい増加した。また、シミュレーションでは光電流の減衰挙動が界面反応速度に大きく依存することが示唆された。界面反応速度が遅く界面に正孔が徐々に蓄積する場合には、時間経過とともに皮膜内のバンドの曲がりが変化し、光電流が照射時間の経過とともに減衰したと考えられる。

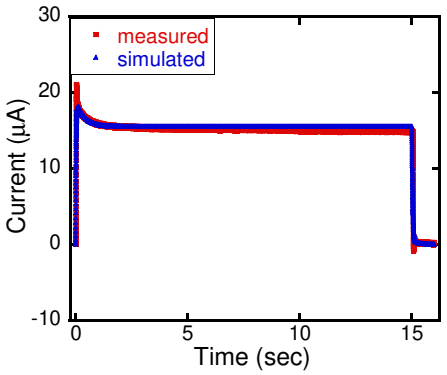


Fig. 1 Photocurrent transients.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2107

液中電位分布計測技術を用いた炭素鋼の腐食機構のナノスケールその場解析

○山本伸之介[1]，平田海斗[1]，水島大地[1]，福間剛士[1]（金沢大[1]）

In-situ Nanoscale Analysis of Corrosion Mechanism of Carbon Steel by In-Liquid Potential Distribution Measurement Technique

Shinnosuke Yamamoto[1], Kaito Hirata[1], Daichi Mizushima[1], and Takeshi Fukuma[1] (Kanazawa Univ.[1])

1．目的

金属の腐食は様々な産業で問題となっている。過去の研究によると、腐食の引き起こす経済損失は年間15~20 兆円にものぼるとされており、防食技術の発展や腐食機構の解明が求められている。特に 3 大金属の 1 つである炭素鋼は、建築資材や水道管など幅広い場面で使用されており、活発な腐食研究がなされている。鉄に炭素を添加することで機械的強度が上昇するが、形成されるパーライト組織に起因して耐食性が低下する。パーライトはフェライト（Fe）とセメンタイト（Fe3C）が縞状に並んだ組織である。耐食性の低下は、フェライトがアノード、セメンタイトがカソードの腐食電池を形成するため生じると考えられている。しかし、腐食電池はナノスケールで分布するため、直接観察は困難であり、腐食電池の形成や腐食生成物の堆積を含む腐食機構には不明な点が多い。

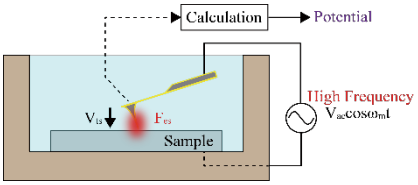


Fig.1 Experimental setup of OL-EPM in Electrolyte.

これまで本研究室では、ケルビンプローブフォース顕微鏡を基にして、電解液中においてナノスケールの電位分布を計測可能なオープンループ電位顕微鏡（OL-EPM）を開発してきた。OL-EPM は電解液中で腐食反応をナノスケールで観察可能であり、OL-EPM で取得された電位分布において、高電位な領域が腐食活性であることが示されている。本研究では、OL-EPM を用いて炭素鋼のナノスケール腐食機構の解明を目指す。

2．実験

計測試料には、表面を研磨した炭素鋼を用いた。この試料に対して OL-EPM 計測を行い、表面形状と電位像の経時変化を同時に取得し、観察を行った。計測溶液には脱気した NaCl 溶液を用い、溶液環境を一定とするために 0.15mL/h で溶液をフローしながら計測を行った。

3．結果および考察

OL-EPM 計測より得られた表面形状像と電位像の経時変化を Fig. 2 に示す。形状像において低い領域がフェライト、高い領域がセメンタイトであり、フェライトが高電位、セメンタイトが低電位であることが示された。観察開始直後、セメンタイト上に腐食生成物が観察された（Fig. 2(a)青矢印）。この腐食生成物はセメンタイトよりも低電位であることがわかる。また、形状像と電位像から、腐食生成物は時間経過と共に成長する様子が観察された（Fig. 2(a) ~(c) 青矢印）。70min では、電位像において腐食生成物と思われる低電位領域が、セメンタイト表面のほとんどを覆っていることがわかる（Fig. 2(c)青矢印）。

これらの結果より炭素鋼の腐食過程では、フェライトがアノード、セメンタイトがカソードの腐食電池を形成することが示された。腐食の進行に伴い発生した腐食生成物は、カソードであるセメンタイト上に堆積することが明らかとなった。また、腐食生成物は時間経過と共に成長し、全てのセメンタイト表面を覆うと予想される。本研究では OL-EPM 計測により、炭素鋼の表面上においてナノスケールで生じる腐食過程を可視化することに成功した。

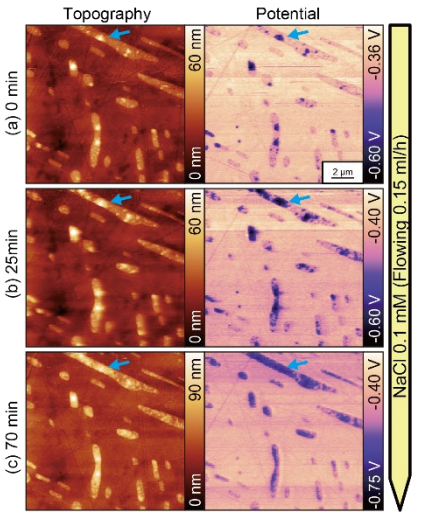


Fig. 2 Topography and potential images of carbon steel in NaCl solution.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2108

液絡付参照電極を有するステッカーデバイスの開発及び腐食モニタリングへの応用

○宮﨑開士[1]，渡辺日香里[1]，四反田功[1,2]，板垣昌幸[1,2]（東理大理工[1]，東理大総研院[2]）

Development of Screen-Printed Three-Electrode-Type Sticker Device with
a Liquid Junction-Type Reference Electrode and Application for Corrosion Monitoring

Kaishi Miyazaki[1], Hikari Watanabe[1], Isao Shitanda[1,2], Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science[1], RIST TUS[2])

1. 目的

3 電極系を用いた電気化学測定は，電池や表面処理，金属の腐食・防食において広く一般的に用いられている電気化学測定方法の 1 つである．しかし，塩橋の作製や各電極の設置など多くの手順を要することから，簡易で正確に測定可能な手法が求められている．そこで我々はこれまでに液絡付参照電極 [1]と対極をステッカー基板上にスクリーン印刷し，測定対象となる金属材料にステッカーを張り合わせることによって電気化学測定が可能となる新奇な印刷型 3 電極式ステッカーデバイスの作製を行った [2]．本研究では，有限要素シミュレーションを用いて，ステッカーデバイスの電極配置について検討した．さらに，金属基板表面の顕微観察をしながら電気化学測定を行うことで腐食挙動をより詳細に評価することを試みた．

2. 実験

ステッカーデバイスの作製には接着剤が片面に塗布されている PET 基板上を用いた．接着剤が塗布されていない面に，銀対極と液絡付参照電極 [1] をスクリーン印刷することで作製した．図 1 にステッカーデバイスのモデルを示す．液絡付参照電極は，銀層，銀/塩化銀層，液絡層，飽和 KCl 層の 4 つの層からなる．また，作用極部には直径 2 mm の穴が開いている．作製したステッカーデバイスを対象金属と張り合わせて電気化学測定を行った． ステッカーデバイスの電極デザインについては，COMSOL Multiphysics 5.6 を用いてシミュレーションを行うことで参照極-作用極間の電圧降下の影響が小さくなるように各電極を配置した．

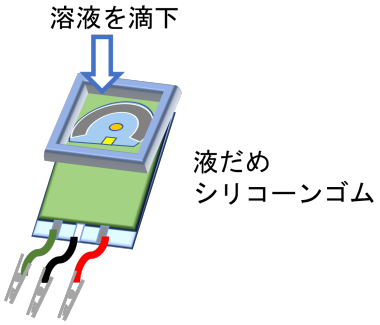


図 1 印刷型 3 電極式
ステッカーデバイスの模式図

3. 結果および考察

本要旨では，COMSOL Multiphysics 5.6 を用いた 2D シミュレーションの結果を示す．参照極の位置を作用極-対極間に配置するのではなく，対極-作用極-参照極の順に配置することで作用極-参照極間の電圧降下が小さくなることが確認された．また，その時の作用極-対極間の距離を対極生成物の影響が無視できる範囲でなるべく近づけることで，電圧降下を減少できることが確認された．これらの条件をふまえて作製した電極デザインと，以前作製したステッカーデバイスの電極デザインにおいて，3D シミュレーションによる参照極-作用極間の電圧降下を比較した (図 2)．その結果，作用電極の内部電位が 0.3 V の時において，以前のステッカーデバイスの電極配置では約 20 mV の電圧降下だったが，新しい電極配置では約 15 mV まで減少した．この結果より，新しい電極デザインを用いることで，ステッカーデバイスを用いた 3 電極系の電気化学測定をより正確に行えることが示唆された．

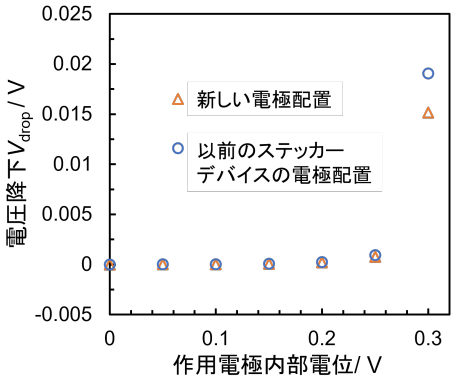


図 2 以前の電極配置と新しい電極配置における参照極-作用極間の電圧降下

4. 参考文献

1) M.Komoda, I.Shitanda, Y.Hoshi, and M.Itagaki, *Electrochemistry* , **87**, 65-67 (2018).
2) I.Shitanda, K.Miyazaki, N.Loew, R.Esaka, Y.Hoshi, M.Itagaki, *Chem. Commun.*, **57**, 2875-2878, (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I09

模擬大気腐食環境下にある鉄表面の偏光カメラを用いたその場観察

○大清水海[1]，庄司淳[2,3]，北川裕一[2,3]，長谷川靖哉[2,3]，伏見公志[2]
（北海道大学 大学院総合化学院[1]，大学院工学研究院[2]，WPI-ICReDD[3]）

In-situ observation using a polarization camera on the iron surface in a simulated atmospheric corrosion environment
Kai Ohshimizu[1], Sunao Shoji[2,3], Yuichi Kitagawa[2,3], Yasuchika Hasegawa[2,3], and Koji Fushimi[2] (Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng.[1], Fac. of Eng.[2], Institute for Chemical Reaction Design and Discovery (WPI-ICReDD), Hokkaido Univ.[3])

１．目的

金属材料の大気腐食は金属表面上に凝結した水薄膜下や降雨などにより形成した水薄膜下において発生・進行するが、その速度は水薄膜中への飛来塩粒子(NaClなど)の溶解により加速することが報告されている[1]。したがって、塩粒子が及ぼす水薄膜形成挙動の詳細な理解は大気腐食速度の精密な評価、あるいは金属材料寿命予測のために重要である。一方、試料表面で反射した偏光状態変化から表面上薄膜の光学物性を計測するエリプソメトリーは、オングストロームオーダーの膜厚変化を検出可能な高感度薄膜評価法である[2]。本研究では、偏光カメラを用いて高時間分解能およびイメージングを両立する新しいエリプソメーターを開発し、NaCl微粒子が付着した鉄表面における水薄膜形成挙動の解析に適用した。

２．実験

試料には鉄(99.99%)を用い、エポキシ樹脂に包埋し鏡面研磨した。NaClエアロゾルを含む空気の送風時間を制御することにより同一鉄表面上に異なる密度でNaCl微粒子を付着させた。NaCl付着量はICP-OESを用いて定量した。ソニー製IMX250MZR CMOSセンサーを搭載した偏光カメラを用いた回転検光子型のエリプソメーターを使用した(図1)。作製したエリプソメーターの平面分解能は画素サイズ(3.45 μm×3.45 μm)と6倍のレンズにより、およそ0.58 μm×0.58 μmと求められた。温度24℃に制御した試料室の相対湿度を600 sごとに3%間隔で9段階切り替えて湿度上昇あるいは0.025 ~ 0.05% s^{-1}の速度にて乾湿を繰り返し制御し、鉄試料表面上に形成する水薄膜をエリプソメーターで観察した。相対湿度は試料室内に設置した半導体センサー(SHT31、SENSIRION)により測定した。半導体センサーの湿度における測定精度は±5%であり、校正して用いた。光学定数にはn(空気) = 1.00、n(NaCl水溶液) = 1.33、n(鉄) = 2.60–1.20iを用いた。

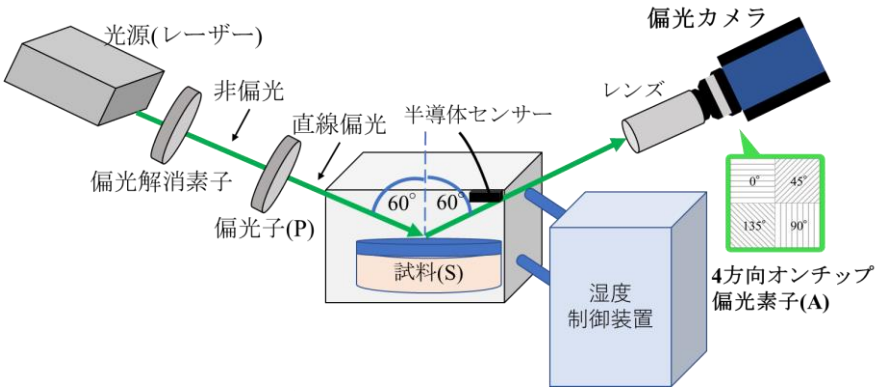


図1 作製したエリプソメーターの模式図

３．結果および考察

エリプソメーターで得られたストークスパラメーター像の各画素に対して数値計算を行うことにより、NaCl付着量が異なる鉄表面のNaCl水溶液薄膜の膜厚像を得た。低湿度(53%RH)のときNaCl付着量による膜厚像の差異はなく膜厚は約75 nmであったが、高湿度(80%RH)ではNaCl付着量の増加とともに水溶液薄膜は厚くなった。NaCl微粒子が付着した鉄表面上には10～20 μm間隔で斑模様が見え、水溶液薄膜中のNaCl濃度分布は均一ではなく濃淡が存在することが示された。NaCl微粒子が付着した鉄表面上に形成するNaCl水溶液薄膜の湿度上昇による膜厚変化は、すべてのNaCl付着量において75%RHで膜厚が急激に増加することが観察され、鉄表面上のNaCl微粒子の潮解現象の観察に成功した[3]。

(1) N. D. Tomashov, Theory of Corrosion and Protection of Metals, MacMillan, 367 (1966).
(2) 藤原裕之, 分光エリプソメトリー 第2版, 丸善出版 (2011).
(3) 篠原正, 表面科学, 36, 1, 4 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13/S8会場 | S 8．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（特別講演3）

座長:安住 和久(北海道大学)

2021年9月9日(木) 13:30 〜 14:30 I会場(S13/S8) (E307)

主催：腐食専門委員会Zoomはこちら

[2I10] 複合電析および泳動電着を用いた複合材料膜の作成と機能

○佐伯 功[1]（1. 室蘭工業大学）

13:30 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

2I10

複合電析および泳動電着を用いた複合材料膜の作成と機能

○佐伯　功[1]（室蘭工大[1]）

Preparation of hybrid material films by co-deposition and electrophoresis and the property of the films

Isao Saeki[1] (Muroran Institute of Technology[1])

１．目的

複合電析は金属めっき浴に無機粉体を懸濁し，金属の析出と同時に無機粉体を取り込む手法であるが，粉体含有量が高くできない欠点がある。泳動電着は無機粉体を電場により試料表面に固定する方法であるが，粉体粒子の空隙を後めっきで金属充填すると複合電析出と同様に複合材料膜が作成でき，粉体含有量は高い。講演者はこれらの手法を使い分けて種々の膜を作成し材料として応用する研究を進めてきた。この講演ではそのうちいくつかの例を紹介する。

２．実験

（１）複合電析の例：スルファミン酸ニッケルめっき浴に SiC 粒子を懸濁しめっき浴とした。AZ91D マグネシウム合金を人気―と処理した後，定電流で複合電析を行った。

（２）泳動電着+後めっきの例：泳動電着浴には種々のタイプがあるが，ここではアセトン溶媒に水および I_2 を添加し，さらに無機化合物粉末を加え懸濁したのち定電圧で泳動電着膜を得た [1)]。次に粒子を電着した試料の空隙にワット浴を用いて Ni 電気めっきを行うことで複合材料膜を得た。

３．結果および考察

（１）複合電析の例：Fig. 1 に Ni-SiC 複合電析に対する SiC 濃度および浴 pH の影響を示す。pH 3 では全く SiC は共析せず，pH>4 で共析した。これは粒子表面の電荷の符号および電荷密度の影響である。また，粒子濃度の増加で共析量は増加したが SiC の体積分率は最高でも 15%に満たなかった。この方法で作成した試料を S45C ピンを相手材として摩耗試験を行った結果この程度の SiC 含有率でも十分に耐摩耗性が向上することがわかった。

（２）泳動電着+後めっきの例：Fig. 2 に α－Al_2O_3 および TiO_2 粉末を泳動電着した後，Ni めっきをおこなった試料の断面形態および断面方向の元素分析結果を示す。泳動電着での試料質量変化と厚さ測定から，どちらの試料でも泳動電着膜の空隙率は 60%程度であった。観察および分析の結果より，粉体の空隙部を Ni が完全に充填していることが明らかである。また，膜と被めっき材の密着性は良好であった。このように泳動電着と後めっきの組み合わせによって，複合電析では得られないような高含有率の複合材料膜が得られることがわかった。

(1) 小浦延幸,荘次浩雅；表面技術,42(5),508,(1991).

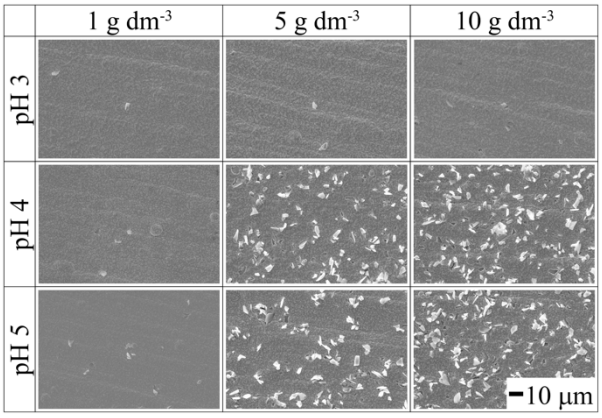


Fig. 1 SiC 粒子を懸濁した Ni めっき溶液を用いて複合電析した AZ91D 合金表面の SiC 分布に対する粉体濃度および溶液 pH の影響

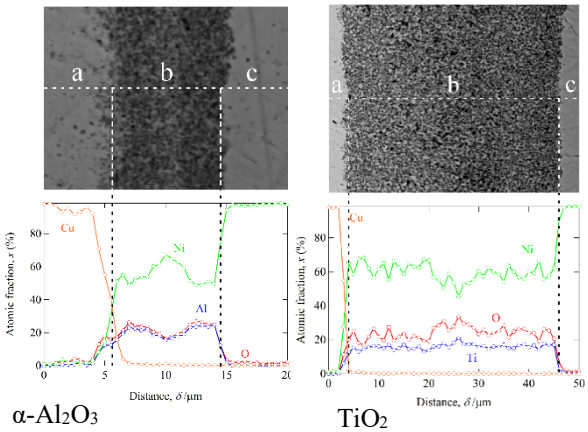


Fig. 2 アセトン溶媒で 10 min, 100 V 泳動電着した α－Al_2O_3, TiO_2 電着材料に Ni 電気めっきした膜の断面形態および元素分布

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13/S8会場 | S 8．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5）

座長:大井 梓(東京工業大学)

2021年9月9日(木) 14:30 〜 15:00 I会場(S13/S8) (E307)

主催：腐食専門委員会Zoomはこちら

[2I11] 酸素発生用 Co-Ni-Zn合金電極の活性に及ぼすめっき浴組成の影響

○髙橋 脩[1]、佐藤 寛之[1]、大坪 完爾[1]、髙橋 秀輝[1]、橋本 功二[1]、加藤 善大[1] （1. 東北工業大学）

14:30 〜 14:45

[2I12] グライム系電解液中の溶媒和アルミニウムイオンの構造とクロロ錯体生成反応

○韓 智海[1]、永島 結[1]、川名 結衣[1]、弓削 眞子[1]、藤井 健太[2]、北田 敦[3]、邑瀬 邦明[3]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学、2. 山口大学、3. 京都大学）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2I11

酸素発生用 Co-Ni-Zn 合金電極の活性に及ぼすめっき浴組成の影響

○髙橋　脩，佐藤寛之，大坪完爾，髙橋秀輝，橋本功二，加藤善大　（東北工業大学）

Effect of plating bath composition on the activity of Co-Ni-Zn alloy electrode for oxygen evolution

Shu Takahashi, Hiroyuki Sato, Kanji Otubo, Hideki Takahashi, Koji Hashimoto and Zenta Kato
(Tohoku Institute of Technology)

１．目的

これまでの研究から、アルカリ水電解においては、水素発生に対して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。陽極では、Ni 基板上に形成した Co-Zn 電極が高い活性および耐久性を示すことがわかっている。また、Co の低減を図るために作製した Ni-Zn 電極は Co-Zn 電極と同様の活性を示しているが、長時間の連続電解では、電位にばらつきがみられ、耐久性に問題があることがわかっている。このため Co 量の低減と Co、Ni および Zn の 3 種の合金化による活性の向上を求めて作製した Co-Ni-Zn 電極は、Co-Zn 電極に匹敵する活性を示し、安定した耐久性をもつことが明らかとなっている(1)。本研究では、さらなる活性の向上を目指して、Co-Ni-Zn 浴の pH およびめっき厚を種々変化させて作製した電極のアノード分極曲線を調べ、電極の活性を検討した。

２．実験

Ni 板を 10 × 10 mm に切り出し、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 ℃の硫酸および硝酸混合溶液中でエッチングを施した。Co-Ni-Zn めっき浴中(浴組成　0.13M $CoCl_2$、0.82M $CoSO_4$、0.05M $NiCl_2$、0.34M $NiSO_4$、0.32M $ZnSO_4$、0.15M KCl、0.4M H_3BO_3、0.0001M SDS、pH 0~3、40℃)にエッチングを施した Ni 電極を浸し、300 Am^{-2} で 10~100 分間通電してめっきした。アノード分極曲線の測定前に、4.5 M KOH 溶液中に上記の電極を浸漬し、6000 Am^{-2} で 72 時間通電させることで予め電解を行った。そののち、定電流アノード分極測定を行った。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金属組成は EPMA を用い、表面形状は FE-SEM、結晶構造は XRD を用いて調べた。

３．結果および考察

表 1 は、それぞれの電極を種々の pH で 10 分間めっきしたときのめっき量およびめっき効率を示している。pH が小さくなるにつれてめっき効率が低下し、めっき量は減少していく傾向にある。

図 1 は、Co-Ni-Zn 電極を種々の pH のめっき浴組成で 10 分間めっきしたときの酸素発生に対する電流密度と電位の関係を示している。なお、これまでの研究で最も高活性を示した Co-Zn 電極の結果も重ねて示している。pH 2 の電極は Co-Zn 電極に匹敵する活性を示している。pH 3 の電極は、pH 2 の電極と比べると低い電解電流密度では、同等の活性を示しているが電解電流密度が大きくなるにつれて活性が低下していることがわかる。pH 0 および pH 1 の電極の 6000 Am^{-2} での酸素発生に対する電位は、pH 2 と比べると 100 mV~150 mV 程度活性が低下していることがわかる。これらの電極は、pH の低下によってめっき効率が低下し、めっき量が減少したことで活性が低下したものと考えられる。

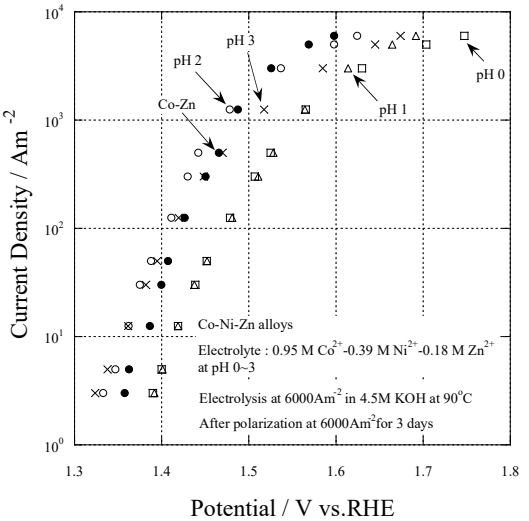


Fig.1　種々の pH のめっき浴で作製した Co-Ni-Zn 合金電極のアノード分極曲線

Table 1 種々の pH におけるめっき量とめっき効率

pH	0	1	2	3
Mass of deposition [mg・cm^{-2}]	1.05	5.15	10.62	10.15
Deposition efficiency [%]	9.58	46.99	97.00	92.71

参考文献

(1)　髙橋　脩、大坪完爾、橋本功二、加藤善大、材料と環境 2021 講演集、A-218 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I12

グライム系電解液中の溶媒和アルミニウムイオンの構造とクロロ錯体生成反応

○韓 智海[1]，永島 結[1]，川名結衣[1]，弓削眞子[1]，藤井健太[2]，北田 敦[3]，邑瀬邦明[3]，梅林泰宏[1]
（新潟大[1]，山口大[2]，京都大[3]）

Solvation Structure of Aluminum Ions and Chlorocomplex Formation Reaction in Glyme-based Electorlytes.
Jihae Han,[1] Yui Nagashima,[1] Yui Kawana,[1] Mako Yuge,[1] Kenta Fujii,[2] Atsushi Kitada,[3] Kuniaki Murase,[3] Yasuhiro Umebayashi[1] (Niigata Univ.,[1] Yamaguchi Univ.,[2] Kyoto Univ.[3])

１．目的

アルミニウムは表面に酸化皮膜が形成されるため、メッキや電析法により他の金属に防食性を付与することができる。電解浴として $AlCl_3$ 系溶融塩や有機溶媒など種々の非水溶媒を用いた研究が行われているが、大気中の水との反応性や電析温度が高いなど困難を伴う[1,2]。最近、北田と邑瀬らは、グライム類 ($CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$, G*n*)を用いたアルミニウムの電気化学反応では、ジグライム（n = 2: G2）を溶媒に用いた場合のみ良好な Al 溶解・析出反応が起きることを見出した[3]。しかしながら、$AlCl_3$/G2 電解浴を用いるアルミニウムの析出・溶解反応の活性種や、G2 でのみ良好な析出・溶解反応が起きる分子論的要因は明らかにされていない。本研究では、グライム系電解液中の溶媒和アルミニウムイオンの構造とクロロ錯体の生成反応について振動分光測定および分子軌道計算により調べた。

２．実験

孤立気相中の Al^{3+}–Gn (n = 1-4) 錯体とクロロ錯体の構造最適化と基準振動解析を B3LYP/cc-pVTZ レベルで行なった。得られた安定化構造から溶媒和による結合エネルギーや Al^{3+}–Cl^-錯生成の反応エネルギー変化を算出した。単座配位子の類縁体であるジメチルエーテル (DME)系も計算した。また、$Al(CF_3SO_3)_3$ モル分率 x = 0 ~ 0.3 の G*n* (n = 2～4) 溶液について Raman/IR スペクトルを測定した。

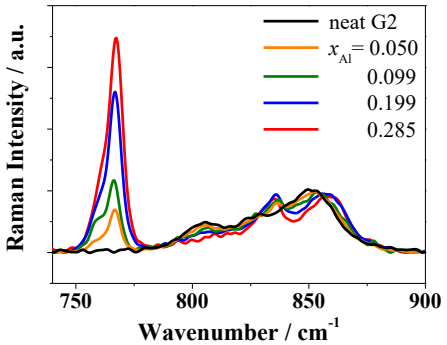


Figure 1. FT-Raman spectra for $Al(CF_3SO_3)_3$-G2 solution of x = 0.05, 0.099, 0.199 and 0285.

３．結果および考察

DFT 計算によれば、Al^{3+}に対するグライムのエーテル酸素配位数が増加するとともに、溶媒和錯体が安定化する。配位数が 5 以下では、配位数が等しい場合、単座配位子である DME 錯体が対応するグライム錯体より安定であった。これは溶媒和 DME 分子間の立体障害や静電反発が小さいことや、グライム錯体ではエチレン鎖の配座によりエーテル酸素がとりうる空間配置に制限があるためだと考えられる。一方、6 配位構造の結合エネルギーを比較すると、 $[Al(DME)_6]^{3+}$＜$[Al(G2)_2]^{3+}$＜$[Al(G1)_3]^{3+}$＜$[Al(G3)_2]^{3+}$＜$[Al(G4)_2]^{3+}$の順であった。G3 と G4 錯体は、Al^{3+} に配位していないエーテル酸素が他方のグライムのメチルやエチレン基中の C–H···O の原子間距離は 2.3、2.4 Å と短く、C–H···O 相互作用により他のグライム系錯体よりも安定であると考えられる。気相中の Al^{3+}–Cl^-錯生成の反応エネルギー変化は負に大きな値であり、Al^{3+}–Cl^-間クーロン相互作用が Al^{3+}ー溶媒間電荷—双極子相互作用より極めて強いことを示す。また、その序列は Al^{3+}溶媒和錯体の結合エネルギーのそれと一致した。

$Al(CF_3SO_3)_3$-G2 の FT-Raman スペクトルを Figure 1 に示す。750 ~ 780 cm^{-1} の Raman バンドは $CF_3SO_3^-$由来である。遊離 $CF_3SO_3^-$由来の Raman バンドは 755 cm^{-1} 付近に現れるが、x = 0.05 でさえその強度は著しく小さく、758 および 767 cm^{-1} に新たなバンドが現れた。塩濃度が増加すると 772 cm^{-1} に新たな Raman バンドが確認できた。これらは接触イオン対や会合対の生成に起因すると考えられる。一方、790 ~ 880 cm^{-1} の Raman バンドは、G2 由来でありニート G2 は 823 および 829 cm^{-1} 付近にショルダーを伴い、806 および 850 cm^{-1} 付近にピークを持つブロードな Raman バンドを示した。塩濃度の増加とともに、806 および 850 cm^{-1} の Raman 強度は減少し、835 および 860 cm^{-1} 付近に新たな Raman バンドが観測された。これらは、Al^{3+}と $CF_3SO_3^-$が極めて接触イオン対を生じやすいことを示唆している。G3 および G4 系溶液でも同様な挙動を示した。

[1] Pradhan and Reddy, *Materials Chemistry and Physics*, **143**(2) 564-569 (2014).
[2] Hirato et al., *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (4) C280-C283 (2001).
[3] Kitada and Murase et al., *Electrochimica Acta*, **211**, 561-567 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13/S8会場 | S 8．社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション9（一般講演6）

座長:伏見 公志(北海道大学)

2021年9月9日(木) 15:15 〜 16:30 I会場(S13/S8) (E307)

主催：腐食専門委員会Zoomはこちら

[2I13] 電位サイクル下における Pt- Co合金の溶解挙動に及ぼす塩化物イオンの影響

○西 健介[1]、大井 梓[1]、多田 英司[1] （1. 東京工業大学）

15:15 〜 15:30

[2I14] 金属カチオンによる乾湿繰り返し環境における鋼の水素透過挙動変

○坂入 正敏[1]、富樫 侑介[1]、韓 小楽[1] （1. 北海道大学）

15:30 〜 15:45

[2I15] 酸素発生陽極を用いたイオン交換膜法の長時間操業による採かん能および陰極電位の検討

○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）

15:45 〜 16:00

[2I16] 自己修復性電着塗装による防食性とこの寒冷地利用に向けた課題と改善

○髙田 りん[1]、河村 弥季[1]、平澤 晃大[1]、鈴木 幸四郎[1]、兵野 篤[1]、千葉 誠[1]、高橋 英明[1] （1. 旭川工業高等専門学校）

16:00 〜 16:15

[2I17] 耐候性鋼で建立された北海道百年記念塔の腐食環境の通年調査

○安住 和久[1]、坂入 正敏[1]、伏見 公志[1]、佐藤　京[2]、三浦 正純[3]、三上　健[4] （1. 北海道大学、2. 土木研究所寒地土木研究所、3. 土木研究センター、4. 札幌インスペクション（株））

16:15 〜 16:30

©公益社団法人 電気化学会

2I13

電位サイクル下における Pt–Co 合金の溶解挙動に及ぼす塩化物イオンの影響

○西　健介，大井　梓，多田英司（東工大）

Effect of Chloride Ions on the Dissolution Behavior of Pt–Co Alloys under Potential Cycling

Kensuke Nishi, Azusa Ooi, and Eiji Tada (Tokyo Institute of Technology)

1．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は低温稼働や小型化が可能なことから，燃料電池自動車に搭載されている．PEFC の正極触媒には，低コスト化実現のために安価な遷移元素（M）を添加した白金合金（Pt–M）触媒の使用が検討されている．特に，コバルト（Co）を添加した Pt–Co 合金触媒は，純 Pt 触媒と比較して高い酸素還元反応活性を有することが報告されている [1]．しかし，Pt–M 合金触媒は，PEFC 作動環境下における電位サイクルの負荷により溶解劣化することが問題となっている．また，PEFC 作動時の空気の取り込みや，触媒合成時に塩化物イオン（Cl^-）が不純物として触媒に混入し，触媒の溶解が促進されることが懸念されている．そこで本研究では，PEFC 作動環境下における Pt–Co 合金の溶解挙動に及ぼす Cl^-の影響について調査した．

2．実験

アーク溶解により Pt–50at%Co（Pt–50Co）を作製し，試料表面をダイヤモンドペースト（0.25 μm）で鏡面研磨して実験に用いた．試験溶液には，Cl^-を 0, 10 ppm を含む 298 K の 0.5 M H_2SO_4 を用い，PEFC 作動環境を模擬した電位サイクル試験（0.05–1.4 V vs. SHE, 100 mV s^{-1}）を 1,000 サイクル行った．100 サイクル毎に試験溶液を回収し，溶液中に含まれる Pt および Co の溶解量を，誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）を用いて測定した．

3．結果および考察

電位サイクル試験時の純 Pt の電流応答に特徴的に見られる水素吸脱着ピークや Pt 酸化物形成・還元ピークが，Cl^-の有無に関わらず Pt–50Co の電流応答においても現れる．したがって，合金表面には Pt 濃縮層が形成していることが示唆される．

Fig. 1 は，電位サイクル試験時に溶解した Pt および Co 量を示している．Pt の溶解量（Fig. 1 (a)）にサイクル依存性は無く，Cl^-の添加に伴い溶解量が増加することが分かる．これは，Cl^-の添加により，Pt が安定な錯イオン（$[PtCl_4]^{2-}$など）として溶解可能になるためと考えられる [2]．一方で，Co はサイクル初期に Pt と比較して多量に溶解することが Fig. 1 (b) から明らかである．つまり，Co の選択溶解により Pt 濃縮層が形成していることが確認できた．Cl^-無しの環境では，形成した Pt 濃縮層により，電位サイクル試験後期の Co の選択溶解は抑制されている．しかし，Cl^-濃度が 10 ppm では，Pt 濃縮層形成後も Co の選択溶解が抑制されず，電位サイクル試験後期においては，合金の組成比通りに溶解していた．

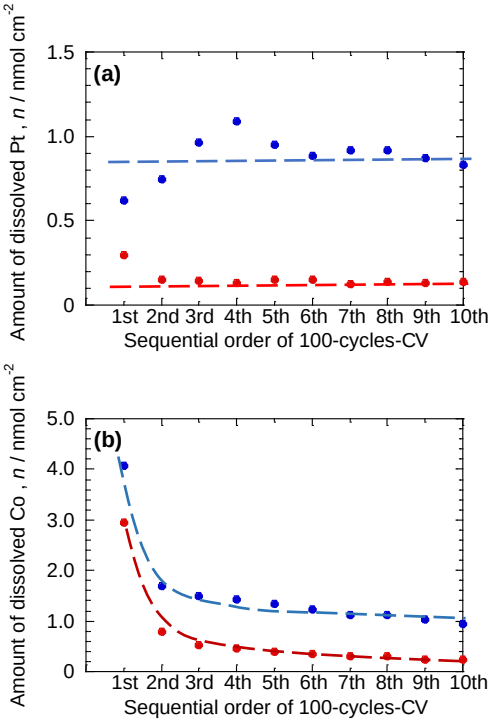


Fig. 1 ICP-MS analysis of (a) Pt and (b) Co dissolved from Pt–50Co in 100 consecutive cycles of the potential cycling.

参考文献

(1) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146** 3750 (1999).
(2) S. Geiger, S. Cherevko, and K. J. J. Mayrhofer, *Electrochim. Acta*, **179** 24 (2015).

謝辞

ICP-MS 分析は，東京工業大学 OFC 分析部門の協力の下で実施いたしました．関係各位の皆様に厚く御礼申し上げます．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I14

金属カチオンによる乾湿繰り返し環境における鋼の水素透過挙動変化

○坂入正敏[1]，富樫侑介[1]，韓　小楽[1]（北大院工[1]）

Effect of metal cations on hydrogen permeation behavior of steel under wet/dry cycle
Masatoshi Sakairi,[1] Yusuke Togashi,[1] and Xiaole Han[2] (Hokkaido Univ.,[1])

１．目的

持続可能な社会のために，様々な分野で CO_2 の排出削減が求められている。例えばこの要請から輸送機器に使用される構造用鋼板の高強度化が進められている。しかし，大気環境において鋼を使用する場合，腐食により発生する水素が関与する遅れ破壊の危険性がある。特に，高強度の鋼ほど水素脆化感受性が高くなるため，腐食で発生するような微量の水素によっても破壊する可能性が高くなる。高強度鋼を安全に使用するためには，腐食による遅れ破壊の問題を解決することが不可欠と言える。

一方，溶液中の金属カチオンが各種金属材料の腐食を抑制することが報告されている[1-3]。金属カチオンが腐食を抑制ことから，腐食によって発生する水素の侵入や透過挙動も変化すると予想される。この観点から，レーザ局部活性化法を用いて，鋼の水素透過挙動に及ぼす溶液中のカチオンの影響を報告した[4-5]。五十嵐らは，計算科学に基づき水素透過への金属カチオンの効果を報告している[6]。しかし，乾湿繰り返し環境における鋼の水素透過挙動への金属カチオンの影響は十分に解明されていない。本研究では，乾湿繰り返し腐食により発生する水素の鋼の水素透過挙動への金属カチオンの影響を調査した。

２．実験

試料には，鋼板（15 mm × 10 mm, 厚さ 1.0 mm）を用いた。前処理として，試料の片側の面（水素検出面）をコロイダルシリカまで機械研磨を行った。その後，試料を２回蒸留水とエタノールでそれぞれ 300 s ずつ超音波洗浄し，研磨した面を 0.312 M $NiSO_4$ / 0.718 M H_3B_3O 溶液中，電流密度 4 mA / cm^2 にて 720 s Ni をめっきした。試料のもう片面（水素侵入面）も同様に，コロイダルシリカまで機械研磨を行った。その後，試料を２回蒸留水とエタノールで各 300 s 超音波洗浄した。溶液には，塩化物イオン濃度が 10 ｍM の金属カチオンの異なる NaCl と $MgCl_2$，$ZnCl_2$ 水溶液を用いた。

水素透過電流測定は，試料を水素侵入側セルと 1 M NaOH 水溶液を充填した水素検出側セルで挟んだ後，恒温恒湿槽内に挿入した。水素検出側セルの対極と参照電極には Pt 線を用いた。水素検出面で透過してきた水素は速やかに酸化されるように，-30 mV に分極した。分極開始後，一定時間が経過し，電流が 5 nA 以下で安定した後，溶液を滴下した。1 サイクル 6 h の乾湿サイクル（湿潤：1 h，303 K，90 %RH / 昇温：1 h / 乾燥：3h，323K，60 %RH/ 冷却：1h）を 12 サイクル行い，その間の電流を測定した。別途，腐食させない条件で同様の乾湿サイクルを行い，温度変化により水素検出セルに流れる電流を測定した。乾湿腐食試験で測定された電流から温度変化による電流を引いたものを水素透過電流とした。水素透過電気量は，測定された水素透過電流を積分することで求めた。表面観察と分析は，光学顕微鏡と SEM−EDS により行った。

３．結果および考察

乾湿繰り返しに対応した水素透過電流が溶液の種類に関係なく測定された。その大きさは，サイクル数の増加に従って減少した。腐食試験終了後の各試料表面を観察した結果，生成量は溶液よって異なるが，赤色の腐食生成物が確認された。水素透過電流のサイクル依存性は，試料表面が腐食生成物に覆われることで，表面に形成する水膜厚さや組成が変化したためと考えられる。

乾湿繰り返し腐食試験中，水素透過電流は乾燥を始めると上昇した後，緩やか減少し，湿潤を始めると急激に減少したが，金属カチオンの種類によって大きく異なり，$MgCl_2$ および $ZnCl_2$ 溶液においては NaCl 溶液と比較して大きくなった。この要因として，本研究における温度と湿度範囲 では，$MgCl_2$ および $ZnCl_2$ は常に潮解した状態であり，乾燥過程においても試料上に高 Cl^- 濃度の水膜が形成されていたことが推察された。

参考文献
(1) K. Otani and M. Sakairi, Corrosion Science, 111, 302-312 (2016).
(2) Md. I. Saiful, K. Otani, and M. Sakairi, Corrosion Science, 140, 8-17 (2018).
(3) Md. I. Saiful and M. Sakairi, Journal of Materials Science Research and Reviews, 7, 1-13 (2021).
(4) M. Sakairi, K. Igarashi and A. Nagao: ISIJ International, 56, 483-486 (2016).
(5) Y. Togashi, M. Sakairi, A. Nagao: 材料と環境 2018, A-310 (2018).
(6) T. Igarashi, K. Otani, C. Kato, Y. Togashi, M. Sakairi, K. Baba, and S. Takagi, ISIJ International, 61, 1085-1090 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I15

酸素発生陽極を用いたイオン交換膜法の長時間操業による採かん能および陰極電位の検討

○金井琴乃，阿部健太，柴田玄太，橋本功二，加藤善大（東北工業大学）

Durability of capacity in making concentrated salt water and change in potential of cathode for ion membrane method using oxygen evolution anode

Kotono Kanai, Abe Kenta, 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により pH を低下させた溶液を陰極室に送り、水素発生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 [1]。この酸素発生陽極の産業への活用として、製塩における採かん工程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 $2H_2O+2e^- \rightarrow H_2+2OH^-$の反応が起こり、pH が上昇する。この pH の上昇により、溶解度積の小さい水酸化マグネシウムが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。これまでに、陰極には不溶性電極、陽極に酸素発生電極を用い、pH 2 程度まで低下した陽極室の溶液を陰極室に送液すると、両極ともほぼ同一 pH で電解することができることが明らかとなっている [2]。また、陰極室の pH を低下させることで陰極の電位に影響を与えることがわかっている。陰極電位の増大は電解電圧を下げるために重要な要素である。また、実操業においてはその増大した電位の安定性を検討する必要がある。本研究では、本方式での塩分濃縮を長時間行い、濃縮室の塩分濃度および陰極電位の変化を検討した。

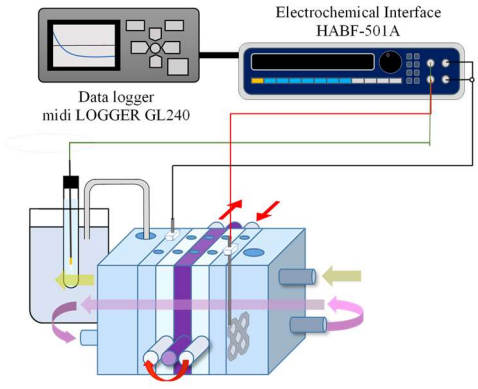


図 1 実証セルおよび測定環境の模式図

2．実験

図1は、実証セルおよび測定環境を示している。陰極には不溶性$Sn_{1+x}Ir_xO_2$複酸化物電極、陽極に$Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x}$複酸化物酸素発生電極を用いた。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。イオン交換膜はAGCロジティクス株の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を用いた。模擬海水は中性の0.5M NaClを用い、送液を行い、電流密度1000 Am^{-2}で電解を行った。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0.18 Lh^{-1}で送液した。参照極にはAg/AgCl電極を用い、電解時間における濃縮室の塩分濃度および陰極電位を調べた。なお、陰極電位はカレントインタラプター法により溶液抵抗を求め補正した。

3．結果および考察

図 2 は、陰極電位と電解時間の関係を示している。陰極電位は電解開始から 24 時間程度緩やかに増大し続け、その後-1.65 V 付近で定常値となる。この電位の増大は、模擬海水の電解によって発生した水素ガスが陰極室内の溶液に溶け、水素分圧が増大したためであると考えられ、水素が飽和したことで、電位が安定したと考えられる。なお、酸素発生陽極の酸素発生効率は電解前に 99.46%であったが、72 時間の連続電解を経ても、99.43%であり、酸素発生効率はほぼ低下していないことがわかった。

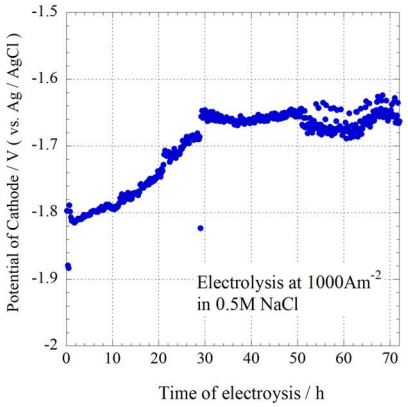


図 2 電解時間と陰極の電極電位の関係

参考文献

1) 加藤善大，橋本功二，Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.，72(4)，pp. 225-231 (2018)
2) 金井琴乃，柴田玄太，橋本功二，加藤善大，Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.，(in press)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I16

自己修復性電着塗装による防食性と寒冷地での利用に向けた課題と改善

○髙田 りん[1], 河村 弥季[1], 平澤 晃大[1], 鈴木 幸四郎[1], 兵野 篤[1], 千葉 誠[1], 高橋 英明[1]
(旭川工業高等専門学校[1])

Corrosion protection by formation of self-healing electrodeposition coating and degradation by using in cold regions

Rin Takada[1], Mitsuki Kawamura[1], Kota Hirasawa[1], Koshiro Suzuki[1], Atsushi Hyono[1], Makoto Chiba[1], Hideaki Takahashi[1](1. National Institute of Technology, Asahikawa College)

1. 目的

現在幅広い分野で利用されているアルミニウム合金だが，その耐食性は高くなく，長期間利用するためには塗膜などの表面処理層形成による耐食性向上が必須となる．しかし塗膜層に局所的な欠陥や傷が生じるとそこで局部腐食が進行することが懸念される．そこで我々の研究グループでは塗膜に欠陥が生じたさいになんの処置をしなくても欠陥部が自動的に修復される“自己修復性塗膜”の開発している．その修復機構としてはこれまでいくつか提案されているが，ここでは本研究室で独自に開発した以下のものを採用した．アルミニウム合金をアノード酸化することで表面に形成するポーラス皮膜の細孔内に修復剤を注入し，その表面に電着塗膜を形成する．このような塗膜においては欠陥が生じても，皮膜細孔に充填した修復剤が欠陥部に流出し，ここで空気中の水分と反応することで欠陥部に自己修復構造が形成されるというものである．さらに我々の住む北海道のような寒冷地においては利用するさいには塗膜欠陥部に付着した水分が凍結することで，体積膨張ならびにこれにともなう応力発生により，形成した自己修復構造が破壊されることが懸念される．このような観点からここでは，自己修復性電着塗膜の耐食性とこれに対する凍結の影響について調査した結果について報告する．

2. 実験

1050-Al 合金を電解研磨し，シュウ酸溶液中で 60 min 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のち，皮膜の細孔径を増大させるためリン酸中に浸漬することでポアワイドニング処理を行った．その後，塗膜修復剤であるイソホロンジイソシアネート（IPDI）中に超音波振動下で浸漬することで，これを皮膜細孔内に注入した．注入した塗膜修復剤が電着塗装形成時に流出しないよう，表面にごく薄いポリウレタン塗膜を形成し細孔上部を密閉したのち，30 V, 100 min 電着塗膜を形成した．欠陥形成後，$CuSO_4$ / KCl 溶液中に 24 h 浸漬したのち，表面に析出した銅粒子，腐食生成物，電着塗膜，アノード酸化皮膜を全て溶解除去したのち，表面を SEM で観察した．また，凍結処理は表面に 0.16 mL の純水を滴下後，-25 ˚C で 5 h 保持したのち温度を常温まで戻し，滴下した水分を自然乾燥させたのち，上記腐食試験を行った．

3. 結果および考察

Fig. 1 は腐食試験後の通常電着塗膜形成試料の表面層をすべて除去後に観察した表面 SEM 像である．通常塗膜においては凍結処理を行わずに浸漬試験を行った試料（a）において欠陥部に 100 μm 程度の腐食痕が観察された．これに対し凍結処理を行った試料（b）では孔状の腐食痕に加え，欠陥部に沿うような帯状の腐食が進行していることが明らかとなった．このような帯状の腐食は凍結処理により生じた応力により微細クラックが生成し，この下部で腐食が進行したことで形成したものと考えられる．一方で，Fig. 2 に示す自己修復性塗膜形成試料の表面 SEM 像では腐食試験後（a），および凍結処理を行った試料（b）とも腐食痕はほとんど観察されなかった．以上より，自己修復性塗膜を形成することで耐食性が著しく向上し，凍結に対しても高い耐性を示すことが明らかとなった．

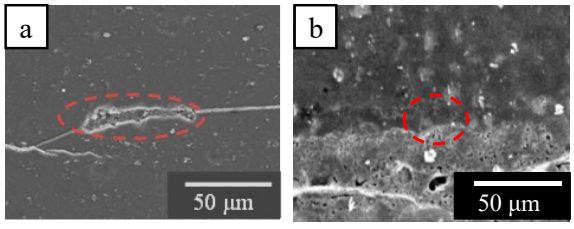


Fig. 1 通常電着塗膜形成試料に腐食試験を行い，表面層を除去したのちの表面 SEM 像
(a) 凍結処理なし (b) 凍結処理あり

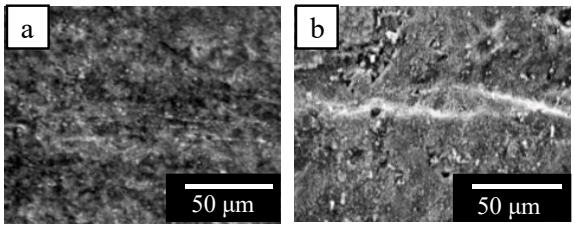


Fig. 2 自己修復性電着塗膜形成試料に腐食試験を行い,表面層を除去したのちの表面 SEM 像
(a) 凍結処理なし (b) 凍結処理あり

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I17

耐候性鋼で建立された北海道百年記念塔の腐食環境の通年調査

○安住和久[1]，坂入正敏[1]，伏見公志[1]，佐藤京[2]，三浦正純[3]，三上健[4]
（北大[1]，土木研寒地土研[2]，土木研究セ[3]，札幌インスペクション[4]）

Corrosion-Environmental Survey of the Hokkaido Centennial Memorial Tower built with Weathering Steel
Kazuhisa Azumi,[1] Masatoshi Sakairi,[1] Koji Fushimi,[1] Takashi Sato,[2] Masazumi Miura,[3] Takeshi Mikami[4]
(Hokkaido Univ.,[1] Civil Engi. Res. Inst. Cold Region,[2] Public Work Res. Center,[3], Sapporo Inspection Co. Ltd. [4])

１．目的

北海道札幌市野幌森林公園に耐候性鋼製を用いて建立された高さ 100m の北海道百年記念塔は，築 50 年を経て腐食劣化が進行したため，解体が検討されている。我々は，2020 年 1 月よりこの塔の腐食状態ならびに腐食環境を調査している。具体的には，ドローンによる塔の外観調査，溶接部を含む塔内外各部の腐食調査，半解放状態にある塔内３箇所での飛来海塩調査，ならびに塔内に設置した温度湿度センサーによる腐食環境調査である。ここでは，調査の概要と結果の一部を紹介する。

２．実験

Fig.1 に塔の構造とセンサーの設置状況を示す。塔は中央のエレベーターシャフトとそれを周回する半解放構造の階段室，その南側と北側に閉塞構造の塔構造体で構成される。塔はトラスに耐候性鋼板を溶接した構造で，内部は各階に足場がある。構造体全体の腐食状況と温度湿度など腐食環境を把握のため，塔内の３つの階（4F, 14F, 24F）それぞれに，南壁面，南側塔内部（閉鎖空間），中央階段室（半解放），北側塔内部（閉鎖空間），北壁面の 5 ヶ所に温度湿度センサーを設置し，１時間毎のデータを記録した。

３．結果および考察

24F の南面および北面鋼板の内側に取り付けた温度湿度センサーの 2020 年 1 月のデータを，*RH-T* の関係としてまとめたものを **Fig. 2** に示す。冬季間なので夜間は氷点下であるが，日中は茶色の鋼板表面が日射を吸収することで温度が上昇し，特に直射日光を受ける南面(#13)では外気が氷点下でも快晴であれば 30℃近くまで上昇した。従って，冬季間に外板は温度サイクルによる力学的ストレスや，氷点下／氷点以上を経由することによる表層水の凍結／融解を経験することになる。垂直面では水／氷が蓄積しないが，水平面に近いほど凍結／融解の影響は大きいと考えられる。次に塔各部の腐食状況を調査した。塔は曲面と凹凸から構成される複雑な構造で，水や積雪の滞留状況応じて腐食の状態も場所により異なる。塔外側の腐食状況はいくつかの形態に分類され，水平に近い平坦部では赤錆で覆われた平面部のなかに多数の斑点孔が見られた。一方垂直部では一見均一腐食に見えるが，拡大すると凹凸構造が見られ，凹部の底部には介在物粒子が見られた。また溶接部や曲げ部では割れの見られる部分があった。塔内部の平板垂直面の表面は均一腐食様で，電磁膜厚計測よりさび厚は 100 μm 前後であった。総じて塔の耐候性鋼の腐食状況は，水（積雪氷）の滞留部，溶接によるストレス部，合わせすきま部などで顕著であり，水が滞留しない垂直面では均一な腐食状況であった。

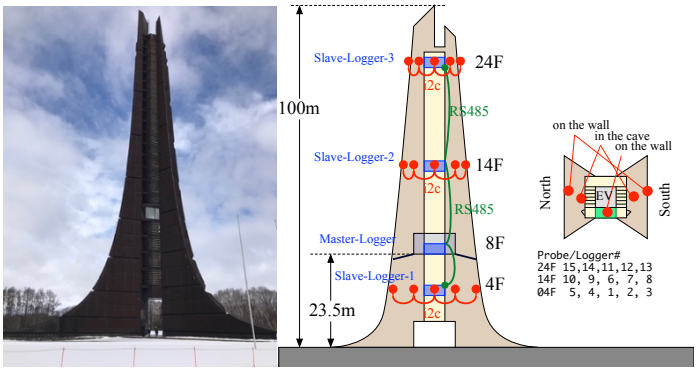


Fig. 1. The layout of temperature/humidity sensors placed in the Hokkaido Centennial Memorial Tower.

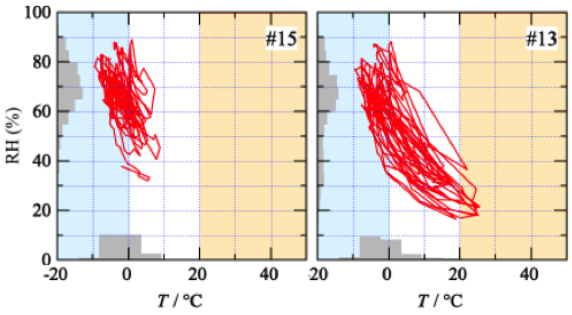


Fig. 2. The *RH-T* cycle at the south (#13 sensor) and north (#15 sensor) steel wall at 24F on January 2020.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション1（一般講演1）

座長:白石 壮志(群馬大学)

2021年9月8日(水) 09:30 〜 10:30 J会場(S7-S11) (E219)

主催：キャパシタ技術委員会Zoomはこちら

[1J01] LFP正極およびイオン液体電解液を用いた新規ハイブリッドキャパシタの開発

○土井 紳太郎[1]、奥田 大輔[1]、計 賢[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

09:30 〜 09:45

[1J02] 酸化ルテニウムナノシートー酸化マンガンナノシート複合電極のスーパーキャパシタ特性

○竹村 祐太[1]、齋藤 亮太[1]、アンガ ヘルマワン[1]、杉本 渉[1] （1. 信州大学）

09:45 〜 10:00

[1J03] 1 nm未満のナノ空間におけるレドックス分子の特異的な可逆応答に対するミクロ空間の効果

○鈴木 啓介[1]、秀島 翔[2]、杉本 渉[1]、滝本 大裕[3] （1. 信州大学、2. 東京都市大学、3. 琉球大学）

10:00 〜 10:15

[1J04] 溶液還元と光還元を用いた酸化グラフェンの酸素官能基制御と GOSCへの応用

○田中 貴章[1]、畠山 一翔[2]、鯉沼 陸央[2]、伊田 進太郎[2] （1. 熊本大学大学院自然科学教育部、2. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所）

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1J01

LFP 正極およびイオン液体電解液を用いた新規ハイブリッドキャパシタの開発

○土井紳太郎，奥田大輔，計賢，石川正司（関西大）

Development of novel hybrid capacitor using LFP cathode and ionic liquid electrolyte
Shintaro Doi, Daisuke Okuda, Takashi Hakari, and Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

１．目的

リチウムイオンキャパシタは、電極にリチウム源がないことからリチウムのプレドープが必要という問題点がある。そこで本研究では、正極にリチウムイオン電池用電極材料、負極に電気二重層キャパシタ用電極材料を使用する従来とは機構が逆になるハイブリッドキャパシタ（HC）に着目した。この HC は、正極にリチウム源を含んでいるため、リチウムのプレドープの必要が無い。しかし、この HC は正極の電位変化が小さいため、高電圧で作動すると負極の電位が低くなり、電解液が還元分解しやすいという問題点がある。そこで本研究では、電解液に電位窓が広く安全性の高いイオン液体を用い、この HC に適したイオン液体電解液の探索と高電圧作動を検討した。

２．実験

正極材料には、活物質としてリン酸鉄リチウム、導電助剤として ketjen black、バインダーとして polyvinylidene difluoride を用い、これらを 90 : 5 : 5（by weight）の割合で混合して正極を作製した。負極材料には活物質として活性炭、導電助剤として acetylene black、分散剤として carboxymethyl cellulose、バインダーとして styrene-butadiene rubber を用い、これらを 90 : 5 : 3 : 2（by weight）の割合で混合して負極を作製した。電極として上記の正極および負極、電解液として lithium bis(fluoro-sulfonyl)imide (LiFSI)/1-ethyl-3-methylimidazolium FSI (EMImFSI)、LiFSI/*N*-propyl-*N*-methylpyrrolidinium FSI (MPPyFSI)、lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI)/EMImTFSI、LiTFSI/MPPyTFSI、を用いて二極式セルおよび三極式セルを構築した。なお、三極式セルは擬似参照極として銀線を用いた。このセルを用いて 145 mA g^{-1}（初回のみ 14.5 mA g^{-1}）の電流密度、0 – 2.5 V の電圧範囲で定電流充放電試験を行った。

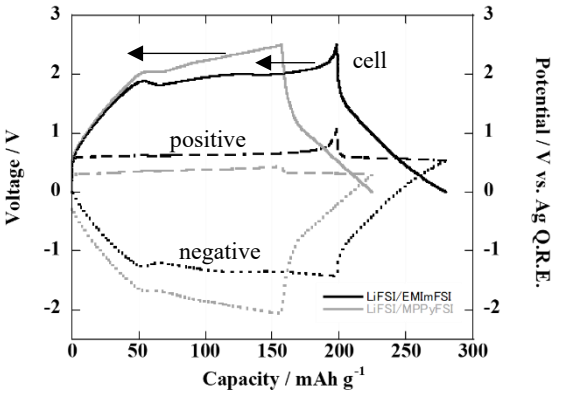


Fig. 1. Charge discharge curves of LFP/AC cells using LiFSI/EMImFSI and LiFSI/MPPyFSI as electrolyte at 1st cycle.

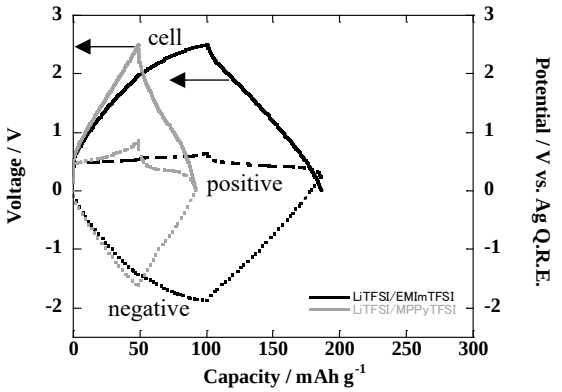


Fig. 2. Charge discharge curves of LFP/AC cells using LiTFSI/EMImTFSI and LiTFSI/MPPyTFSI as electrolyte at 1st cycle.

３．結果および考察

上記 4 種類のイオン液体電解液を用いた HC の初回サイクルの充放電曲線を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。Fig. 1 から FSI アニオンを用いた HC では、初回サイクルで負極の充電曲線の傾きが大きく変化していることから、還元分解が起こっていることが示唆された。Fig. 2 から TFSI アニオンを用いた HC では、FSI アニオンを用いた HC と比較して初回サイクルで負極の充電曲線の傾きがあまり変化していないことから、還元分解の抑制が示唆された。また、EMIm カチオンを用いた HC の方が MPPy カチオンを用いた HC と比較して高い放電容量を示した。当日は電解液の濃度による影響などの詳細なデータを報告する。

(1) 中村亜美, 石川正司, 電気化学会第 86 回大会, 1I04

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J02

酸化ルテニウムナノシート－酸化マンガンナノシート複合電極のスーパーキャパシタ特性

○竹村　祐太[1]，齋藤　亮太[1]，アンガ　ヘルマワン[1]，杉本　渉[1]（信州大[1]）

Supercapacitive behavior of ruthenium oxide nanosheet and manganese oxide nanosheet composite electrode
Yuta Takemura ,[1] Ryota Saito,[1] Angga Hermawan,[1] and Wataru Sugimoto[1] (Shinshu Univ.,[1])

１．目的

層状化合物を剥離することで得られるナノシートは高い比表面積を有する電極材料の一つとして注目されている。ナノシートはナノシート同士の相互作用が強いため再積層しやすく、ナノシート表面の利用効率が低下することが問題となっている。ナノシートの表面利用効率に注目した例として、酸化ルテニウムナノシート（RuO_2(ns)）と酸化マンガン（MnO_2）微粒子の複合電極を検討した研究がある[1]。RuO_2(ns)の間に、MnO_2微粒子が挿入されることにより、ナノシートの表面利用効率が向上した。これは、MnO_2微粒子がスペーサーとして機能したためと考えられる。

本研究では、MnO_2 微粒子でなく酸化マンガンナノシート（MnO_2(ns)）を用い、ナノシートの表面利用効率を調査した。RuO_2(ns)と MnO_2(ns)はコロイドとして得られるため、混合した際の分散性が高いと考えられる。そのため、RuO_2(ns)と MnO_2(ns)の均一性の高い複合化が期待でき、ナノシートのみの再積層を考慮することによりナノシートの表面利用効率を評価できる見込みがある。本研究は、二成分系ナノシートコロイドから RuO_2(ns)－MnO_2(ns) 複合電極を作製し、電荷蓄積能を検討した。

２．実験

既報[2,3]を参考に RuO_2(ns)と MnO_2(ns)を合成した。RuO_2(ns)と MnO_2(ns)を所望のモル比で混合し、二成分系ナノシートコロイドを調製した。グラッシーカーボン電極上に RuO_2(ns)－MnO_2(ns)混合コロイド溶液を滴下し乾燥させた。これを作用極とし、サイクリックボルタンメトリーを行った（対極：白金メッシュ、参照極：Ag / AgCl、電解液：1.0 M Li_2SO_4（25°C））。

３．結果および考察

図に示すように RuO_2(ns)－MnO_2(ns)複合電極のサイクリックボルタモグラムには、MnO_2(ns)に起因すると考えられるレドックスピークが $E_{1/2}$ = 1.0 V vs. RHE 付近に見られた（Fig. 1(a)）。これは、高い電子伝導性を有する RuO_2(ns)の存在により、複合電極全体の抵抗が低下し、MnO_2(ns)のレドックス反応が促進されレドックスピークが顕著に現れたと考えられる。

RuO_2(ns)の含有量が増えるにつれ、比静電容量が増加した（Fig. 1(b)）。MnO_2(ns)に起因すると考えられるピークが確認できることから、比静電容量の増加には MnO_2(ns)の容量成分も寄与していると考えられる。そこで、複合電極における RuO_2(ns)と MnO_2(ns)の比静電容量を計算した（Fig. 2）。算出したそれぞれの成分の比静電容量は、単成分の比静電容量より大きい。このことは、それぞれのナノシートの利用効率が向上していることを示唆している。これは、ナノシートにおいてもスペーサー効果が生じていることに起因していると考えられる。

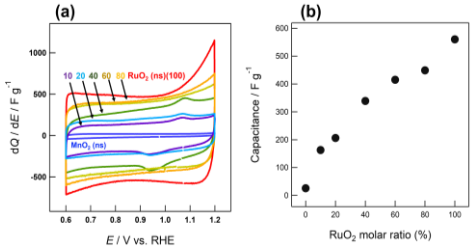


Figure 1. (a)Cyclic voltamograms of RuO_2(ns)－MnO_2(ns) composites at scan rate 2 mV s^{-1}, (b)Specific capacitance of RuO_2(ns)－MnO_2(ns) composites as a function of RuO_2 (ns) content.

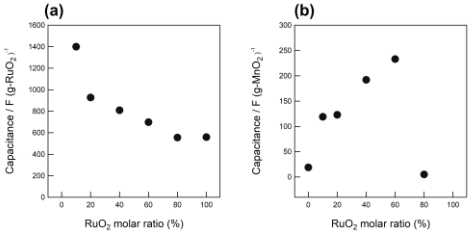


Figure 2. (a)Specific capacitance of (a)RuO_2 (ns), (b)MnO_2 (ns) as a function of RuO_2 (ns) content.

（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) R. Saito, Y. Sato, D. Takimoto, S. Hideshima and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **88**, 107 (2020).
(2) K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu and W. Sugimoto, *Inorg. Chem.*, **49**, 4391 (2010).
(3) Y. Omomo, T. Sasaki, Wang and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3568 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J03

1 nm 未満のナノ空間におけるレドックス分子の特異的な可逆応答に対するミクロ空間の効果

○鈴木啓介[1]，秀島　翔[2]，杉本　渉[1]，滝本大裕[3]（信州大学[1]，東京都市大学[2]，琉球大学[3]）

Anomalous reversible response of redox active molecules in nanoconfined space less than 1 nm

Keisuke Suzuki,[1] Sho Hideshima,[2] Wataru Sugimoto,[1] and Daisuke Takimoto[3] (Shinshu Univ.,[1] Tokyo City Univ.,[2] and Univ. of the Ryukyus[3])

１．目的

レドックス活性分子は、所望の電極特性を導き出せる設計の自由度が高いことに利点がある。しかし、電荷移動抵抗が大きいため、酸化還元反応速度が遅い問題を克服できていない。我々は、レドックス分子を溶解した電解液中に活性炭を分散させることで、優れた酸化還元応答を示すことを発見し、これが活性炭のミクロ孔に起因する可能性を見出した。活性炭の細孔径が 1 nm 未満になる場合、細孔壁表面のポテンシャルが重なりあうことで深いポテンシャル場が生じる。これが、レドックス分子の特異的な酸化還元応答を誘起していると考えた。そこで本研究では、1 nm 未満のナノ細孔空間を直鎖分子（*n*-nonane）で塞いだ炭素材料を作製し、レドックス分子の酸化還元応答に対するナノ細孔空間の影響を調査した。

２．実験

4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸二ナトリウム（BQDS）を 0.5 M H_2SO_4 に溶解させた電解液を基準試料として用いた（Fig. 1）。市販の炭素材料を基準試料に分散させた電解液（流動電極）を作製した。活性炭（以下 AC）を *n*-nonane 溶液に含浸して真空乾燥することで、活性炭の 1 nm 未満のナノ細孔空間を塞いだ試料を作製した[1]（*n*-nonane/AC）。

３．結果および考察

N_2 吸脱着測定の結果から、AC と *n*-nonane/AC の比表面積は、それぞれ 2220 と 82 $m^2\ g^{-1}$ であった。細孔径分布測定の結果から、*n*-nonane を含浸することでミクロ孔容積が大幅に減少し、1 nm 未満のナノ細孔空間が塞がれた。種々の検討から、BQDS が AC のナノ細孔空間内に入り込んでいることが示唆された。一方、*n*-nonane/AC の表面に BQDS が存在したことから、ノナンの含浸によって BQDS がナノ細孔空間内に入り込めなくなったことがわかった。

基準試料における BQDS の酸化還元反応のピーク電位差（ΔE_p）は、290 mV であった（Fig. 2(a)）。一方、AC を分散させた流動電極における ΔE_p は~ 0 mV となった。*n*-nonane/AC を分散させた流動電極では、ΔE_p = 30 mV であった（Fig. 2(b)）。また、*n*-nonane/AC を分散させた時の BQDS の酸化還元反応は、基準試料と同様に物質拡散律速で進行した。しかし、AC を分散させた場合は電荷移動律速であり、吸着系で進行していることが分かった。つまり、AC を分散させた場合でのみ、BQDS の酸化還元反応場が特異的であったと考えられる。以上の結果から、ΔE_p ~ 0 mV という特異的な可逆応答は、1 nm 未満のナノ細孔空間に起因している可能性を見出した。

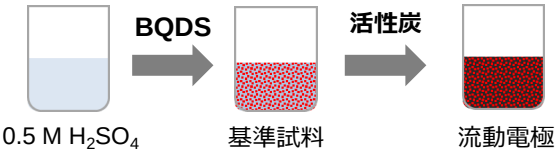


Figure 1. 基準試料と流動電極の模式図。（図中赤：BQDS、黒：活性炭）

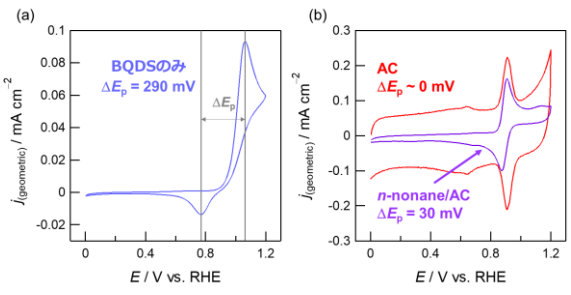


Figure 2. (a)基準試料と、(b)流動電極におけるサイクリックボルタモグラム。（ν = 5 mV s^{-1}, 25°C）

1. M. Oschatz, L. Borchardt, S. Rico-Francés, F. Rodríguez-Reinoso, S. Kaskel and J. Silvestre-Albero, *Langmuir*, **29**, 8133 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J04

溶液還元と光還元を用いた酸化グラフェンの酸素官能基制御と GOSC への応用

○田中 貴章、畠山 一翔、鯉沼 陸央、伊田 進太郎 (熊本大)

Control of oxygen functional groups in graphene oxide by solution reduction and photoreduction and its application to All-Graphene Oxide Solid-State Supercapacitors (GOSC)

Takaaki Tanaka[1], Kazuto Hatakeyama[2], Michio Koinuma[2], and Shintaro Ida (Kumamoto Univ.)

１．目的

酸化グラフェン(GO)は表面にエポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基など様々な酸素官能基を有し、グラファイトを化学的に酸化・剥離することで得られる二次元ナノ炭素材料である。GO は酸素官能基の存在により高いプロトン伝導性を示すため、電気二重層キャパシタへの応用が期待されている。我々は、GO 表面にエポキシ基とカルボキシ基の両方が存在すると大きなプロトン伝導性を持つこと、また、光還元および電気化学還元により表面の酸素官能基を減少させ、表面に多く形成される欠陥サイトがキャパシタの電極として有効に働くことを報告している[1]。そこで、今回は、GO 表面の酸素官能基の電気二重層キャパシタ特性に対する効果を検討するために、塩基性水溶液および光還元を用い、GO 表面の酸素官能基の種類と量を制御した。その酸素官能基を制御した GO の自立膜から、セパレーターを必要としない全固体型オールカーボンキャパシタ(GOSC)を作製し、キャパシタンス測定を行った。

２．実験

Hummers 法で作製した酸化グラファイトを単層剥離して作製した GO を H-GO とする。この H-GO を NaOH を加えたメタノール中に分散させ、酸素通気しながら、水銀ランプで紫外光を照射することで光還元を行い、その後硝酸水溶液とイオン交換水を用いて遠心分離により洗浄したものを OX-HGO とする。また、Brodie 法で作製した酸化グラファイトを NH_3 で単層剥離したものを B-GO とする。各々をイオン交換水で分散させ、吸引ろ過により GO 自立膜を作製した。作製した GO 膜は、XPS、XRD、FT-IR 測定にて特性評価を行った。GO 膜表面を導電性にするために、光還元を行った後、集電体である Au をスパッタし、電気化学還元を行い、GOSC を作製した。その後、GOSC キャパシタンス性能評価を行った。

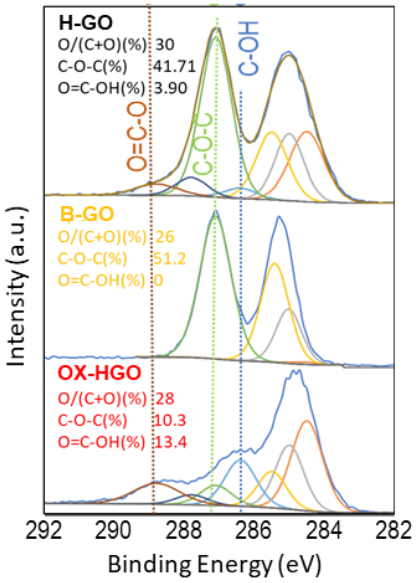


Fig. 1 XPS C1s スペクトル

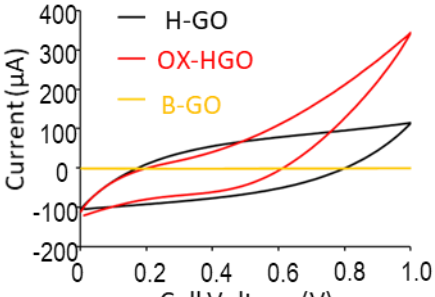


Fig. 2 CV 測定結果

３．結果および考察

Fig. 1 は H-GO、B-GO、OX-HGO の XPS C1s スペクトルである。H-GO では、272.1eV 付近に現れるエポキシ基に加えて、カルボキシ基やヒドロキシ基に由来するピークも確認された。一方、B-GO では、現れる酸素官能基はエポキシ基のみであり、OX-HGO ではエポキシ基が減少し、カルボキシ基とヒドロキシ基の割合が増加した。これは、メタノールに溶存する酸素が、エポキシ基からカルボキシ基およびヒドロキシ基への光分解を促進するためである。また、塩基性条件下において GO のエポキシ基は、カルボキシ基とヒドロキシ基に開裂するため[2]、NaOH 中で光還元することで、欠陥サイトとして作用するカルボキシ基を選択的に増加させることができたと考えられる。

Fig. 2 は H-GO、B-GO、OX-HGO の電圧幅 1.7 V で電気化学還元して作製した GOSC の CV 測定結果である。酸素中で光還元した OX-HGO の静電容量は 189 μF/cm²で H-GO と同程度の結果となった。しかし、OX-HGO では、電圧が 0.6 V よりも高くなると欠陥サイトとして作用するカルボキシ基の還元が起こった。また B-GO は全く静電容量を示さなかった。これは、B-GO ではカルボシキ基が存在しないため、層間への水の侵入が不十分であるためと考えられる。以上の結果から、GOSC として高い静電容量を持たせるためには、層間へ水分子を多量に挿入させることのできるカルボキシ基と Grötthuss 機構によるプロトン伝導を効率よく行わせるために層間水の規則正しい配置に重要なエポキシ基の両方が必要であることが分かった。

(1) C. Ogata *et al*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9(31),** 26151(2017).
(2) T. Taniguchi *et al*. *Carbon* **84**, 560 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

セッション2（特別講演1）

座長:杉本 渉(信州大学)

2021年9月8日(水) 10:45 〜 11:30 J会場(S7-S11) (E219)

主催：キャパシタ技術委員会Zoomはこちら

[1J05] TiO_2/MnO_2複合電極を用いた光電気化学キャパシタの構築

○薄井 洋行[1]（1. 鳥取大学）

10:45 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1J05

TiO_2/MnO_2 複合電極を用いた光電気化学キャパシタの構築

○薄井洋行 [1,2]
（鳥取大院工 [1]，鳥取大 GSC 研究センター[2]）

Creation of Photoelectrochemical Capacitors Using TiO_2/MnO_2 Composite Electrodes

Hiroyuki Usui,[1,2]
(Graduate School of Engineering[1], and Center for Research on GSC[2], Tottori University)

1．目的

集中豪雨や猛暑等の異常気象が多発しており，地球温暖化への対策が急務となっている．解決策として，再生可能エネルギーによる水素生成に期待が集まっているが，その貯蔵や輸送のためには低温・高圧の環境が必要となる．水素を利用せずに，常温・常圧の環境で太陽光を電気化学エネルギーに直接変換し貯蔵できるデバイスが光電気化学キャパシタである．これを小型の携帯機器に適用するには単一の電極で光電変換と蓄電の両方を行えることが理想的である．そのような電極を実現できれば新たな光電気化学反応系を構築できるため学術的にも興味深い．演者らは 2000 年頃よりこの反応系の構築に取り組んでおり [1]，これまでに光電変換材料である TiO_2 とレドックスキャパシタ材料である MnO_2 からなる複合電極を考案し，これが可逆的な光充放電反応を示すことを初めて見出してきた [2,3]．ただし，Na^+吸着量が少ない課題を抱える．そこで，材料化学的なアプローチに基づきこの課題を克服する取り組みを行っている．

2．実験

複合電極は水熱合成法で調製したルチル型 TiO_2[4-6] と MnO_2（α，β，γ および δ 相）[7] をガスデポジション法により Ti 箔基板上に製膜することで作製した．試験極に TiO_2/MnO_2 複合電極，対極に Ti 箔，参照極に Ag/AgCl 電極，電解液に 0.5 M Na_2SO_4 水溶液を用いた三極式光電気化学セルを構築した．このセルに負荷抵抗をつなぎ，1.0 kW m^{-2} の模擬太陽光を照射した後に流れた放電電流を測定し，その積分値を光照射による Na^+吸着量（放電容量）として評価した．

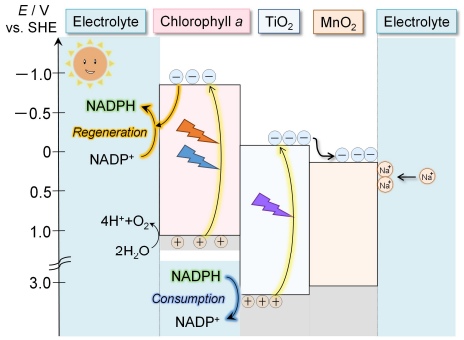


Fig. 1 Schematic diagram of photocharge process of TiO_2/MnO_2 composite electrode as photoelectrochemical capacitor.

3．結果および考察

Fig. 1 は TiO_2/MnO_2 複合電極の反応機構の模式図を示す．TiO_2 への光照射により生成する正孔は電解液の物質を酸化し消滅するが，電子は蓄積するため電極電位は降下する．この時の電位降下幅が光起電力であり，Na^+ 吸着の駆動力となるためより大きい方が好ましい．蓄積した電子は MnO_2 側に移動し Na^+が吸着することで光充電反応が起こる．この Na^+吸着量を向上させるため，TiO_2，MnO_2 および電極－電解液界面のそれぞれに関して独自の発想に基づく取り組みを行った（**Fig. 2**）．TiO_2 の調製法を変えた結果，水熱合成法で得た単結晶 TiO_2 は電子－正孔の再結合中心となる格子欠陥が少ないため高い光起電力が得られることがわかった [2]．TiO_2 へのドープによりキャリア濃度が増加し光起電力が向上することも見出した．MnO_2 の多形を検討したところ，広いトンネル構造を持つ α-MnO_2 が Na^+ 吸着能に優れ，放電容量の改善に有効であることを確認した．また，Fe のドープにより電子伝導性が改善され，さらに容量が向上することも見出した [7]．電解液に光合成反応の電子伝達物質（Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate: NADPH）を加えると，光照射時にこれが TiO_2 表面の正孔を素早く消費することで光起電力が大幅に増大することを明らかにした [6]．この NADPH の酸化反応は不可逆反応であるが，クロロフィル *a* を TiO_2 に被覆することで光合成反応と同様に $NADP^+$が NADPH に還元され再生できることを発見し [8]，光エネルギー貯蔵のための可逆的な光電気化学反応系の構築に成功した（**Fig. 1**）．

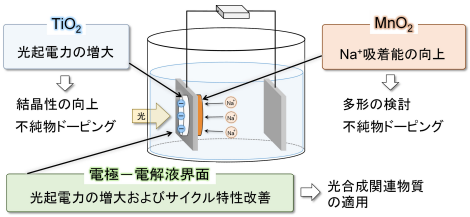


Fig. 2 Three kinds of approaches to improve photocharge−discharge properties of TiO_2/MnO_2 composite electrode.

謝辞 本研究の一部は，JSPS 科研費，（公社）新化学技術推進協会および（公社）中国電力技術研究財団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) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **86**, 123 (2005). (2) *Mater. Lett.*, **186**, 338 (2017). (3) *Mater. Today Energy*, **9**, 229 (2018). (4) *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 5360 (2019). (5) *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3056 (2019). (6) *ACS Appl. Electron. Mater.*, **1**, 823 (2019). (7) *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**, 9165 (2020). (8) *ACS Appl. Bio Mater.*, (2021) *in press*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

セッション3（特別講演2）

座長:白石 壮志(群馬大学)

2021年9月8日(水) 11:30 〜 12:15 J会場(S7-S11) (E219)

主催：キャパシタ技術委員会Zoomはこちら

[1J06] 色素増感太陽電池×リチウムイオンキャパシタを用いた折り畳みマウスの開発

〇太田 謙一[1]（1. ビフレステック株式会社）

11:30 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1J06

色素増感太陽電池×リチウムイオンキャパシタを用いた折り畳みマウスの開発

○太田　謙一[1]（ビフレステック株式会社[1]）

Development of portable computer mouse with Dye-Sensitized Solar Cell x Lithium ion capacitor

Kenichi Ohta[1] (Bifröstec inc.[1])

１．目的

“電池を捨てる必要がない社会”に資するべく，弊社ではリチウムイオンキャパシタの用途探索をアプリケーションの観点から行っている．リチウムイオンキャパシタは，そのサイクル特性の良さ，電力密度の高さ，安全性から，ピークアシスト・バックアップ・電池代替の用途に活用されてきているが，民生向の機器での利用は多くない様に思える．そこで，普段の日常生活の中で使用される機器へのリチウムイオンキャパシタの組込みを検討した．

Fig.1 Developed computer mouse

２．開発内容

今回はリチウムイオンキャパシタをパソコンで使用されるマウスへの適用検討とマウスの開発・商品化を行った．開発するマウスは，電池交換が不要で携行性に優れることを目標とした．電池交換を不要にするには，二次電池を搭載するというアイディアもあるが，より長寿命とするため，サイクル特性が良く，電力密度の高いリチウムイオンキャパシタを採用した．また，環境に配慮しつつ利便性を高めるために，周囲の光，特に屋内での照明光から電力が得られる様，リコー社製全固体色素増感太陽電池 RICOH EH DSSC2832a を搭載し電力源とした．一方，携行性を高めるためにマウス本体はシャツの胸ポケットに入るサイズに折り畳むことができる構造とし，折り畳み時になるべく薄く，かつ耐久性を考え，ホイールではなくタッチセンサを採用した．

屋内での使用を前提とする機器のため，太陽電池からの出力が十分に得られない場合がある．またコンパクトに仕上げるため，キャパシタのサイズを小型にする必要があった．そこで，マウス回路部の低消費電力化に取り組んだ．マウス動作時の低消費電力化のために無線方式を 2.4GHz RF 電波方式として，各回路ブロックのバイアスポイントの最適化を行った．マウスがコンパクトで収納されやすいため，場合によっては長時間，光に当たらず太陽電池からの充電ができないこともあり，使用したい時に蓄電電力が足りず，使用できないケースが考えられる．そのため，マウス（リチウムイオンキャパシタ）への充電は，色素増感太陽電池で発電された電力と USB コネクタから供給された電力で行う構成にした．

なお，マウスの消費電力量とサイズの制限からリチウムイオンキャパシタには，太陽誘電社製シリンダ形リチウムイオンキャパシタ LIC1235RS3R8406 を用いることとした．

３．結果と考察

開発したマウスの外観を Fig.1 に示す．本マウスのサイズは 57㎜×109㎜×39㎜ であり，折り畳むことにより 57㎜×75㎜×28㎜ になる．各回路ブロックの低消費電力化と動作／非動作時のスリープモードへの切り替えの最適化を図り，利便性とのバランスをとった結果，メール・ブラウザの閲覧等，一般的な使用では，太陽電池の発電量が十分な場合には，数日から 1 週間に 1 度程度の充電での使用が可能となった，また使用状況により太陽電池による充電ができずマウスが動作しなくなった場合でも，リチウムイオンキャパシタの急速充電性を活かし，90 秒間程度 USB 端子から充電を行う事で 1 日以上の使用が実現できた．

この色素増感太陽電池とリチウムイオンキャパシタを搭載した折り畳み式マウスを商品化し，リコーイメージングストアにて 2020 年 10 月より販売を開始した。

今回はマウスの開発，商品化を行ったが，リチウムイオンキャパシタの特性の理解と使いこなしにより，更に広い分野・用途への適用・応用商品開発が可能だと考えられる．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

セッション4（一般講演2）

座長:石川 正司(関西大学)

2021年9月8日(水) 13:30 〜 14:15 J会場(S7-S11) (E219)

主催：キャパシタ技術委員会Zoomはこちら

[1J07] 小角 X線散乱法による EDLC電極の細孔閉塞過程追跡

○畠山 義清[1]、中島 理貴[1]、花里 謙[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2] （1. 群馬大学、2. アイオン（株））

13:30 〜 13:45

[1J08] シームレス活性炭電極を用いた熱起動型キャパシタの基礎特性

○飯塚 玲海[1]、畠山 義清[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2] （1. 群馬大学、2. アイオン）

13:45 〜 14:00

[1J09] 単層カーボンナノチューブとの複合化による酸化黒鉛リチウムキャパシタの高性能化

○島袋 出[1]、畠山 義清[1]、白石 壮志[1] （1. 群馬大・院理工）

14:00 〜 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1J07

小角 X 線散乱法による EDLC 電極の細孔閉塞過程追跡

○畠山義清[1]，中島理貴[1]，花里謙[1]，白石壮志[1]，塚田豪彦[2]（群馬大[1]，アイオン[2]）

Small-angle X-ray scattering study on the pore blockage process of EDLC electrodes
Yoshikiyo Hatakeyama,[1] Riki Nakajima,[1] Ken Hanazato,[1] Soshi Shiraishi,[1] and Hidehiko Tsukada[2]
(Gunma Univ.,[1] AION Co. Ltd.[2])

1．目的

EDLC 電極の劣化は，細孔閉塞に起因する比表面積の低下が原因の一つとしてあげられる．我々の研究グループでは小角 X 線散乱法（SAXS）や X 線吸収分光法により電気化学デバイスの電極構造変化を研究している．今回我々が開発した一枚板状のシームレス活性炭（MLAC）[1] を EDLC 電極として用い，細孔閉塞過程を *in situ* SAXS により追跡した結果を報告する．本講演では，特に激しい劣化の起こる正極に着目し，SAXS 測定・解析の実際について説明し，比表面積に強く影響するミクロ孔の閉塞状態について議論を行う．

2．実験

炭素前駆体に多孔性フェノール樹脂を用い，炭素化および CO_2 賦活を行うことで，MLAC 電極（比表面積約 1600 $m^2\ g^{-1}$）を調製した．1.0 M 5-アゾニアスピロ[4.4]ノナンテトラフルオロボレート/アセトニトリルを電解液，調製した MLAC を電極としてオペランド測定用 EDLC セルを構築した．充電試験は 70 °C の環境下 2.5 V，3.65 V，4.0 V の充電電圧を 2 h 保持することで行った．また，各電圧保持間に容量測定（0–2.5 V，3 サイクル）を行った．充電試験における各電圧保持中，正極のみの *in situ* SAXS 測定を行った．得られた散乱曲線の解析から，細孔径分布を導出した．

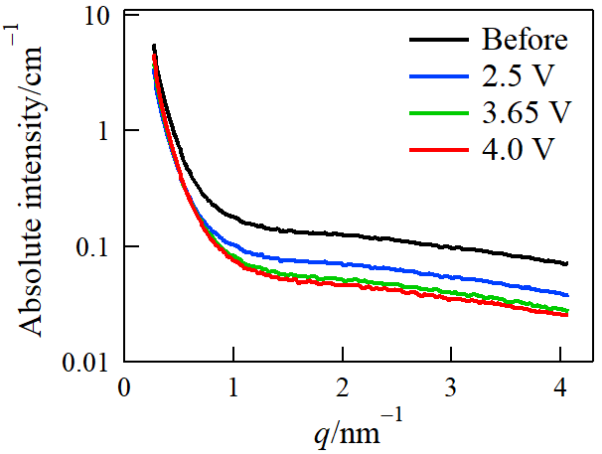


Fig. 1. *In situ* SAXS patterns.

3．結果および考察

Fig. 1 に各充電電圧における正極の *in situ* SAXS 測定から得られた散乱パターンを示した．充電電圧の増大に伴い，散乱強度の低下が起きていることがわかる．散乱パラメータ q が 2 より大きい領域には，ミクロ孔からの散乱が強く検出される．その散乱強度はミクロ孔の数や炭素マトリクスと細孔の電子密度差に依存して変化する．このことから今回の測定結果は，細孔内への電解液，特にアセトニトリルの分解生成物堆積を表すものと考えられる．細孔の平均構造として球を仮定した Fitting 解析により導出した細孔径分布曲線の一部を Fig. 2 に示した．充電電圧の増大により，細孔の数が減少しているように見える．しかしながら減少はすべての細孔サイズにおいて同程度で起こっており，単純に細孔が減少したとは説明できない．どのような閉塞過程となっているか，充電容量の変化と併せた検討が必要である．

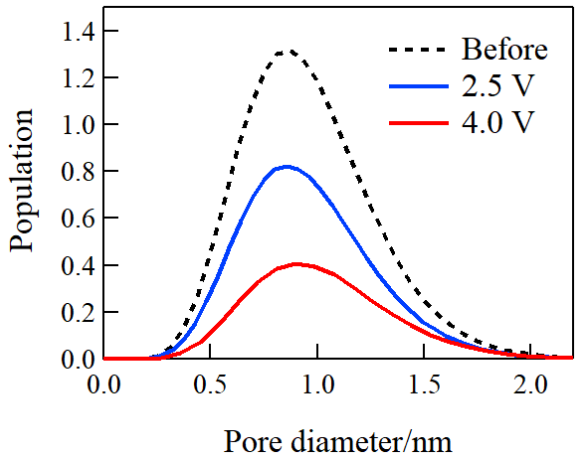


Fig. 2. Pore size distributions.

以上より，EDLC の正極における細孔閉塞過程を *in situ* SAXS から議論できることが明らかとなった．講演では，細孔閉塞による容量の低下など，他のパラメータと合わせた議論を行う．

(1) T. Tagaya, Y. Hatakeyama, S. Shiraishi, H. Tsukada, M. J. Mostazo-López, E. Morallón, and D. Cazorla-Amorós, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 060523 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J08

シームレス活性炭電極を用いた熱起動型キャパシタの基礎特性

○飯塚玲海[1]，畠山義清[1]，白石壮志[1]，塚田豪彦[2]（群馬大[1]，アイオン[2]）

Basic properties of thermally initiated capacitor using seamless activated carbon electrode
Remi Iizuka,[1] Yoshikiyo Hatakeyama,[1] Soshi Shiraishi,[1] and Hidehiko Tsukada[2] (Gunma Univ.,[1] AION Co. Ltd.[2])

１．目的

熱起動型キャパシタは，溶融塩を電解液に用いた電気二重層キャパシタ(EDLC)の一種である．EDLC の欠点の一つとして自己放電が速いことが挙げられる．熱起動型キャパシタでは，充電した後に冷却して溶融塩を結晶化させることにより待機中での自己放電を抑制する．再起動する際にはキャパシタを加熱して溶融塩を融解させる．そのため熱起動型キャパシタは自己放電による蓄電エネルギーの損失を低減できる特徴がある[1]．しかし，現在用いられている多くの無機溶融塩の融点は高く(約 300 °C 以上)，再起動には大きなエネルギーが必要である．本研究では，61 °C の比較的低い融点をもつナトリウムビスフルオロスルホニルアミドおよびカリウムビスフルオロスルホニルアミド(NaFSA-KFSA)混合塩に注目した[2]．この溶融塩は EDLC 用の有機系電解液と比較すると粘性率(90 °C で 435 cP[3])が高く電極内部に浸透しにくいが，当研究室とアイオン(株)で共同開発した連通マクロ孔を有するシームレス活性炭(MLAC)電極(**Fig. 1**)[4] であれば溶液の拡散性に優れているため有機系電解液と比べて遜色ない容量が期待できる．本研究では NaFSA-KFSA 混合溶融塩と MLAC 電極を組み合わせた熱起動型キャパシタを構築し，そのキャパシタ特性について評価した．

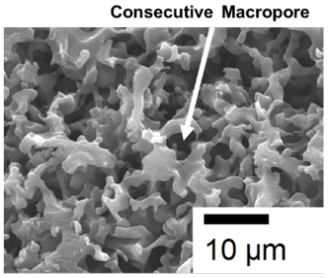


Fig. 1 SEM image of seamless activated carbon electrode

２．実験

炭素前駆体にマクロ孔性フェノール樹脂(アイオン製)を用い，炭素化(N_2 下・800 °C・1 h)・CO_2 ガス賦活(900 °C・4 h)によって MLAC 電極を作製した．特性比較のための従来型の活性炭コンポジット電極は，EDLC 用ヤシ殻活性炭(YP50F，クラレ製)，導電補助剤のアセチレンブラック，ポリテトラフルオロエチレンバインダーを重量比 85：10：5 で混練・プレス成型することで作製した．MLAC および YP50F の細孔構造は 77 K における窒素吸脱着測定によって評価した．容量特性評価は，二極式密閉セルを用いて定電流法(90 °C, 80 mA g^{-1}，0–2.0 V，50cycle)により行った．電解液には NaFSA-KFSA 混合塩(モル分率 56：44)を用いた．

３．結果および考察

MLAC 電極は YP50F とほぼ同等の比表面積とミクロ孔容積を有していた(**Table 1**)．したがって，本研究ではミクロ孔の影響を考慮することなくキャパシタ特性を比較・考察できる．

Fig. 2 に充放電曲線ならびにサイクル特性を示した．YP50F コンポジット電極の重量比容量は非常に小さいが，MLAC 電極を用いることによって約 30 F g^{-1} の重量比容量を示した．これは MLAC 電極内に連通マクロ孔が存在することによって，粘性率の高い NaFSA-KFSA 混合溶融塩でも電極内部まで十分に拡散したためであると考えられる．

当日は，無機溶融塩とシームレス活性炭電極を用いた熱起動型キャパシタにおける自己放電特性についても発表する．

Table 1 Pore structure parameters of MLAC and YP50F.

Sample	S_{BET} / $m^2 g^{-1}$	V_{meso} / $cm^3 g^{-1}$	V_{micro} / $cm^3 g^{-1}$	w_{micro} / nm
MLAC	1710	0.13	0.66	0.9
YP50F	1620	0.22	0.68	1.1

S_{BET}: BET-specific surface area, V_{meso}: mesopore volume, V_{micro}: micropore volume, w_{micro}: average micropore width

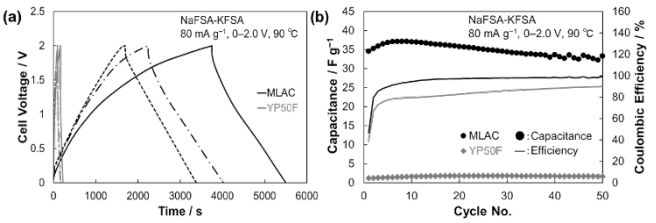


Fig.2 (a) Charge-discharge curves (solid line : 1st cycle, long-chain : 2nd, dotted : 50th), (b) gravimetric capacitance and coulombic efficiency of EDLC using MLAC or YP50F in NaFSA-KFSA molten salt.

(1) アイ’エムセップ社ホームページ, http://www.imsep.co.jp/capacitorjp/
(2) K. Kubota, et al., *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3142–3146 (2010).
(3) A. Fukunaga, et al., *J. Power. Sources*, **209**, 52–56 (2011).
(4) T. Tagaya, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167**, No.6, 06523(2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J09

単層カーボンナノチューブとの複合化による酸化黒鉛リチウムキャパシタの高性能化

○島袋出（PD, shimabukuro.izuru@e.mbox.nagoya-u.ac.jp），畠山義清，白石壮志（群馬大・院理工）

Improvement of Electrochemical Performance of Graphite-Oxide Lithium Capacitor by Compositing with Single-walled Carbon Nanotube

Izuru Shimabukuro, Yoshikiyo Hatakeyama, and Soshi Shiraishi (Gunma Univ.)

1．目的

発表者らは，正極に酸化黒鉛（GO），負極に金属 Li を用いた酸化黒鉛リチウム一次電池（GO/Li 電池）を完全放電後に充放電させることにより，ハイブリッドキャパシタである酸化黒鉛リチウムキャパシタ（GO/Li キャパシタ）として再生できることを見出した[1]．GO/Li キャパシタは高エネルギー密度を有する一方で，GO 電極の内部抵抗が高く出力特性に課題がある．そこで発表者らは GO 電極の電極構造を注視し，Hummers 法によって調製された GO が自立膜を形成できることに着目した[2]．本研究では GO 自立膜電極および GO-単相カーボンナノチューブ（SWCNT）自立膜電極を GO/Li 電池およびキャパシタ用正極として用い，SWCNT との複合化による GO/Li キャパシタの高性能化について報告する．

2．実験

改良 Hummers 法[3]により人造黒鉛から GO を得た．50 mg の GO もしくは GO と SWCNT（重量比 90: 10 または 80: 20）を 80 min 超音波照射によってエタノール 100 mL 中に分散させた．各分散液を減圧ろ過し，真空乾燥させ，直径 15.5 mm のディスク状に打ち抜き，GO および各 GO/CNT 自立膜電極を作製した．Ar グローブボックス内にて，GO または GO/CNT 正極，金属 Li 負極，1.0 M $LiPF_6$ を含むエチレンカーボネート-エチルメチルカーボネート電解液を用いて GO/Li 電池セルを構築した．各セルは電流密度 40 mA/g にて下限セル電圧 1.5 V まで初回放電させた後，電流密度 40 mA/g，セル電圧 2–4 V にて定電流充放電試験を行った．また，充放電試験後にセル電圧 2–4 V における定電力放電試験および電気化学インピーダンス分析も行った．

3．結果および考察

Fig. 1 に初回放電後の各セルの 30 サイクル目の充放電曲線を示した．各セルの充放電曲線はキャパシタ特有の挙動を示し，各放電曲線と電極重量および体積を用いて算出した GO，GO/CNT90，GO/CNT80 電極の重量比容量は 74，85，84 F/g，体積比容量は 91，88，70 F/cm^3 であり，各電極は電気化学的還元後（電池としての初回放電後）にキャパシタ型電極として機能することが確認された．Fig. 2 に各セルのラゴンプロットおよび比較セルとしてリチウムイオンキャパシタ（LIC）および SWCNT 正極と金属 Li 負極からなるハイブリッドキャパシタ（SWCNT/Li）のラゴンプロットも示した．LIC および SWCNT/Li セルと比べると GO および GO/CNT 電極を用いた GO/Li キャパシタは高い体積エネルギー密度を有した．しかし，GO 電極は 1000 W/L 以上の高出力密度においてエネルギー密度が大きく低下し，出力特性に課題があった．一方で，GO/CNT 電極を用いたセルではエネルギー密度ならびに出力密度が大きく改善された．特に，SWCNT を 10 wt%含む GO/CNT90 電極では最大体積エネルギー密度は 98 Wh/L に達した．電気化学インピーダンス分析より，SWCNT との複合化による電気化学性能の向上は電子伝導性ならびにイオン伝導性が向上し，内部抵抗が大きく改善されたためであることがわかった．

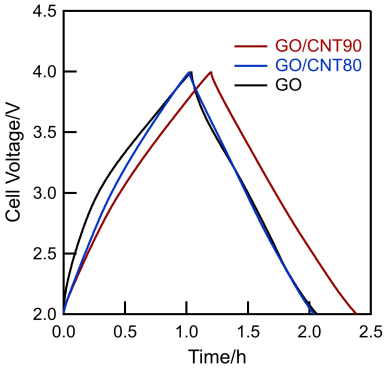


Figure 1 30th charge-discharge curves of the discharged GO/Li battery cells.

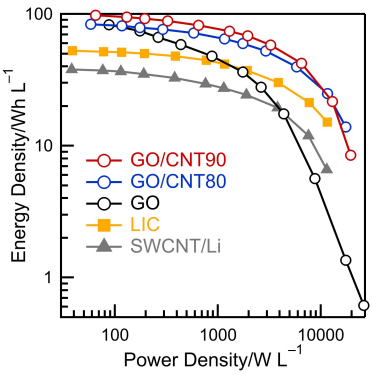


Figure 2 Ragone plots of GO/Li capacitors, LIC, and SWCNT/Li hybrid capacitor.

References
(1) I. Shimabukuro, et al., *Tanso* **2021** [No. 297], 76–79 (2021).
(2) C. Ogata, et al., *Chem. Commun.*, **52**, 3919–3922 (2016).
(3) N. Morimoto, et al., *Chem. Mater.*, **29**, 2150–2156 (2017).
(4) Q. Cheng, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 17615–17624 (2011).

謝辞　本研究の一部は科研費（21K05255）および公益財団法人加藤化学振興会（No. KS-3236）の助成を受けた．関係各位に感謝いたします．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

セッション5（特別講演3）

座長:白石 壮志(群馬大学)

2021年9月8日(水) 14:15 〜 15:00 J会場(S7-S11) (E219)

主催：キャパシタ技術委員会Zoomはこちら

[1J10] リグニンを原料とする電気二重層キャパシタ用部材の開発

〇浦木 康光[1]（1. 北海道大学　）

14:15 〜　15:00

©公益社団法人 電気化学会

1J10

リグニンを原料とする電気二重層キャパシタ用部材の開発

〇浦木康光（北大）

Development of Component Parts in Electric Double Layer Capacitor from lignin

Yasumitsu Uraki (Hokkaido Univ.)

１．目的

リグニンは，植物細胞壁の主要成分で，セルロースに次ぐ賦存量をもつ天然芳香族高分子である．リグニンは化学パルプ化の副産物として木材から多量取り出すことができるが，現在，世界的主流のクラフトパルプ化では，固形物質として取り出すことなく，燃料として利用されているに過ぎない．脱化石資源社会の構築には，未利用有機資源と位置付け出来るリグニンの有効利活用が重要な課題である．本研究では，異なる数種の化学パルプ化の副産物として得られたリグニンから，電気二重層キャパシタの電極およびセパレータの開発を目的とした．

２．実験

リグニン：酢酸を蒸解溶媒とする広葉樹チップのオルガノソルブパルプ化で得られた酢酸リグニン（AL），ポリエチレングルコール（PEG）400 を溶媒とするスギチップのオルガノソルブパルプ化で得られた PEG-リグニン（PEGL），および広葉樹のクラフトパルプ化黒液から調製したクラフトリグニン（KL）を供試リグニンとして用いた．

電極の調製と EDLC の組み立て：上記のリグニンを電界紡糸により繊維に成形し，さらに，賦活化などを経て活性炭素繊維（ACF）に変換した．ACF を粉末状に粉砕して，これにバインダーと導電性カーボンブラック（CB）を加えてアルミシートに塗布して電極を作成した．また，マット状の ACF を所定の大きさの円盤状に切り出し，電極とした．電極と市販のセルロース系セパレータを，有機電解液［triethylmethylammonium tetrafluoroborate ($TEMABF_4$) / Propylene carbonate (PC)］または，イオン液体の電解液［1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($EMIBF_4$)］に浸漬後，市販の二電極系簡易組み立てセルを用いて EDLC を作製した．

リグニンセパレータの調製：PEGL，無水マレイン酸，PEG 500KDa，TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの 4 成分を混合して，溶融重縮合によりポリエステルフィルムを作製し，セパレータとしての性能を評価した. また, KL の電界紡糸マットを不融不溶化し, 得られた不織布もセパレータとしての性能評価に供した．EDLC の電気化学的性質は，CV 法，GCD 法および EIS 法から静電容量と各種抵抗値を求めると共に，エネルギー密度とパワー密度を算出して評価した．

３．結果および考察

リグニンを原料とする EDLC 用電極：電極材料として，大きな比表面積をもつ活性炭を調製する目的で，以下の過程を経て，ACF を調製した．**リグニンの電界紡糸→不融不溶化→炭素化→賦活化．**AL を供試リグニンとして用いると，比表面積が 2000 $m^2\ g^{-1}$ を超える ACF を得ることができた．これを粉末化し，CB などと混合して調製した電極は，有機電解液を用いた時，GCD 法から求めた静電容量は 133 $F\ g^{-1}$，パワー密度が 91 $kW\ kg^{-1}$，そして，エネルギー密度 は 42 $Wh\ kg^{-1}$ を示し，かなり高性能な EDLC を与えることが分かった．その後，細孔分布から，イオン液体に適した ACF であることが予想され，実際，$EMIBF_4$ を用いて EDLC を作製すると，エネルギー密度が 53 $Wh\ kg^{-1}$ に向上した．

ここで、AL が未だ一般には流通していないことを考慮して，世界中で入手可能な KL を原料とし，AL と同様な工程で電極を調製したが，その性能は AL にはるかに及ばなかった．そこで，性能が多少悪くても，製造コストが削減できれば実用化できると考え, ACF を粉末状にせず, マット形状のまま電極として用いた．その結果，エネルギー密度が 91.5 $Wh\ kg^{-1}$，パワー密度が 76.2 $kW\ kg^{-1}$ の EDLC の作製に成功した．

リグニンを原料とするセパレータ：リグニンの水酸基を活用してポリエステルフィルムの調製を考え，成形と高分子化を同時に行う，鋳型中での溶融重縮合を行った．得られたフィルムは折り紙が可能な程柔軟で，市販のセルロースセパレータと同等以上の性能を示した．また，KL からも別種のセパレータを開発すべく，不融不溶化した電界紡糸マットをセパレータとし, リグニン系電極との組み合わせで作製した EDLC は, 48.6 $Wh\ kg^{-1}$ のエネルギー密度と 178.4 $kW\ kg^{-1}$ のパワー密度を示す優れた EDLC となった．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

セッション6（一般講演3）

座長:杉本 渉(信州大学)

2021年9月8日(水) 15:15 〜 16:00 J会場(S7-S11) (E219)

主催：キャパシタ技術委員会Zoomはこちら

[1J11] ステンレス繊維シートを集電体として用いた電気二重層キャパシタの作製とその物性

○村松 大輔[1,2]、増永 圭祐[1]、馬郡 あおい[1]、塚田 学[1]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学大学院工学研究院、2. 株式会社巴川製紙所 iCasカンパニー開発本部）

15:15 〜 15:30

[1J12] イオン液体含有ゲル電解質による電気二重層および電解質バルクにおけるイオン挙動への影響解析

○木本 悠亮[1]、奥田 大輔[1]、計 賢[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

15:30 〜 15:45

[1J13] HPC（ Hyper-coal）由来多孔質炭素の調製と EDLC電極への適用について

○豊田 昌宏[1]、大隈　翔太[1]、森保　裕喜 、濱口 眞基[2]、井上 井上[2]、菊池 直樹[2] （1. 大分大学、2. 神戸製鋼所）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1J11

ステンレス繊維シートを集電体として用いた電気二重層キャパシタの作製とその物性

○村松 大輔[1,2], 増永 圭祐[1], 馬郡 あおい[1], 塚田 学[1], 星野 勝義[1], (千葉大院工[1], ㈱巴川製紙所[2])

Preparation and Characterization of Electric Double-Layer Capacitor Using Stainless Steel Fiber Sheet as a Current Collector

Daisuke Muramatsu,[1,2] Keisuke Masunaga[1], Aoi Magori,[1] Satoru Tsukada,[1] and Katsuyoshi Hoshino[1]
(Chiba Univ.,[1] TOMOEGAWA Co., Ltd.[2])

1．目的

近年、リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタに代表される蓄電素子に関する研究が精力的に行われており、自動車や電子機器、定置用蓄電器等として上市されている。これら蓄電素子に使われる電極の構造は、箔状の金属を集電体として用い、その上に活物質と導電助剤およびバインダーで構成されるペースト状の塗料を塗工し積層させる方式を主流としている。例えば、電気二重層キャパシタ電極は、集電体にアルミ箔を、活性炭、カーボン系の導電助剤、ポリフッ化ビニリデンを用いて電極を構成する。電気二重層キャパシタは電池と比較して一度に取り出せるエネルギー量に優位な特徴があるが大きな容量を持たせることに課題があり、電気容量を大きくするために活物質の検討が精力的に行われている [1-3] 一方で、集電体に関する研究は少ない。本研究では、新奇に開発されたステンレス繊維シートを集電体として用い、集電体を多孔質構造にした場合の電気化学的特性を検討した。

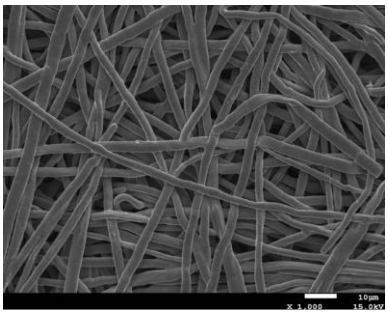


Fig. 1 SEM image of SUS fiber sheet

2．実験

ステンレス繊維シートは、湿式抄紙法により不織布状のシートを形成し、次いで焼結することにより作製した。ステンレス繊維シートとステンレス板をそれぞれ集電体として用い、電気二重層キャパシタ電極を作製した。電極の活物質は、活性炭：ケッチェンブラック：ポリフッ化ビニリデンを 80：5：10 の重量比で配合し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させたスラリーを集電体の上に塗布し、200 ℃で 3 時間乾燥させることにより得た。電気化学特性の測定は、3 電極式の測定システムにて行った。炭酸プロピレン中に支持塩としてテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを用いた電解液を使用し、参照電極と対極に Ag/Ag^+および白金板をそれぞれ用いて電極の特性を比較した。

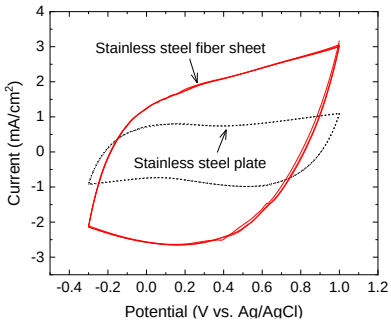


Fig. 2 Cyclic voltammograms of EDLC electrodes in propylene carbonate containing 0.1 M tetraethyl-ammonium tetrafluoroborate at a sweep rate of 20 mV/s.

3．結果および考察

Fig. 1 にステンレス繊維シートの SEM 写真を示す。繊維径は約 8 μm、シート厚みは 0.1 mm であった。SEM 観察の結果、明らかに箔形状とは異なる多孔質材料であることが確認できた。作製した電極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。どちらの場合も電気二重層キャパシタの充放電に対応する非ファラデー電流が流れた。ステンレス繊維シートを用いた場合、板状集電体と比較して電極に流れる電流が大きいことが確認された。Fig. 3 に示した充放電回数に対する比容量のグラフでは、板状集電体と比べて約 2 倍の比容量が安定的に得られることが確認され、多孔質金属の集電体 SUS 繊維シートの利用が容量増加に対する有効な解決策の 1 つになることが示唆された。

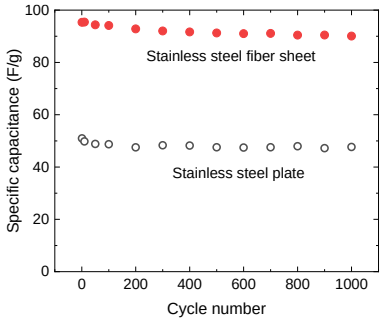


Fig. 3 Dependence of specific capacitance calculated from constant current charge/discharge test results on the number of charge/discharge cycles.

(1) G. Pognon , T. Brousse , and D. Bélanger, *Carbon*, **49**, 1340-1348 (2011). (2) Z. Bo, Z. Wen, H. Kim, G. Lu, K. Yu, J. Chen, *Carbon*, **50**, 4379-4387 (2012). (3) M.-J. Jung, E. Jeong, Y.-S. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **347**, 250-257 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J12

イオン液体含有ゲル電解質による電気二重層および電解質バルクにおけるイオン挙動への影響解析

○木本悠亮，奥田大輔，計賢，石川正司（関西大）

Effect of Gel Electrolytes Containing Ionic Liquids on Ion Behavior in Electric Double Layer and Electrolyte Bulk

Yusuke Kimoto, Daisuke Okuda, Takashi Hakari and Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

１．目的

これまで、イオン液体にリチウム塩を添加した電解質を適用した電気二重層キャパシタ (EDLC) は、安全かつイオン液体単体の電解質を用いた場合と比較し優れた入出力特性を示すことが報告されている[1]。しかし Li^+ はイオン液体中ではアニオンに配位されており、さらに入出力特性を向上させるにはこの相互作用を緩和する必要がある。そこで、本研究では Li^+ と弱く相互作用するゲルポリマー電解質を適用し、その電気化学特性を明らかにした。特に、正極、負極それぞれに形成される電気二重層と、そこに関与するイオン種に着目した解析により、好適な特性を示す条件を探索することを目的とした。

２．実験

3 wt.% アルギン酸ナトリウム水溶液をガラス板上に塗布し、これを 1 mol dm^{-3} 硫酸水溶液に浸漬することでゲル化させた。このゲル膜に、1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis (fluorosulfonyl) imide (EMImFSI) に lithium bis (fluorosulfonyl) imide (LiFSI) を 1.2 mol kg^{-1} になるように溶解させて調製したイオン液体電解液を減圧下で含浸することでアルギン酸ゲル電解質を作製した。電極材料について、活物質として活性炭 YP-50F、導電助剤として acetylene black、分散剤として carboxymethyl cellulose、バインダーとして styrene-butadiene rubber を、それぞれ 90 : 5 : 3 : 2 の重量比で用いた。正負極として上記の電極、電解質としてアルギン酸ゲル電解質またはイオン液体電解液、疑似参照極として白金線を用いて三極式セルを構築した。これらのセルを用いて定電流充放電試験を行い、EDLC の放電容量を算出した。

３．結果および考察

Fig. 1 (a) にアルギン酸ゲルを用いたセル、(b) にイオン液体電解液を用いたセルの充放電曲線を示す。25 mA cm^{-2} の電流密度での放電容量は、アルギン酸ゲル電解質を用いたセルでは 18.7 F g^{-1}、イオン液体電解液を用いたセルでは 20.1 F g^{-1} であった。この結果から、ゲル電解質系ではイオン液体系に匹敵する放電容量を示すことが明らかになった。一方、セル容量のうち負極容量が占める割合（電位変化の逆数）は、アルギン酸ゲル電解質を用いたセルでは 60.2%、イオン液体電解液を用いたセルでは 25.6% であった。これらの結果から、アルギン酸ゲル電解質を用いることで、負極吸着種である Li^+ あるいは $EMIm^+$ の吸脱着がイオン液体系よりも有利であることが示唆された。当日は電極/電解質界面および電解質バルクでのイオンの状態について調査した結果についても報告する。

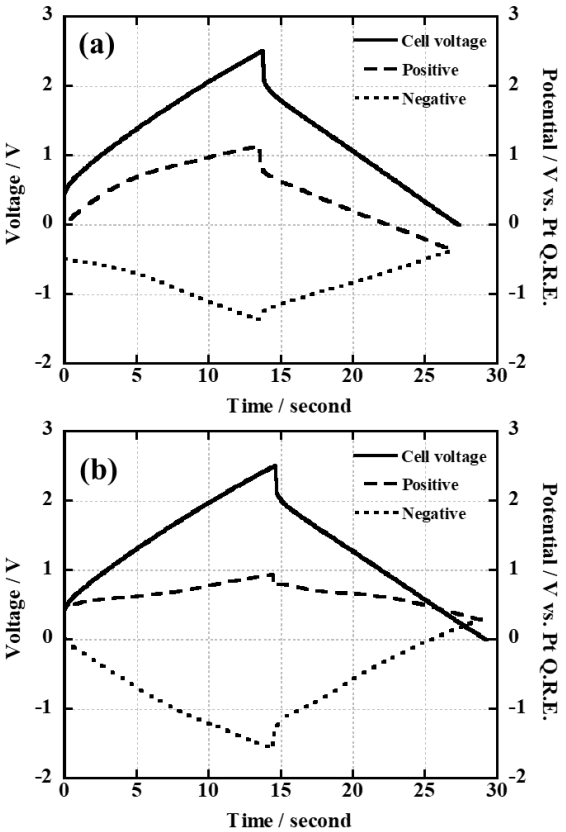


Fig. 1 Charge-discharge curves of EDLC cells containing (a) alginate gel electrolyte with 1.2 mol kg^{-1} LiFSI/EMImFSI and (b) 1.2 mol kg^{-1} LiFSI/EMImFSI at current density of 25 mA cm^{-2}.

(1) M. Ishikawa et al., ECS 2004 Joint International Meeting, A1-10 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J13

HPC（Hyper-coal）由来多孔質炭素の調製と EDLC 電極への適用について

○大隈翔太[1]，森保裕喜[1]，井上聡則[2]，菊池直樹[2]，濱口眞基[2]，豊田昌宏[1]
（大分大院・工[1]，（株）神戸製鋼所[2]）

Preparation of porous carbon derived from HPC (Hyper-coal) and application to EDLC electrode
Shota Okuma,[1] Yuki Moriyasu,[1] Toshinori Inoue,[2] Naoki Kikuchi,[2] Maki Hamaguchi,[2] and Masahiro Toyoda[1]
(Oita Univ.,[1] Kobe Steel, Ltd[2])

１．目的

石炭の熱抽出から得られた無灰炭であるハイパーコール（HPC）は，有機溶媒に可溶で，その溶液から沈殿法によって調製される炭素前駆体を熱処理することにより，主にミクロ孔を有する多孔質炭素を得られること，また，電気二重層キャパシタ (EDLC: electric double-layer capacitor)の電極に適用した場合に高容量が得られることを報告してきた[1]。一方，低品位炭から抽出した HPC は，低結晶性であることから，さらなる高比表面積と高容量が期待できる。本報告では，低品位炭由来の HPC 溶液から沈殿法により炭素粉末を調製し，その細孔特性を評価するとともに，この炭素粉末を電極に用いた場合の EDLC 特性を評価する。

２．実験

出発原料となる低品位炭由来の HPC（SB-HPC）粉末（粒径：＜250 μm）をピリジンに溶解させ，得られた HPC 溶液を水に加え，炭素前駆体を沈殿析出させた。得られた炭素前駆体を，大気雰囲気下 300 ºC で 1 h 保持することで不融化処理した後，900 ~ 1100 ºC は窒素雰囲気下，1200 および 1300 ºC はアルゴン雰囲気下で 0.5 h 熱処理をすることにより炭素粉末を得た。調製した試料の結晶性の評価は XRD を用いて行い，表面特性は 77 K での窒素ガス吸脱着測定装置を用いて調べた。窒素ガス吸脱着測定により得られた吸着等温線から α_s 解析法により比表面積を求めた。EDLC 用電極は，炭素粉末：アセチレンブラック：PTFE＝8：1：1 の重量比で混合し調製した。それの EDLC 特性は三極式セルで評価を行い，電解液に 40 %硫酸水溶液を用いた。ガルバノスタッティック充放電測定は，電流密度 50 ~ 1000 mA g^{-1} の範囲で行い，各電流密度の静電容量は，その充放電測定で得られた放電曲線の 0.2 ~ 0.8 V の範囲で算出した。また，走査速度 1.0 mV s^{-1} で CV（サイクリックボルタンメトリー）特性の検討を行った。サンプルコードは，SB-熱処理温度とした。

３．結果および考察

Fig. 1 に 900 ~ 1300 ºC で熱処理した SB-HPC 由来炭素粉末の窒素ガス吸脱着等温線を示す。熱処理温度の上昇に伴い，低相対圧領域での吸着量が増大し，ミクロ孔の形成が示唆された。900 ºC ~ 1100 ºC と 1200 ºC および 1300 ºC での熱処理を比較すると，1200 ºC 以上では熱処理温度の上昇に伴う低相対圧領域での吸着量の増加傾向に違いが確認された。α_s 解析法により算出した比表面積は，熱処理温度の上昇に伴い増大し，SB-1300 で最大値 1354 m^2 g^{-1} を示した。Fig. 2 に各温度によって熱処理された SB-HPC 由来の炭素粉末の電流密度 50 mA g^{-1} での充放電曲線を示す。得られた放電曲線は 0.4 V ~ 0.8 V 付近で直線性の低下が認められ，炭素粉末の含酸素官能基に起因する抵抗成分の増加と考えられた。算出された静電容量は熱処理温度の上昇に伴い増加し，1000 ºC で最大値 331 F g^{-1} を示し，その後減少傾向を示した。SB-1000 の比表面積が SB-1300 より低いものの，最大の静電容量を示したことは，含酸素官能基による疑似容量の寄与と考えられた。熱処理温度 1100 ºC 以上における容量値の低下は，含酸素官能基の減少と，ミクロ孔の連結による細孔の粗大化に起因すると推察した。

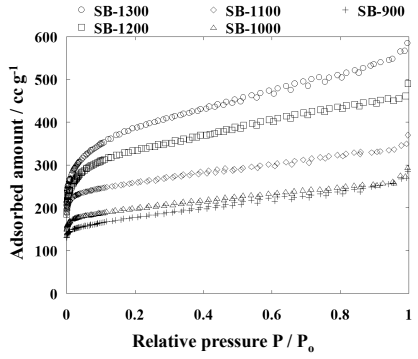


Fig. 1 N_2 adsorption and desorption of carbon powders prepared from SB-HPC

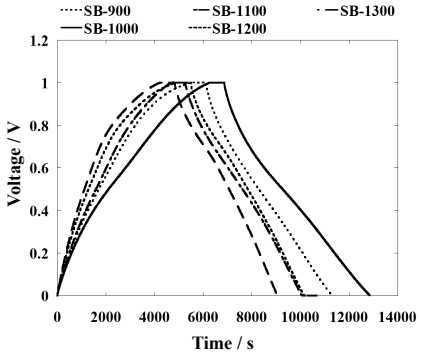


Fig. 2 Galvanostatic charge / discharge of carbon powders prepared from SB-HPC

(1) H. Watanabe, T. Inoue, N. Kikuchi, M. Hamaguchi, T. Tsumura and M. Toyoda, *Electrochemistry*, **88(3)**, 119-126 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7-S11会場 | S 7．キャパシタ技術の新しい展開

セッション7（特別講演4）

座長:石川 正司(関西大学)

2021年9月8日(水) 16:00 〜 16:45 J会場(S7-S11) (E219)

主催：キャパシタ技術委員会Zoomはこちら

[1J14] 脱酸素フッ素化剤を用いた炭素材料のフッ素化と電気二重層キャパシタへの応用

○松本 一彦[1]、山本 大樹[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学）

16:00 〜 16:45

©公益社団法人 電気化学会

1J14

脱酸素フッ素化剤を用いた炭素材料のフッ素化と電気二重層キャパシタへの応用

○松本一彦[1]、山本大樹[1]、萩原理加[1]（京都大[1]）

Deoxyfluorination of Carbon Materials and Its Application to Electric Double Layer Capacitors

Kazuhiko Matsumoto,[1] Hiroki Yamamoto,[1] and Rika Hagiwara[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

酸化グラファイトと活性炭は、各々層状構造中の六角網目構造と表面に水酸基、カルボキシル基などの含酸素官能基を有している。特に活性炭では、その表面含酸素官能基の挙動が電気二重層キャパシタ用電極としての酸化還元挙動に影響することが知られている。脱酸素フッ素化剤として知られる SF_4 は、有機物の脱酸素フッ素化や脱酸素フッ素化試薬の出発原料に用いられており、含酸素官能基をフッ素に置換することができる。本研究では、酸化グラファイトと活性炭に SF_4 を種々の条件で反応させ、得られた生成物の構造解析や定性分析を行った。また、活性炭については電気二重層キャパシタ用電極としての性能を調べたので、これについても述べる。

２．実験

酸化グラファイトは Brodie 法によって合成したものを用いた。脱酸素フッ素化反応は、酸化グラファイトまたはフェノール樹脂系活性炭をニッケル製または PFA 製反応容器に入れ、そこに SF_4 を導入することで行った。反応パラメータは、温度、SF_4 圧力とし、HF による触媒作用についても調べた。材料分析は、XRD 測定、EDX 測定、XPS 測定、IR 分光測定により行った。また、キャパシタ電極としての試験は、三電極式セルを用いて行い、電解液には 1 mol dm^{-3} [TEA][BF_4]/PC を用いた。

３．結果および考察

様々な反応条件を試した結果、25 °C で SF_4 圧が 8 atm 以上の高圧のときに反応が進行し、HF 触媒存在下では 25 °C で SF_4 圧が 1 atm でも反応が進行することがわかった(Fig. 1 に反応の概要図を示す)。脱酸素フッ素化に加えて、SF_4 と SOF_2 の挿入が副反応として起こったが、水洗により除去することでフッ素化炭素材料を得た。活性炭材料の脱酸素フッ素化では、25 °C で 3 時間、1 atm または 5 atm の SF_4 と 反応させた結果、表面の含酸素官能基に対して脱酸素フッ素化が進行したことが示唆された。また、SF_4 の圧力が高いほどフッ素化度が高くなる傾向が確認された。EDLC 用電極材料としての性能を調べると、特に高電位まで充電したときに高い静電容量とクーロン効率の向上が確認され、フッ素導入量が多いほど、その効果が大きいことがわかった。

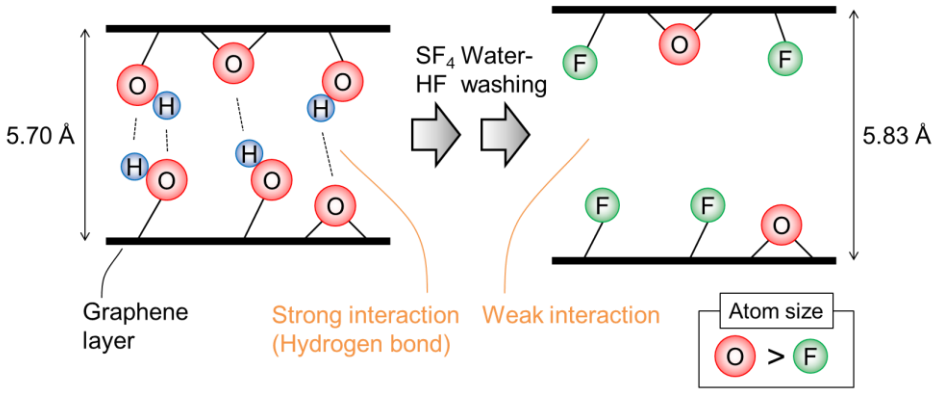


Fig. 1 Schematic drawing of deoxyfluorination of graphite oxide with SF_4.

謝辞：　酸化黒鉛をご提供いただいた兵庫県立大学松尾吉晃先生及び電子顕微鏡観察にご協力いただいた産業技術総合研究所佐藤雄太博士に御礼申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7-S11会場 | S11. 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8（一般講演4）

座長:山田 裕久(奈良工業高等専門学校)

2021年9月9日(木) 09:15 〜 10:30 J会場(S7-S11) (E219)

主催：技術・教育研究懇談会Zoomはこちら

[2J01] 塩素のオキソ酸による球殻状ナノカーボンの表面改質

○前森 果歩[1]、堀井 翔[1]、田畑 柊[1]、佐藤 逸夏[1,2]、古崎 睦[1]、宮越 昭彦[1]、小寺 史浩[1] （1. 旭川工業高等専門学校、2. 豊橋技術科学大学）

09:15 〜 09:30

[2J02] グリセリン酸化を目的としたパラジウムめっき電極の電解活性化

○中村 祥吾[1]、野田 達夫[1] （1. 大阪府立大学工業高等専門学校）

09:30 〜 09:45

[2J03] 干渉色アルミニウム作製における電解時間の影響

○那脇 健太[1]、岩本 京佳[1]、椎木 弘[2]、野田 達夫[1] （1. 大阪府立大学工業高等専門学校、2. 大阪府立大学）

09:45 〜 10:00

[2J04] シラン系樹脂膜への水およびバイオフィルム模擬水溶液の濡れ挙動

堀井 雅也[1]、○平井 信充[1]、佐野 勝彦[1,2]、鈴木 彰[2]、澤田 善秋[2]、幸後 健[1]、小川 亜希子[1]、黒田 大介[1]、兼松 秀行[1] （1. 鈴鹿工業高等専門学校、2. 株式会社ディアンドディ）

10:00 〜 10:15

[2J05] ガラス上バイオフィルムにおける TOC測定のばらつき発生要因の検討

○中根 十愛[1]、平井 信充[1] （1. 鈴鹿工業高等専門学校）

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2J01

塩素のオキソ酸による球殻状ナノカーボンの表面改質

○前森果歩[1]，堀井翔[1]，田畑柊[1]，佐藤逸夏[1,2]，古崎睦[1]，宮越昭彦[1]，小寺史浩[1] (旭川高専[1]，豊橋技大[2])

Chemical surface modification of spherical shell-shaped nanocarbon with oxyacid of chlorine
Kaho Maemori,[1] Sho Horii,[1] Shu Tabata,[1] Itsuka Sato,[1,2] Atsushi Furusaki,[1] Akihiko Miyakoshi,[1] Fumihiro Kodera[1]
(NIT, Asahikawa College,[1] Toyohashi Univ. Tech.[2])

1．目的

フラーレンに代表される球殻状ナノカーボンは，医療，エレクトロニクスなど広い分野で大きな便益をもたらすと期待されている．特に，電極材料としてさまざまな応用が模索されており，表面改質による高機能化，新機能発現に関心が集まっている．我々は，マイクロ波＋分解触媒によるメタン直接分解法を用いて Ni 内包オニオンライクカーボン（Ni@OLC）を合成し，その電極応用に取り組んできた.[1] また，Ni@OLC の表面改質および新機能の発現にも関心を寄せてきた.[2] 近年，身近な酸化剤である塩素のオキソ酸が円筒状ナノカーボンであるカーボンナノチューブに対して強く作用することが報告された.[3] そこで本研究では，塩素のオキソ酸のひとつである次亜塩素酸化合物を選択し，ケミカルエッチングによる球殻状ナノカーボンの表面改質について評価したので報告する．

2．実験

球状ナノカーボンとしてフラーレン C_{60}（99.5%，富士フイルム和光純薬）および合成した Ni@OLC 粉末,[1] 次亜塩素酸化合物として次亜塩素酸ナトリウム五水和物（NaClO，富士フイルム和光純薬）を用いた．溶液の調製には，Milli-Q 水製造装置により精製した超純水（18MΩ・cm）を使用した．表面状態については，ラマン分光光度計 (NRS-5100, JASCO)および ATR-フーリエ変換赤外分光光度計（ATR-FT/IR-6600, JASCO）により解析した．反応液の測定は，分光光度計 (V-750, JASCO 製）および電気化学計測により実施した．電気化学計測は， 電気化学システム（HAG-1512m, Hokuto Denko）および電気化学アナライザー（ALS611B, BAS）を用いて 3 電極式により実施した．

3．結果および考察

フラーレン C_{60} の NaClO 処理を 24 時間実施した．処理前後の C_{60} 粉末を toluene/CH_3CN 溶媒に溶解させサイクリックボルタンメトリーを実施した．測定結果を Fig.1 に示す．Fig.1 から，処理前後のボルタモグラムには，明らかな差が確認された．特に，各々のピーク電位に変化が見られた．NaClO 処理前後の表面状態および処理液について分析機器により解析した．その結果，球状ナノカーボンの表面改質に関する有用な知見を得るに至った．

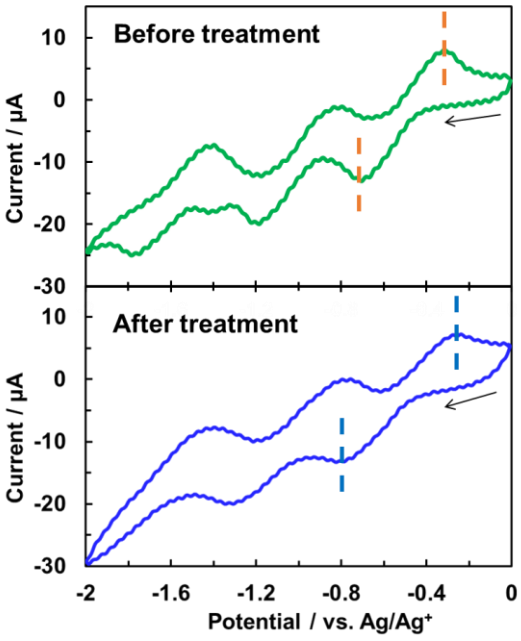


Fig.1 Cyclic voltammogramus of spherical nanocarbon C_{60} aggregate before and after treated with NaClO (aq) in toluene/CH_3CN solution containing Bu_4NBF_4. Treatment time: 24 hours.

(1) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry,* **83**, 339 (2015).
(2) 吉田，宮越，梅田，小寺，電気化学会第 86 回大会要旨, 1M16 (2019).
(3) M. Zhang, Y. Deng, M. Yang, H. Nakajima, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Okazaki, *Scientific Reports*, **9**, 1284 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J02

グリセリン酸化を目的としたパラジウムめっき電極の電解活性化

○中村祥吾[1]，野田達夫[1]（阪府大高専[1]）

Electroactivation of palladium plated electrode for glycerol oxidation
Shogo Nakamura[1] and Tatsuo Noda[1] (Osaka Pref. Univ. College Tech.[1])

1．目的

パラジウムなどの貴金属を電極触媒として使用すると，有機物の酸化電流が得られることはよく知られているが，グリセリンの酸化を行った場合，不完全な酸化生成物の吸着による活性が低下してしまう課題を抱えている．これまでに当研究室では，直接型グリセリン燃料電池の開発を目標に，パラジウムをめっきしたニッケル電極（Pd-Ni 電極）に着目し，下地となるニッケルをグリセリン電解酸化の触媒として作用させる電解処理を施すことで，めっきしたパラジウムの触媒活性が向上する新たな現象を報告してきた．おそらくは，ニッケルを電極触媒としたグリセリン酸化反応により生成した物質が，パラジウム触媒表面に何らかの影響を与えていると予想されるが，その詳細については明らかではない．本研究では，グリセリンと同じ炭素数で一価のアルコールである 1-プロパノールと 2-プロパノールを用い，これらの溶液中で電解処理を行うことによる活性向上の効果の比較を行った．

2．実験

実験の流れを Fig. 1 に示す．ニッケル電極をダイヤモンド研磨剤，およびアルミナ研磨剤で表面が鏡面になるまで磨き，蒸留水中で超音波洗浄を行った後，1.0 mM $PdCl_2$ を含む 0.5 M HCl 溶液中へ，温度 25 °C，撹拌条件下で 8 分間浸漬することによりパラジウムめっきを施した．作製した Pd-Ni 電極は，10 mM グリセリン，1.0 M 1-プロパノール，あるいは 1.0 M 2-プロパノールを含む 1.0 M 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し，温度 25 °C で，–0.6 ～ +0.6 V の電位掃引を 10 周繰り返すことで電解処理を施した．電解処理後の Pd-Ni 電極は，10 mM グリセリンを含む 1.0 M 水酸化ナトリウム水溶液中で，掃引速度 0.02 V s^{-1} としたサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行うことにより，評価を行った．

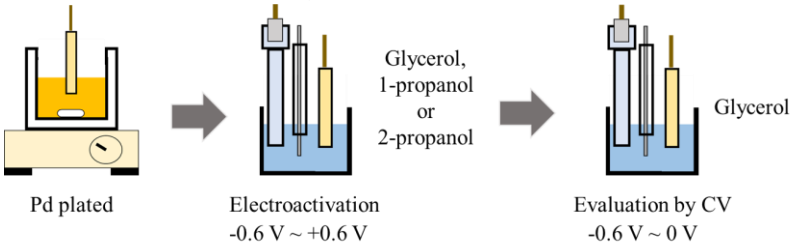


Fig. 1 Illustration of experimental procedure.

3．結果および考察

作製した各種 Pd-Ni 電極について CV 測定を行い，パラジウムを電極触媒として得られるグリセリンの酸化電流を測定した．Fig. 2 に，掃引回数による酸化ピーク電流密度の推移を示す．電解処理をしていない Pd-Ni 電極では，電流密度は 5 mA/cm^{-2} 程度で，掃引を繰り返すことで徐々に値は減少した．一方，電解処理を施した Pd-Ni 電極では，グリセリン＞1-プロパノール＞2-プロパノールの順で電流密度の値が大きく，グリセリン溶液中で電解処理を行った Pd-Ni 電極では 30 mA/cm^{-2} 程度に達し，電解処理をしていないものに比べて 6 倍の値が得られた．さらに，掃引を繰り返すことによる減少は見られなかった．これらの結果から，電解処理時に使用する有機物のヒドロキシ基の存在状態が，パラジウム活性向上に寄与していることが示唆された．

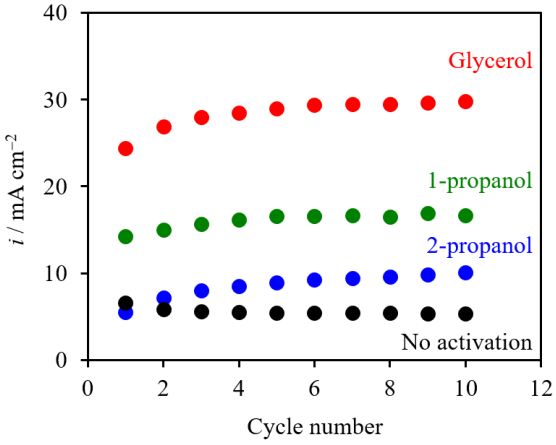


Fig. 2 Glycerol oxidation peak current densities versus different cycle numbers.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J03

干渉色アルミニウム作製における電解時間の影響

○那脇健太[1]，岩本京佳[1]，椎木 弘[2]，野田達夫[1]（阪府大高専[1]，阪府大院工[2]）

Effect of Electrolysis Time on the Fabrication of Interference Color Aluminum

Kenta Nawaki,[1] Kyoka Iwamoto[1], Hiroshi Shiigi[2], Tatsuo Noda[1] (Osaka Pref. Univ. College Tech. [1] Osaka Pref. Univ. [2])

１．目的

アルミニウムは着色処理が可能であるため，意匠性を求められる携帯電話などのモバイル機器やデジタルカメラなどに使用されている．着色方法としては，アルミニウム陽極酸化被膜の孔内へ有機染料を定着させる染色，あるいは金属を電析させる電解着色などが挙げられる．しかし，染色は様々な色彩を有するが耐候性に課題があり，一方の電解着色は耐候性に優れてはいるものの，色の種類が乏しい．また，これらの方法には数段階の処理工程が必要である．

これまでに当研究室では，シュウ酸銅存在下シュウ酸水溶液中でアルミニウムに交流電解を施すことで着色させる電解着色法を報告してきた．数分程度の短時間で着色することができ，電解電圧や時間により色合いを制御することも可能である．また，着色された表面を走査電子顕微鏡で観察すると，数十 nm 程度の粒子が存在していることが確認された．

本研究では電解時間により色が変化することに着目し，着色具合と粒子との関係について検討した．

２．実験

0.5 M シュウ酸水溶液 100 mL に，28% アンモニア水溶液を 3 mL 添加し，さらに飽和量のシュウ酸銅を加えることで電解溶液を得た．アルミニウム板（5 cm × 1.5 cm）2 枚を電解液へ浸漬し，交流電源装置を用いて周波数 260 Hz，実効値 10 V の電圧を 1 分間～10 分間印加した．電解に使用したセルにはウォータージャケットを備え付けており，恒温水循環装置に接続して温度を 25 °C に保った．着色後のアルミニウムはシュウ酸を除去するために，1 M 水酸化ナトリウム水溶液に 3 秒間浸漬し，純水で洗浄した後，ドライヤーで乾かした．

３．結果および考察

電解処理を 5 分間施したアルミニウム表面について，電解直後と水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後の画像を Fig. 1 に示す．水酸化ナトリウム水溶液に浸漬すると，電解直後と比べて，色合いが変化した．また，Fig. 1 で示した水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後のアルミニウム表面を SEM 観察した画像を Fig. 2 に示す．陽極酸化による多孔質の穴が見られ，微細孔の上に多数の粒子が存在している様子を確認できた．水酸化ナトリウム水溶液に浸漬すると，アルミニウムは溶けてしまうと考えられるが，SEM 画像を見る限り，アルマイト層は残っている．したがって，銅の粒子の何らかの変化により，色合いが変化したのではないかと考えられるが，詳細は明らかではない．また，電解時間によりアルミニウムの表面が紫色，黄色，赤色，青色，緑色と色が変化していく様子が確認できた．その詳細については，当日の発表で報告する予定である．

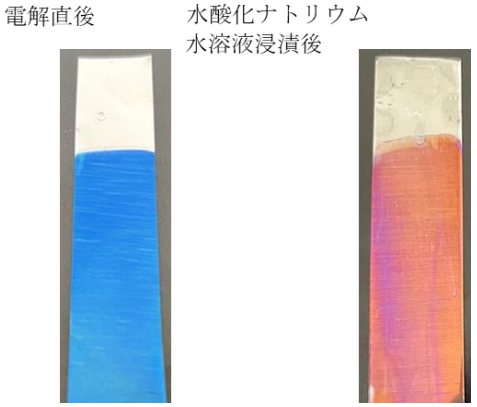


Fig. 1 Optical photographs of colored Aluminum.

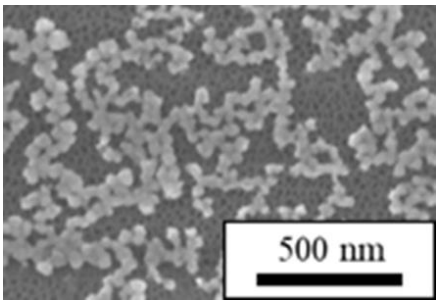


Fig. 2 SEM image of colored Aluminum after immersion in sodium hydroxide.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J04

シラン系樹脂膜への水およびバイオフィルム模擬水溶液の濡れ挙動

堀井雅也[1]，○平井信充[1]，佐野勝彦[1,2]，鈴木彰[2]，澤田善秋[2]，幸後健[1]，小川亜希子[1]，黒田大介[1]，
兼松 秀行[1] (鈴鹿高専[1]，ディ・アンド・ディ[2])

Wetting Behavior of Water and Simulating Biofilm Aqueous Solution on Silane Resin Film
Masaya Horii[1], Nobumitsu Hirai[1], Katsuhiko Sano[1,2], Akira Suzuki[2], Yoshiaki Sawada[2], Takeshi Kougo[1], Akiko Ogawa[1],
Daisuke Kuroda[1], Hideyuki Kanematsu[1] (NIT, Suzuka College[1], D&D Co.[2])

１．目的

現在，屋外にある世界中の岩や木材で造られている世界遺産や国宝などの文化財や日本の歴史ある木造の建築物等には，長い年月により風化が進み微細孔ができ，そこに雨水等が浸透することで劣化や崩壊が進んでいるという問題がある．このような問題を解決するためには，微細孔を塞いで雨水等の浸透を防ぎ，岩や木材が持つ色彩に影響を与えないため透明な被膜剤が必要である．このような問題を解決する候補の１つとして，シラン系樹脂膜が挙げられる．シラン系樹脂膜は，透明で耐久性にも優れており，ガス等も透過しにくいという特徴を有した大変優秀な被膜剤であるが，さらにバイオフィルム等の汚れが付着しにくいことも求められている．汚れ等が付着しにくいシラン系樹脂膜の実現のためにはシラン系樹脂膜の表面の性状についての知見を深める必要がある．そこで本研究では，様々な組成のシラン系樹脂膜の濡れ性評価を行った．具体的には純水の様々な組成のシラン系樹脂膜への接触角と滑落角測定の結果について報告する．

２．実験

使用した装置は，接触角測定，滑落角測定ともに DMo-501（協和界面科学製）である．接触角および滑落角測定時の液滴の体積はそれぞれ 2 ml および 30 ml である．滑落角測定では，ステージを 0°から 90°まで 1 秒間に 5°ずつ傾けた．使用したシラン系樹脂膜は，メチル官能基とフェニル官能基を含むアルコキシシランオリゴマー（オリゴマーA, MW360，ディ・アンド・ディ製）と，n-2-アミノメチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（オリゴマーB, KBM-603, MW222，信越化学工業製）の 2 つのオリゴマーを混合して調製したものである．

３．結果および考察

Fig. 1 は，様々な組成のシラン系樹脂膜を塗布したガラス基板上の純水の滑落角を，オリゴマーA の重量比の関数として示したものである．エラーバーは標準偏差を示している．なお，オリゴマーA の重量比が 70%の場合，ステージを 90°傾けても液滴が滑落しなかった．図より，オリゴマーA の重量比が大きくなると，純水の滑落角が大きくなることがわかる．これは，オリゴマーA が，疎水性のフェニル官能基を含んでいるためと考えられる．Fig. 2 は，様々な組成のシラン系樹脂膜を塗布したガラス基板上の純水の接触角を，オリゴマーA の重量比の関数として示したものである．エラーバーは標準偏差を示している．図より，若干のばらつきは見られるものの，接触角はおおむね，オリゴマーA の重量比が大きくなるほど大きくなることがわかる．以上より，純水の滑落角が大きいほど純水の接触角も大きくなるという傾向がみられることがわかった．その他の結果については当日発表する．

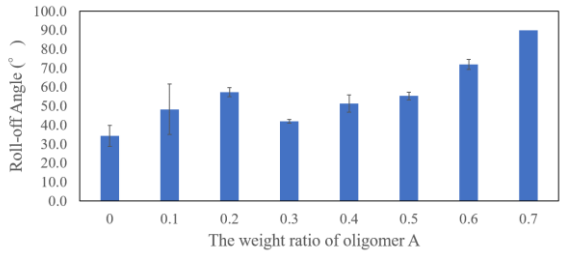


Fig. 1 Roll-off angle of 30 ml of pure water on silane resin films as a function of the weight ratio of oligomer A.

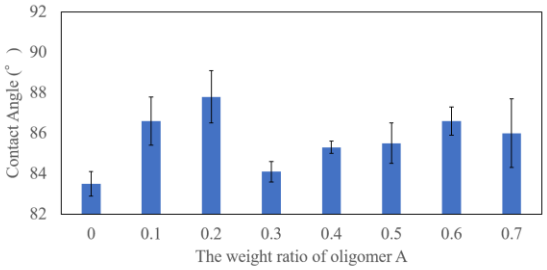


Fig. 2 Contact angle of 2 ml of pure water on silane resin films as a function of the weight ratio of oligomer A.

(1) H. Kanematsu, R. Nakagawa, K. Sano, D. M. Barry, A. Ogawa, N. Hirai, T. Kogo, D. Kuroda, N. Wada, S.-H. Lee, and Y. Mizunoe, *Medical Devices and Sensors* **2(3-4)**, e10043 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J05

ガラス上バイオフィルムにおける TOC 測定のばらつき発生要因の検討

○中根十愛[1]，平井信充[1]，（鈴鹿工業高等専門学校[1]）

Examination of factors that cause variations in TOC measurement in biofilms on glass

Toa Nakane[1] and Nobumitsu Hirai[1] (National Institute of Technology, Suzuka College[1])

１．目的

鉄鋼スラグは鉄鋼製造プロセスにおける副生物で、現在ほぼ全量がリサイクルされている。なかでも転炉系スラグは鉄やリンなどの様々な必須元素を多く有しているという優れた特徴があるが、現在主流のリサイクル方法ではその特徴をいかしきれておらず、また建築廃材など競合する他のリサイクル材が存在するため、リサイクル用途の拡大が求められているのが現状である。製鋼スラグの特徴を活かしたリサイクルの一例として、沿岸域における藻場創生への応用が期待されている[1]。これはスラグを海に浸漬させた際にスラグから植物プランクトンが好む鉄イオン等が溶け出し、海藻の生育が促進されるためとされている[2]。

一方、水と固体が接する界面にはバイオフィルムが形成されることが一般的に知られており、環境中に存在する浮遊細菌と有機物が材料表面へ吸着することでバイオフィルムが形成されるため、海に浸漬させたスラグ上にもバイオフィルム生成が起こり、それが海藻の種の付着や成長に影響を与えることが予想される。種の付着や海藻の成長にバイオフィルムがどのような影響を与えているかを調査するためには、バイオフィルムの定量が必要であるが、現状、スラグ上へのバイオフィルムの定量法は確立されていない。以上を背景として、本発表では鉄鋼スラグ上のバイオフィルムに適用可能な定量法の確立を目的とした。対象とする具体的な定量法として TOC(全有機炭素)測定法に着目した。なお、TOC 測定法と並行して、ATP ふき取り検査(A3)法や従来法であるクリスタルバイオレット染色法等でも定量を行い、TOC 測定のバイオフィルム定量法としての妥当性を検討している。

２．実験

前準備として海洋菌(*aliivibrio fischeri*, JCM18803, RIKEN)のコロニーから釣菌し、液体培地中で 22℃、2 日間培養を行った。得られた培養液を 2 倍または 8 倍、16 倍希釈し、各液に約 25mm×25mm に切り出したスライドガラスを浸漬し、22℃、2 日間バイオフィルムをスライドガラス上に成長させた。2 日後、試料を培地から出して純水で軽く洗浄し、純水ないし超純水が一定量入ったビーカーに試料を入れ、超音波ホモジナイザー (Ultrasonic Generator US-600T, 株式会社日本精機製作所)でスライドガラス表面のバイオフィルムを純水ないし超純水中に剥離・懸濁させ、TOC 測定による分析を行った。超音波ホモジナイザーを使用する前にはエタノールで滅菌し、そのエタノールを取り除くため純水で 10 分から 40 分間洗浄した。また、同様の手順で成長させたバイオフィルムについて、A3 法による発光量、CV 染色法による吸光度で評価を行い、定量法としての比較検討を行った。

３．結果および考察

まず、最初に実験方法の検討を行った。当初、バイオフィルムを純水 30 ml 中に剥離・懸濁させていたが、バイオフィルムが完全には剥離・懸濁されないとともに、純水に含まれる TOC も計測されていた。そこで、より純度の高い超純水 70 ml 中への剥離・懸濁に変更した。さらに、滅菌のために使用したエタノールを取り除くためにエタノール滅菌後の超音波ホモジナイザーの洗浄時間を 10 分から 40 分に延長した。以上の変更を行った TOC 測定の結果について、A3 法での結果との相関性を検討した結果を Fig.1 に示す。図より 2 点を結んだ線は原点付近を通る直線となり、十分な相関性が見られていることがわかる。なお、A3 法、CV 染色法での結果及びそれらの相関性の詳細については当日発表する。

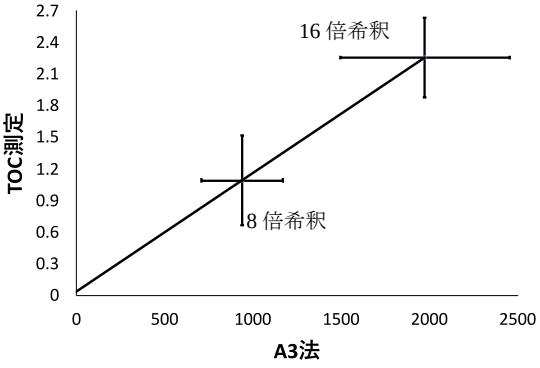


Fig1. A3 法 vs. TOC 測定法での結果の相関性

(1)鐵鋼スラグ協会　http://www.slg.jp/slag/process.html
(2)加藤敏明，小杉知佳，木曽英滋，鳥井孝一: 新日鉄住金技報，399, (2014), 79.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7-S11会場 | S11. 明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション9（一般講演5）

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

2021年9月9日(木) 10:45 ～ 11:45 J会場(S7-S11) (E219)

主催：技術・教育研究懇談会Zoomはこちら

[2J06] アルカリ溶液中での Mo添加 Zr酸化物系薄膜の酸素発生反応

○野坂 敦史[1]、石原 顕光[2]、松澤 幸一[3] （1. 横浜国立大学大学院理工学府、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院、3. 横浜国立大学大学院工学研究院）

10:45 ～ 11:00

[2J07] 脱炭酸尿素法における Mg-Al LDHの合成とイオン伝導度評価

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

11:00 ～ 11:15

[2J08] 疎水性イオン液体を修飾した Pt/C触媒上での酸素還元反応の解析

○安藤 うた[1]、姚 宇[1]、山﨑 脩平[2]、舟迫 佑典[2]、綱島 克彦[2]、片倉 勝己[1]、山田 裕久[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）

11:15 ～ 11:30

[2J09] ホスホニウムイオン液体を電解質とした高電位正極の充放電挙動の解析

○栗原 悠花[1]、竹内 一輝[1]、下浦 大和[2]、山﨑 脩平[2]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[2]、山田 裕久[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2J06

アルカリ溶液中での Mo 添加 Zr 酸化物系薄膜の酸素発生反応

○野坂敦史[1]，石原顕光[2]，松澤幸一[3]（横浜国大院理工[1]，横浜国大 IAS[2]，横浜国大院工[3]）

Oxygen Evolution Reaction of Mo added Zr Oxide-Based Thin Film in Alkaline Solution.
Atsushi Nozaka[1], Akimitsu Ishihara[2], and Koichi Matsuzawa[3]
(Grad. Sch. Eng. Sci. Yokohama Natl Univ.[1], IAS Yokohama Natl Univ.[2], Grad. Sch. Eng. Yokohama Natl Univ.[3])

１．目的

Power-to-Gas(PtG)とは再生可能エネルギー由来の電力で水電解して水素を生産する技術で、その実証がアルカリ水電化(AWE)で行われている。現行の AWE で過電圧の大部分を占めるアノード電極では Ni 系材料が使用され、定格電源で高活性・高耐久であるが、電力変動に対する耐久性が低いことが報告されている[1]。この PtG での高耐久化を目指し、アルカリへの耐食性に優れるジルコニウム酸化物系材料(ZrO_x)に注目した。先行研究で OER 活性を有すること[2]、異元素の添加によってその活性が向上すること[3]を確認した。そこで本研究では、Mo 添加 ZrO_x の OER の高活性化の検討を行った。

２．実験

Ti ロッドを基板とし、ターゲットに Zr 金属板を用い、その上にスパッタ率を考慮した上で添加率を 10at%となるように添加率を制御した Mo 金属板を載せ、スパッタ法で Mo 添加 Zr 酸化物系薄膜を成膜した。成膜時間を 20 分、出力は 150 W、チャンバー内圧は 1.0×10^{-3} Pa 未満とし、アルゴン分圧及び酸素分圧を pAr=0.23 Pa 及び pO_2= 0.10 Pa、基板加熱温度は$\theta = 350$℃とした。

電気化学測定は 30±1℃、窒素雰囲気下の 7 M KOH 中で、対極にグラッシーカーボン(GC)板、参照極に可逆水素電極(RHE)を用いた三電極式セルを使用した。Cyclic Voltammetry(CV)を 0.05~1.2 V の電位範囲で行った後、Slow Scan Voltammetry(SSV)を 1.2~2.0 V で行い OER 活性評価をした。その後、電気化学インピーダンス分光法(EIS)で被膜抵抗と電荷移動抵抗の測定及び Mott-Schottky plot を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に添加率 10at%の Mo 添加 Zr 酸化物系薄膜(Mo-ZrO_x)の分極曲線の結果を示す。比較として($\theta = 300$℃, $pO_2 = 0.15$ Paにおける)無添加 ZrO_x の結果を併記した。また、縦軸は幾何面積基準の電流密度(i_{geo})とした。これまでに基板加熱温度が同じ場合、Mo 添加では Mo の有する特性により電気二重層容量が増大することでi_{geo}が増大することが分かった[3-4]。今回の電極も電気二重層容量の増大がi_{geo}の増大をもらたらしたと考えられる。

Fig. 2 に Mo-ZrO_x の Mott-Schottky plot を示す。比較として Fig. 1 と同条件の無添加 ZrO_x の結果を併記した。どちらの試料も正の傾きであり、Mo 添加/無添加に関わらず、ZrO_x 薄膜は n 型半導体であることが分かった。また、Mo-ZrO_x の方が ZrO_x のみと比較して傾きが緩やかになった。このことから、Mo-ZrO_x の方が ZrO_x と比較して電子伝導性も向上したことが示唆された。以上より、Mo-ZrO_x のi_{geo}が ZrO_x と比較して増大した理由として、Mo 添加による電気二重層容量増大と電子伝導性向上の 2 つの効果によるものと考えられる。

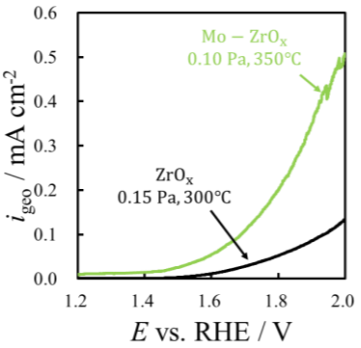


Fig. 1 Polarization curves of Mo-ZrO_x and ZrO_x.

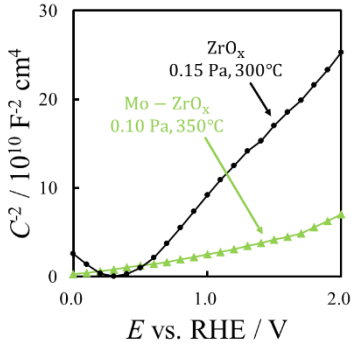


Fig. 2 Mott-Schottky plots of Mo-ZrO_x and ZrO_x.

謝辞：本研究は池谷科学技術振興財団の助成を受けて実施した。

文献

(1) H. Ichikawa et al, *ECS Trans.*, **58**(33), 9 (2014).
(2) K. Matsuzawa et al, *Master. Sci. Eng. B*, **267**, 115112 (2021).
(3) 野坂敦史 他, *第２８回燃料電池シンポジウム講演予稿集*, P7, p. 174 (2021).
(4) Y. Takasu et al, *Electrochemistry*, **67**, 1187 (1999).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J07

脱炭酸尿素法における Mg-Al LDH の合成とイオン伝導度評価

○宇賀正紘[1]，山田裕久[1]，前田和樹[2],片倉勝己[1]（奈良工業高等専門学校[1]，共栄社化学株式会社[2]）

Synthesis and ionic conductivity on Mg-Al LDH by decarboxylation urea method
Masahiro Uga,[1] Hirohisa Yamada,[1] Kazuki Maeda,[2] 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 $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_{x} (OH)_2] [A^{n-}_{n-x} \cdot yH2O]$ で示される不定比化合物である。LDH は高い OH^-伝導性を示す[1]ことからアルカリ型燃料電池 (AFC)や金属空気二次電池の電解質材料として期待されている。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[2]が、安価で広い電位窓が期待される二価金属種として魅力的な Mg^{2+}系の合成が困難であった。そこで本研究では、脱炭酸-尿素法の合成条件について検討し、前駆体アニオン種をインターカラントした Mg - Al 系 LDH の合成を試みた。また、得られた試料についてイオン伝導度を評価した。

２．実験

Mg - Al 系 LDH は脱炭酸-尿素法を用いて合成した。[2] $Mg(NO_3)_2$、$Al(NO_3)_3$、および Urea を $[Al^{3+}] = 0.15$ mol/L、$[Mg^{2+} : Al^{3+} : Urea] = x : 1 : y$ (x = 2 ~ 100, y = 9 ~ 50) となるように水溶液を調製した。この溶液を油浴で、還流下、80 ºC、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 ºC で 24 時間乾燥させた。各種前駆体アニオンをインターカラントした試料については、目的のアニオン種が含まれている二価金属塩を用いて、同様の工程で合成した。合成した試料の結晶構造について XRD を用いて同定した。また、試料のイオン伝導度は交流インピーダンス法を用いて評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に各前駆体アニオン種をカウンターアニオンとした二価金属塩を用いて合成した試料の X 線回折パターンを示す。全ての試料にて、LDH 特有の(003)面と(006)面に帰属する回折ピークが得られた。また、アニオン種の違いにより c 軸方向の倍角ピークにシフトがみられた。面間隔から基本層である水酸化物シートの厚みを除した値は各前駆体アニオンの大きさとよく一致していることから、前駆体に含まれるアニオンが選択的に層間にインターカラントされていることがわかる。 Fig. 2 に 80 ºC, 80 %RH での各 LDH のイオン伝導度を示す。NO_3^- 型において 14.9 mS cm^{-1} と最も高いイオン伝導性を示した。各 LDH の SEM 画像を Fig. 3 に示す。析出形態に大きな差は見られなかったため、Mg - Al LDH の粒子径におけるイオン伝導度への影響は小さいと考えられる。発表では、各 LDH の熱的挙動とイオン伝導性の関係について報告する。

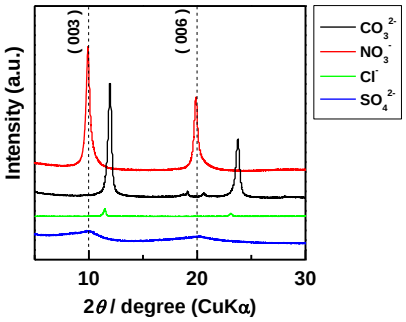


Fig. 1 XRD patterns of the decarboxylation method precipitated Mg-Al LDHs.

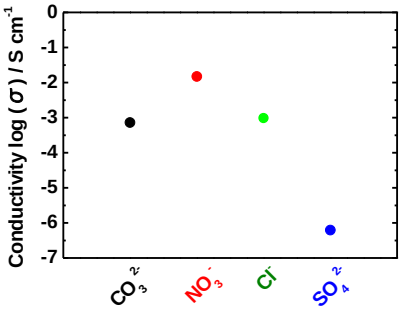


Fig. 2 Ion conductivities on the decarboxylation method precipitated Mg-Al LDHs at 80ºC under 80%RH.

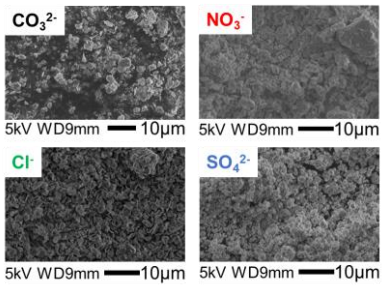


Fig. 3 SEM images of the decarboxylation method precipitated Mg-Al LDHs.

(1) S. Miyata, *Clay Miner*., 1983, 31, 305.
(2) Y. Taniguchi, 新規層状複水酸化物合成法によるアニオン伝導体の合成とカチオン種および層間アニオン種の影響. Poster presented at: 第 3 回関西電気化学研究会; December 1, 2018; Kobe

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J08

疎水性イオン液体を修飾した Pt/C 触媒上での酸素還元反応の解析

○安藤うた[1], 姚宇[1], 山﨑脩平[2], 舟浴祐典[2], 綱島克彦[2], 片倉勝己[1], 山田裕久[1]（[1]奈良高専, [2]和歌山高専）

Mass and surface activities of oxygen reduction reaction on hydrophobic ionic liquids modified Pt/C catalysts
Uta Ando[1], Yu Yao[1], Shuhei Yamasaki[2], Yusuke Hunasako[2], Katsuhiko Tsunashima[2], Katsumi Katakura[1], and Hirohisa Yamada[1] ([1]NIT, Nara College, [2]NIT, Wakayama College)

1．目的

固体高分子型燃料電池(PEFC)用カソード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な金属であるため、質量当たりの酸素還元活性を向上させる必要がある。近年、イオン液体を Pt 触媒に修飾することで、Pt 表面上の H_2O を由来とする OH 被毒を低減し、質量活性が向上することが報告されている[1)]。そこで本研究では、3 次元的な構造をデザインしやすい 4 級イオン液体の中でもアンモニウム系よりも耐酸化性が高いホスホニウムイオン系イオン液体を用いて Pt/C 触媒に修飾した Pt/C-SCILL(Solid Catalysts with Ionic Liquid Layer)触媒[2)]の酸素還元活性について検討した。

2．実験

Pt/C 触媒を塗布した Glassy Carbon(GC)電極の酸素還元反応(ORR)は回転ディスク電極法(Rotating Disk Electrode：RDE)法を用いて解析した[3)]。作用極として、キャスト法により Pt/C(ElectroChem 社製, Vulcan XC-72R®)触媒を電極上に塗布し、さらにイオン液体として $P_{444(12)}$-TFSA をキャストして電極を作製した。イオン液体の厚みは BET 法から求めたカーボン表面積に算出したものを用いた。対極には Pt 線、参照極には可逆水素電極(RHE)、電解液には 0.1 M $HClO_4$ を用いた。走査電位範囲を 0.05-1.2 V、掃引速度を 50 mV s^{-1} として Ar 雰囲気下で Cyclic Voltammetry(CV)を行った。酸素還元反応の質量活性(MA)および表面積比活性(SA)は酸素雰囲気下で電位を 0.05-1.0 V の範囲で貴な方向に 10 mV s^{-1} で電位を走査して対流ボルタンメトリー(LSV)を実施し、Koutecky-Levich 式より算出した。

3．結果および考察

修飾する IL の厚みを変化させたときの CV および LSV 測定結果を Fig. 1 に示す。いずれの電極でも Pt 特有の CV 波形がみられた。一方、IL のキャスト量が増加するとともに Pt に由来する電流値は減少し、ORR の拡散限界電流はみられるものの、その到達電位が卑な電位となった。CV 測定より電気化学表面積(ECSA)を求め、未被覆時に対する維持率を算出した結果を Fig. 2 に、0.9 V における MA および SA を算出した結果を Fig. 3 にそれぞれ示す。IL 層が厚くなるにつれて、0.27 nm 以上の厚みで ECSA が減少していくことがわかる。また、SA は IL の厚みが 0.081-0.14 nm まで 1.4 倍向上し、さらに厚みを増加させても大きな低下はみられなかった。一方、MA は IL の厚みが 0.081-0.14 nm までで 1.2-1.3 倍に増加したが、さらにイオン液体の含浸量が増加すると低下した。これは ECSA の減少に起因するものと考えられる。

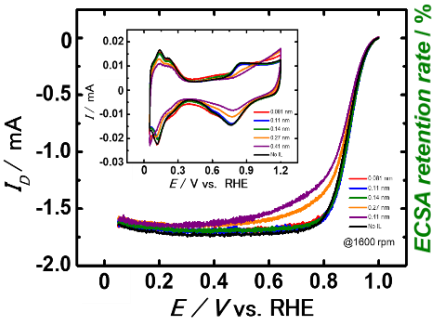


Fig. 1 LSVs for ORR and (inset) corresponding CVs using different ionic liquids thickness.

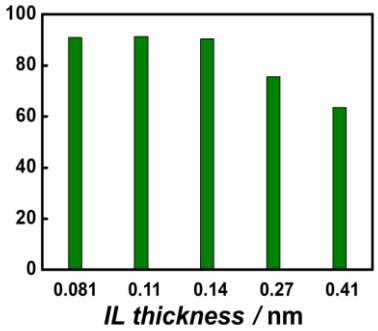


Fig. 2 Comparison of ECSA retention rate using different ionic liquids thickness.

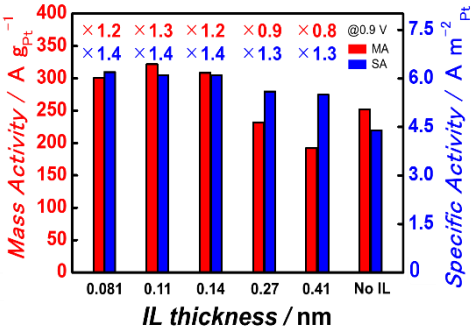


Fig. 3 Comparison of mass activity and specific activity using different ionic liquids thickness.

[Reference]
1) Gui-Rong Zhang, *et al.*, *ACS Catal.*, **8**, 8244-8254 (2018).
2) Gui-Rong Zhang and Bastian J. M. Etzold, *Adv. Funct. Mater.*, doi: 10.1002 (2021).
3) M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga and A. Tasaka, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7 (12)**, A474-A476 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J09

ホスホニウムイオン液体を電解質とした高電位正極の充放電挙動の解析

○栗原悠花[1]，竹内一輝[1]，下浦大和[2]，山﨑脩平[2]，片倉勝己[1]，綱島克彦[2]，山田裕久[1]（奈良高専[1]，和歌山高専[2]）

High Voltage Operation in low viscosity phosphonium ionic liquid electrolytes with $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ Positive Electrode.

Haruka Kurihara,[1] Kazuki Takeuchi,[1] Yamato Shimoura,[2] Shuhei Yamasaki,[2] Katsumi Katakura,[1] Katsuhiko Tsunashima,[2] and Hirohisa Yamada[1] (National Institute of Technology, Nara College,[1] National Institute of Technology, Wakayama College[2])

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 フリー高電位正極の研究が行われている。[1,2] LIB には電解質としてカーボネート系有機溶媒が一般的に用いられている。しかしながら、外部雰囲気の温度上昇や過充電による電極の短絡などによって熱逸走状態となった場合に電解液が着火する危険性がある。我々の研究グループでは難燃性や難揮発性、広い電位窓、高いイオン伝導性などの優れた性質を持つ低粘性四級ホスホニウムイオン液体[3]に着目し、これまでに Li-$LiCoO_2$ 正極系において P111(1O1)-FSA 系電解質が比較的優れたサイクルおよびレート特性を示すことを見出している。そこで、本研究では、P111(1O1)-FSA 系電解質を用いて、高容量・高出力化が期待できる高電位リチウム・ニッケル・マンガン酸化物を正極として、その充放電挙動について解析した。

２．実験

イオン液体 (P111(1O1)-FSA) を真空雰囲気下で 120 °C、24 時間、脱水処理した。脱水したイオン液体にリチウム塩 (LiFSA) 濃度が 1 mol dm^{-3} となるように添加し、電解質溶液を調製した。充放電試験には二極式電気化学セルを用いた。正極に $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ (NMC)あるいは $LiCoO_2$ (LCO)、負極にリチウム金属をそれぞれ用いた。なお、カットオフ電圧は Li / LCO cell では 4.2 V、Li / NMC cell では 4.6 V、4.8 V、5.0 V とし、充放電速度を 1/20 C (0.075 mA cm^{-2}) とした。測定は 30 °C で行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に P111(1O1)-FSA 系電解質における Li / NMC cell および Li / LCO cell の充放電曲線を示す。Li / NMC cell において、3.0 – 4.6 V で定常曲線が得られたことから、LCO 正極同様、NMC 正極の高電位領域でも安定に充放電が可能であることが分かった。

Fig. 2 および Fig. 3 に Li / NMC cell のサイクル中の放電容量とクーロン効率をそれぞれ示した。1 サイクル目において、カットオフ電圧を 5.0 V とした際に最も大きな放電容量を示した。一方、2 サイクル目以降に 4.8 V 以上でサイクル数の増加とともに放電容量の低下がみられた。また、クーロン効率はカットオフ電圧を 4.6 V とした際に最大となり、約 98 %を示した。

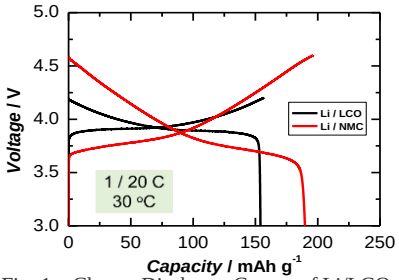


Fig. 1 Charge-Discharge Curves of Li/LCO cell and Li/NMC cell operated in voltages above 3.0 V at a rate of 0.15 mA. Electrode area was 2.0 cm^2. The electrolytes were 1M LiFSA P111(1O1)-FSA.

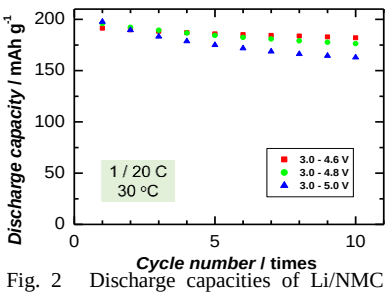


Fig. 2 Discharge capacities of Li/NMC cell operated in voltages above 3.0 V at a rate of 0.15 mA. Electrode area was 2.0 cm^2. The electrolytes were 1 M LiFSA P111(1O1)-FSA.

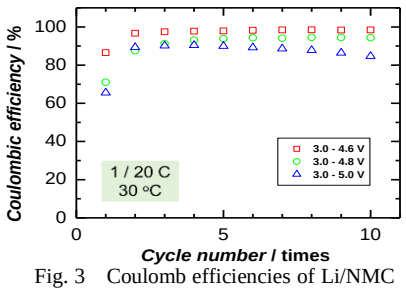


Fig. 3 Coulomb efficiencies of Li/NMC cell operated in voltages above 3.0 V at a rate of 0.15 mA. Electrode area was 2.0 cm^2. The electrolytes were 1 M LiFSA P111(1O1)-FSA.

(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

S7-S11会場 | S11. 明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション10（一般講演6）

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)

2021年9月9日(木) 13:30 〜 14:00 J会場(S7-S11) (E219)

主催：技術・教育研究懇談会Zoomはこちら

[2J10] 化学あるいは環境化学関連の教育的催事に対する感染症の影響と主催者・受講者側の最近の動向

○田村 健治[1]（1. 東京都公立大学法人　東京都立産業技術高等専門学校）

13:30 〜　13:45

[2J11] 新型コロナ流行に対応した教材の開発と高専の座学・実験実習において感染を防ぐ工夫(2)

○城石 英伸[1]（1. 東京工業高等専門学校）

13:45 〜　14:00

©公益社団法人 電気化学会

2J10

化学あるいは環境化学関連の教育的催事に対する感染症の影響と主催者側・受講者側の最近の動向

○田村健治[1]（都公大法・産技高専品川[1]）

Impact of Infectious Diseases on Educational Events in Related Courses for Chemistry and/or Environmental Chemistry and Recent Trends on the Organizers and Participants

Kenji Tamura[1] (Tokyo Metro. Coll. Ind. Tech.[1])

１．はじめに

高等教育機関では、在籍する学生に対して学習指導を中心とした教育・指導に加えて、地域連携を念頭に置いた社会貢献が強く求められている。各高等教育機関における様々な教育的催事は、その多くが入学生獲得のための学校広報活動の一環として実施されてきた。これらが起源となり技術的支援などにも拡張した様々な地域連携事業あるいは社会貢献事業が展開されている。導入教育・社会教育領域関連として学校見学会・一日体験入学・出張授業など、さらに生涯教育領域関連として公開講座などがこれら事業の教育的催事に該当する。実務教育領域関連として技術相談・講習会などがこれらの事業の技術的支援に該当する。

筆者はこれまで城南地区を中心とする東京都・川崎市・横浜市などを中心に幅広い年齢層の受講者を対象とする様々な教育的催事を継続的に実践してきた。さらに、企業や技術者あるいは教員などを対象とする技術的支援についても同様に継続している[(1),(2)]。本報では、高等教育機関が実施する教育的催事あるいは技術的支援を中心とする地域連携事業・社会貢献事業に対する新型コロナウイルス感染症の地球規模での罹患者増大（感染爆発）に伴う影響について、首都圏における一事例について報告する。

２．教育的催事に関する地球規模での感染爆発前後の比較

各高等教育機関（実施者）において、地域住民、近接地域における初等・中等教育機関、企業、自治体、学協会など（依頼者あるいは主催者）からの社会貢献に関する要求はこれまで増加傾向を維持したまま数年間推移してきた。しかしながら、2019 年 12 月以降各国で新型コロナウイルス感染症の罹患者が発生し、続いて国内においても 2020 年 1 月時点で感染者が確認されると、これまでの日常生活が維持できない事態に適合すべく、この時期以降、当該関連事業を取り巻く状況は一変した。

教育的催事あるいは技術的支援などの地域連携事業あるいは社会貢献事業における実施件数などについて 2019 年度以前と 2020 年度以降の比較を行った。また、事業実施者側の見地より各催事などについて、依頼者（主催者）・受講者（受益者）それぞれの動向に関する傾向の分析結果について概説する。

３．おわりに

産学あるいは産学公連携を基盤とする地域連携事業・社会貢献事業は、その多くが企画・運営・実施だけで無く、経費についても実施者側の負担として依頼者（主催者）側から要請される場合が大勢を占めていたため、感染症拡大抑制を事由に事業の縮小（中止・延期・講座件数削減・定員削減など）に関する判断は非常に迅速に遂行され、ほぼ打切状態とも言うべき壊滅的な事態に陥った。

一方、受講者（受益者）にとって、当該事業における教育的催事などは、感染拡大以前、従来の日常生活における数多くのレクリエーション的な選択肢の一つとして認識されるか否かのボーダーライン上の存在にしか過ぎない対象であったが、感染拡大に伴い、あらゆる活動が制約を受ける新しい生活様式を強いられた現在の日常生活において、数少ない参加の可能性を有する催事として注目を集めており、依頼者（主催者）による講座件数あるいは定員の削減傾向と相反して、削減された受講受入可能定員に対して、従前の数倍程度の応募者が集中し、講座当たりの受講希望倍率は格段の増加傾向を示し、結果的に感染拡大以前の応募者数を遥かに上回る状況となっている。現在の感染拡大状況を鑑みて、あらゆる集人的催事に抑制がかけられており、実施者、依頼者（主催者）ともに受講者（受益者）の大いなる要求に応えかねる事態となっている。

参考文献等
(1) K. Tamura, *86th Spring Meeting Electrochem. Soc. Jpn.,* 1M08, Kyoto (2019).
(2) K. Tamura, *Chemical Communication Award 2018 Jury Special Award* (Japan Union of Chemical Science and Technology)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J11

新型コロナ流行に対応した教材の開発と 高専の座学・実験実習において感染を防ぐ工夫(2)

◯城石 英伸
（東京工業高等専門学校）

Development of teaching materials under COVID-19 epidemic and measures to prevent infection in classroom lectures and experimental training at technical colleges (2)

Hidenobu Shiroishi (National Inst. of Tech., Tokyo College)

１．目的

現在，全世界的に新型コロナウィルスが猛威を振るっている．ウィルスは徐々に変異を繰り返し，より感染力の強い変異株への置き換わりを続けている．前回の発表では，科学的知見を駆使して，感染症に対してより安全なクラス・実験室の構築を本校 3 年生の「創造実験」という PBL のテーマとして取り組んだ結果について報告を行った．

本校は，文部科学省大学間連携共同教育推進事業 KOSEN 発「イノベーティブジャパンプロジェクト」採択校として，社会実装教育を実践してきた．その経験を生かし，全学科必修科目として「社会実装プロジェクト I(1 単位)，II(2 単位)」(4 年次)，「社会実装プロジェクト III(2 単位)」(5 年次)という科目を新たに設置した．このうち，社会実装プロジェクト I は，座学形式であり，企業の製品開発の事例研究や，特許取得および特許裁判の事例研究ならびにグループワークから構成されている．社会実装プロジェクト II および III では，3～4 名程度のグループで企業や地域社会または本校の課題の解決に取り組む．単位認定は実際に取り組んだ時間と内容を記録した「取り組み記録」と最終発表，報告書からなる．最終発表は従来ポスター形式であったが，感染対策のため，3 分間の動画を作成し，Microsoft Stream で共有する形に変更された．

本発表では，本校物質工学科学生(青木，坂本，山下，幸本，木下)が，社会実装プロジェクト II(4 年後期)および III(5 年前期)において，新型コロナウィルス対策として取り組んだ内容について紹介するとともに，座学において，新たに開発した新型コロナウィルスを題材とした教材について報告する．

２．社会実装プロジェクト題材としての新型コロナ対策

社会実装プロジェクト II においては，1 年生の共通教育科目「ものづくり基礎工学　物質工学分野」において家庭でも安全に実施できる実験・実習教材の開発を行った．彼らは，グリセリンソープに着目し，教材化を行った．グリセリンソープは一切危険な試薬を使わず実験することができる．また，ラズベリーパイを用いたセンサー教材についてもチャレンジしていたが，彼らにとっては難易度が高く，実現には至らなかった．

社会実装プロジェクト III においては，新型コロナウィルス対策として，1) 安価な材料を用いた空気の流れの可視化装置の作製，2) 光触媒によるメタノール分解速度の VOC 測定による評価，3) ヨウ素デンプン試験紙によるオゾン発生装置からのオゾンの発生確認について検討を行った．1)については，スモークマシン(3,599 円)と車載用レーザーライト(750 円×2)，スモークマシン用オイル(2,550 円)という安価な機器や材料で作製でき，空気の流れを可視化できるため，学校だけでなく，職場や家庭においても空気がよどんでいる箇所を簡便に可視化することができるという点で有用であると考えられる．2)については，昨年度創造実験のグループが作成した評価システムを使用して，光触媒の評価を行い，UV-C ライトだけの時と比べて，光触媒(SHARP, MX-AZ03JK)存在下において VOC の分解速度が速くなることが確認できた．教員側としては，UV-C ライトの強度と排出ガスの清浄性の関係まで明らかにし，新型コロナウィルスの不活化に必要な条件の算出まで所望していたが，今年度は達成できなかった．3) オゾン発生装置(中国製 2 機種，日本製 1 機種)からオゾン発生について，ヨウ素デンプン紙を用いて検出が可能であることが明らかになった．教員側は，濃度推定まで所望したが，今後の課題となった．

学生の実力や取り組み時間から考えると，彼らなりに頑張ったといえる(動画発表では 4 年物質工学科学生による投票で 1 位となった)が，研究開発の経験が浅い学生が，課題を乗り越え実りのある成果を出すのは難しいという問題や，成果を出すには設定された取り組み時間が短いという問題がある．

３．新型コロナウィルスを題材とした教材

専攻科 1 年次における工業分析化学において，統計処理言語 R および Python の学習を行っている．微分方程式の数値解法を学習する際に，換気速度と CO_2 濃度についての教材を開発し実施した．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7-S11会場 | S11. 明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション11（一般講演7）

座長:野田 達夫(大阪府立大学工業高等専門学校)

2021年9月9日(木) 14:00 〜 15:00 J会場(S7-S11) (E219)

主催：技術・教育研究懇談会Zoomはこちら

[2J12] ホスホニウムイオン液体を電解質としたリチウム二次電池負極特性評価

〇竹内 一輝[1]、栗原 悠花[1]、下浦 大和[2]、山﨑 脩平[2]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[2]、山田 裕久[1] （1. 奈良工業高等専門学校 、2. 和歌山工業高等専門学校）

14:00 〜 14:15

[2J13] ホスホニウムイオン液体の物理化学的性質における極性基の影響および量子化学計算による考察

〇山﨑 脩平[1]、舟浴 佑典[1]、山田 裕久[2]、綱島 克彦[1] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校）

14:15 〜 14:30

[2J14] 不飽和型ホスホニウムカチオンをゲストとする準包接水和物の相平衡挙動と結晶構造の解析

〇東 さくら[1]、綱島 克彦 [1]、嶋田 仁[2]、菅原 武[2]、谷 篤史[3] （1. 和歌山工業高等専門学校 、2. 大阪大学、3. 神戸大学）

14:30 〜 14:45

©公益社団法人 電気化学会

2J12

ホスホニウムイオン液体を電解質としたリチウム二次電池負極特性評価

○竹内一輝[1]，栗原悠花[1]，下浦大和[2]，山崎脩平[2]，片倉勝己[1]，綱島克彦[2]，山田裕久[1]（奈良工業高等専門学校[1]，和歌山工業高等専門学校[2]）

Charge-discharge characteristics on graphite negative electrode in phosphonium ionic liquids.
Kazuki Takeuchi[1], Haruka Kurihara[1], Yamato Shimoura[2], Shuhei Yamasaki[2], Katsumi Katakura[1], Katsuhiko Tsunashima[2], and Hirohisa Yamada[1] (National Institute of Technology, Nara College[1], National Institute of Technology, Wakayama College[2])

1．目的

リチウムイオン電池は高エネルギー・長寿命などの長所を数多く有している。しかしながら、現在電解質に用いられているカーボネート系有機溶媒は揮発性および可燃性が高く、ショートや環境温度が高温になるなどで発火する危険性があるため、大型電池への実用化には改善の余地がある。そこで我々は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イオン液体(Ionic Liquids : ILs)に着目した。ホスホニウムイオン液体は同構造を持つアンモニウムイオン液体と比べて優れたイオン伝導度を持つことが多く[1)]、これまでに特に P111(1O1)系イオン液体で優れた正極のレート特性を報告している。そこで本研究では、ホスホニウムイオン液体を電解質として黒鉛負極に対する充放電特性を評価した。

2．実験

負極には直径 φ = 15.9 mm に打ち抜いた天然黒鉛、正極には直径 φ = 16.0 mm に打ち抜いたリチウムをそれぞれ使用した。セパレータとしてガラスフィルター(Whatman GLASS MICROFIBRE FILTERS、 f = 21 mm、GE Healthcare)を使用した。イオン液体[カチオン：P^+XXXY (アルキル鎖 X = 1, 2、Y = 5, 1O1)、アニオン：$TFSA^-$および FSA^-]を真空中で 120 ºC、24 時間加熱脱水後、Li 塩(LiTFSA、LiFSA)の濃度 1 mol dm^{-3} となるように調製した。Cyclic Voltammetry は掃引速度 5 mV min^{-1} で行った。測定は OCV から還元方向へ掃引を開始し、電位範囲は 0 - 1.5 V までとした。環境温度 30 ºC で行い、測定前に 1 時間 OCV で静置した。充放電測定は CC 充電で測定を行った。CC 充電は電流値を 0.0795 mA cm^{-2}（1/20 C-rate）とし、セル電圧が 0 V となったところで終了した。

3．結果および考察

Fig. 1 に Li/graphite セルにおける CV の結果を示す。P2225-FSA, P222(1O1)-FSA の両方のイオン液体で 2 サイクル目以降の CV カーブが安定した。また、P222(1O1)-FSA では P2225-FSA に対してより多くの Li の吸蔵放出に伴う反応電流を確認した。 Fig. 2 に 20 サイクル目における充放電カーブを、 Fig. 3 に各サイクルにおける放電容量及びクーロン効率をまとめる。Fig. 2 及び Fig. 3 よりカチオンの側鎖をペンチル基からメトキシメチル基にすることで、放電容量、クーロン効率が向上し、カーボネート系電解液に匹敵する結果を得た。カチオン構造の違いによるイオン液体の粘度差に起因する Li^+ 拡散性が向上した影響であると考えられる。

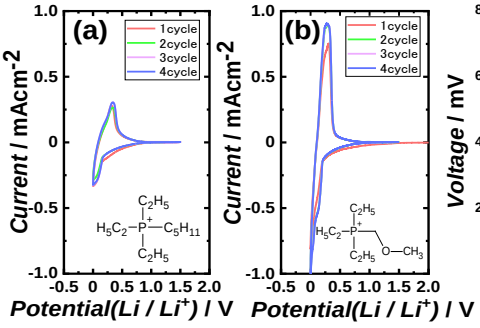


Fig. 1 Effect of cation structures on cyclic voltammetry using Li/graphite cells. (a) LiFSA/P2225-FSA, (b) LiFSA/P222(1O1)-FSA

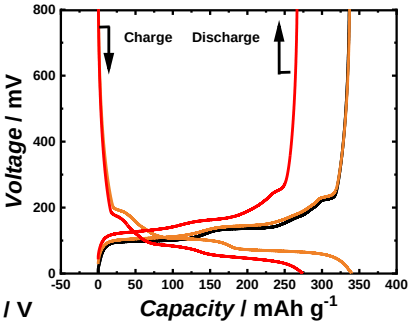


Fig. 2 The charge-discharge curves of Li/graphite cells with 1M LiFSA in the various Ionic Liquids at 1/20 C rate.
(― $LiPF_6$-EC/DMC(3:7vol%),
― LiFSA/P222(1O1)-FSA,
― LiFSA/P2225-FSA)

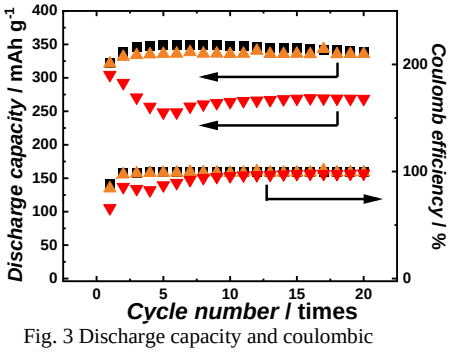


Fig. 3 Discharge capacity and coulombic efficiency of Li/graphite cells with 1M LiFSA in the various Ionic Liquids at 1/20 C rate.
(― $LiPF_6$-EC/DMC(3:7vol%),
― LiFSA/P222(1O1)-FSA,
― LiFSA/P2225-FSA)

4．参考文献

(1) K.Tsunasima, et al., *Electrochem. Commun.*, **13**, 178- 181, (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J13

ホスホニウムイオン液体の物理化学的性質における極性基の影響および量子化学計算による考察

○山﨑脩平[1]，舟浴佑典[1]，山田裕久[2]，綱島克彦[1]
（和歌山工業高等専門学校[1]，奈良工業高等専門学校[2]）

Experimental and theoretical investigation of the physicochemical properties in phosphonium ionic liquids with polar substituents

Shuhei Yamasaki[1], Yusuke Funasako[1], Hirohisa Yamada[2], and Katsuhiko Tsunashima[1]
(National Institute of Technology, Wakayama College[1], National Institute of Technology, Nara College[2])

1. 目的

汎用のイオン液体のカチオンは側鎖が単純なアルキル基からなるものが多い．一方で，ヒドロキシ基を有する生体物質でもあるコリンからなるイオン液体[1]や配位子にシアノ基を導入したメタロセン型カチオンのからなるイオン液体[2]も報告されている．ヒドロキシ基やシアノ基はアルキル基よりも極性が高く，分子間相互作用における静電相互作用が占める割合の大きいイオン液体において，物性に及ぼす極性の影響は大きいと考えられる．本発表ではホスホニウムカチオンの側鎖にヒドロキシ基およびシアノ基を導入したイオン液体の物理化学的特性ならびに量子化学計算の結果を報告する．

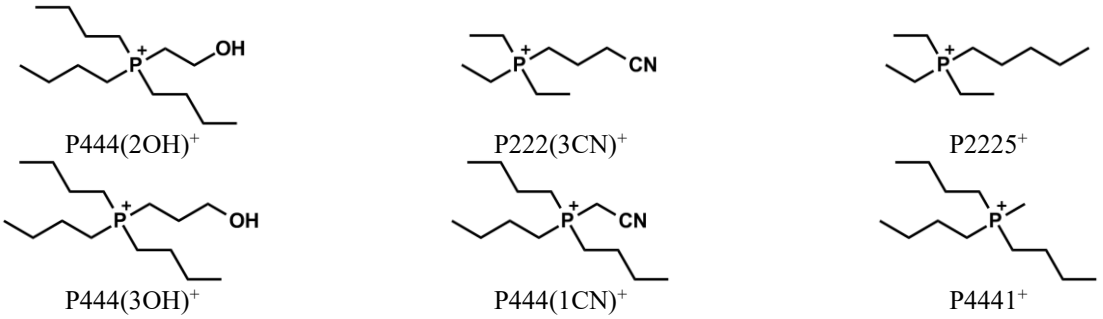


Fig. 1 Structural formulae of phosphonium cations containing cyano group or hydroxy group and alkylphosphonium cations.

2. 実験

各ホスホニウムのハロゲン化物はトリアルキルホスフィンおよび側鎖のハロゲン化物を用いたトルエン中での四級化反応により得た．また，各イオン液体はLiTFSAまたはNaFSAを用いた水とクロロホルムの2相系での複分解反応により得た．各種測定前にはイオン液体を真空下で加熱乾燥した．特性解析として，融点，熱分解温度（10%減少温度），密度，粘度，伝導率，LSVによる電位窓を測定した．

量子化学計算はGaussian 16にて実施した．モデルはMP2/6-311G(d,p)//HF/6-311G(d,p)を適用した．

3. 結果および考察

Fig. 2にP222(3CN)-FSAおよびP2225-FSAのLSVを示す. P222(3CN)-FSAの方が粘性が高くイオン伝導性が低いため，電流密度の立ち上がりで電位窓を判断するのは少し難しい. ただ, カチオンに極性基であるシアノ基を導入したにも関わらず，還元安定性が大きく下がらないことが示唆された．当日はこの還元安定性を量子化学計算とも照らし合わせ考察する．

(1) B. L. Gadilohar and G. S. Shankarling, *J. Mol. Liq.*, **227**, 234 (2017).
(2) Y. Funasako, S. Mori, and T. Mochida, *Chem. Commun.*, **52**, 6277 (2016).

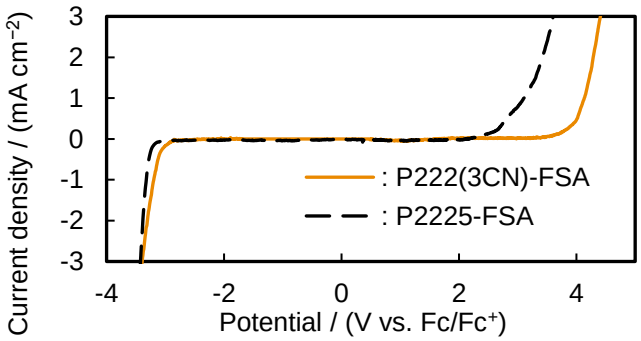


Fig. 2 Linear sweep voltammograms for cyanoalkyl and alkyl phosphonium ionic liquids at a glassy carbon electrode with a 5 mV s^{-1}.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J14

不飽和型ホスホニウムカチオンをゲストとする準包接水和物の相平衡挙動と結晶構造の解析

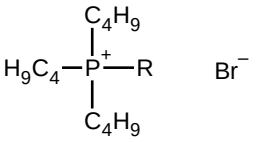
○東さくら[1]，綱島克彦[1]，嶋田　仁[2]，菅原　武[2]，谷　篤史[3]（和歌山高専[1]，大阪大[2]，神戸大[3]）

Phase Equilibrium Behavior and Crystal Structure of Semiclathrate Hydrates Containing Unsaturated Phosphonium Cations as Guest Substances.

Sakura Azuma,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Jin Shimada,[2] Takeshi Sugahara[2], and Atsushi Tani[3]
(NIT Wakayama College,[1] Osaka Univ.,[2] Kobe Univ.[3])

1．目的

準包接水和物(SCH)とは，水素結合により構成される水分子ネットワークのケージにカチオンが包接されている包接化合物である．Tetra-*n*-butylphosphonium (TBP) 塩は典型的な SCH のゲスト物質として知られており，対アニオン種はケージの水素結合ネットワークに参加する [1]．SCH は，その融解エンタルピーが 160～200 J・g^{-1} と比較的大きく，固相-液相平衡温度が 273 - 300 K 程度にあることから蓄冷媒体としての利用が検討されている [2]．これまで我々は，炭素－炭素二重結合を有する非対称な四級ホスホニウム塩が SCH を形成することを報告してきた [3]. 本研究では，新規不飽和結合導入型四級ホスホニウム臭化物(Fig.1)をゲストとする SCH を調製し，その相平衡挙動および結晶構造を調査した結果を報告する．



R	Abbreviation
$CH_2CH_2CH_3$	P4443-Br
$CH_2CH_2CH_2CH_3$	P4444-Br
$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	P4445-Br
$CH_2CH=CH_2$	P444(All)-Br
$CH_2CH_2CH=CH_2$	P444(1All)-Br
$CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$	P444(2All)-Br

Fig. 1 Chemical structures of phosphonium bromides employed in this work.

2．実験

四級ホスホニウム臭化物は，トリブチルホスフィンと対応するハロゲン化アルキルとの求核反応により合成した．合成確認は1H-, 13C-, および31P-NMRにより行った．得られた四級ホスホニウム臭化物を真空乾燥後，水溶液濃度 *W* [w/w %] が，10, 15, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 47, 50 となるようにそれぞれ秤量して水溶液を調製した．十分に攪拌後，冷凍庫内で十分に冷却してSCHを生成させた．得られたSCHを恒温槽にて一昼夜保持した後，268 Kから0.1 K/stepの速度で昇温した(1 step : 5時間以上) ．平衡温度を，SCHが完全に溶解した温度として観測した．結晶構造は，粉末X線構造解析 (PXRD)により0.1 MPaおよび150 K条件下で解析した．

3．結果および考察

四級ホスホニウム臭化物をゲストとするSCHの相平衡図をFig. 2に示す．飽和型の P4444-Br をゲスト物質とする SCH の最高相平衡温度が約 282K であるのに対し，不飽和型の P444(1All)-Br をゲストとする SCH の最高相平衡温度は約 277K となった．さらに，P444(1All)-Br をゲストとする SCH の結晶構造は，PXRD の結晶パターンより P4444-Br と同様 orthorhombic 構造であることも明らかとなった．これは炭素-炭素二重結合により，置換基を含むアルキル鎖が短くなったことでカチオンのケージ内占有率が低下し、安定性が低下したためであると考えられる．

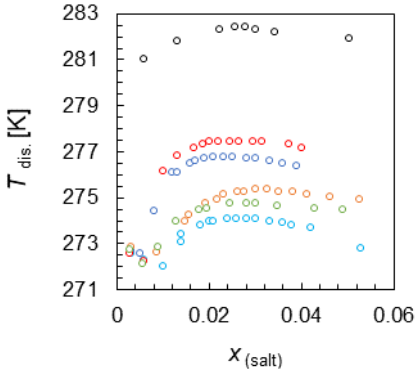


Fig. 1 Equilibrium temperature (*T*) – composition (*x*) diagrams in the P444R-Br. R = 3 in light blue[3], and R = 5 in blue[3], R = 4 in black[4], R = All in orange[3], R = 1All in red, R = 2All in green.

(1) M. Oshima, et al, *J. Chem. Thermodynamics*, **90**, 277 (2015).
(2) H. Oyama, et al, *Fluid Phase Equilibria.*, **234**, 131 (2005).
(3) J. Shimada, et al, *Chem. Sci. Eng.*, **236**, 116514 (2021).
(4) T. Suginaka, et al, *Fluid Phase Equilibria.*, **317**, 25 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S 10. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション1（一般講演1）

座長:本林 健太(名古屋工業大学)

2021年9月8日(水) 09:00 〜 10:00 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[1K01] 原子間力顕微鏡を用いたリチウム空気電池のカソード反応のその場観察

○古木名 俊希[1]、楊 智敏[1]、葛 愛民[1]、井上 賢一[1]、叶 深[1,2] （1. 東北大院理、2. 京大ESICB）

09:00 〜 09:15

[1K02] Interfacial Study on the Reaction Sites for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Aprotic Electrolyte Solutions

○徐 呈暘[1,2]、彭 寶緒[1]、神成 幸辉[1]、葛 愛民[1]、井上 賢一[1]、張 校剛[2]、叶 深[1] （1. 東北大學、2. 南京航空航天大學）

09:15 〜 09:30

[1K03] Interfacial Lithium ion Transfer Reactions in the Composite Electrodes of Black Phosphorus and Graphite

○鞠 宇航[1]、Nasara Ralph [1]、近藤 靖幸[1]、横山 悠子[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] （1. Graduate School of Engineering, Kyoto University）

09:30 〜 09:45

[1K04] In Situ Electrochemical and Spectroscopic Investigations on the Formation of Solid-Electrolyte Interphase on Graphene Surface

○王 少華[1,2,3]、葛 愛民[1]、井上 賢一[1]、王 立民[2,3]、叶 深 [1] （1. 東北大学、2. 中国科学院春用化学研究所、3. 中国科学技術大学）

09:45 〜 10:00

©公益社団法人 電気化学会

1K01
原子間力顕微鏡を用いたリチウム空気電池のカソード反応のその場観察

○古木名俊希[1]，楊智敏[1]，葛愛民[1]，井上賢一[1]，叶深[1,2]（東北大院理[1]，京大触媒・電池元素戦略[2]）

In situ Observation of Cathode Reactions of Lithium-Oxygen Batteries by Atomic Force Microscopy

Toshiki Kogina[1], Zhimin Yang[1], Aimin Ge[1], Ken-ichi Inoue[1] and Shen Ye[1,2] (Tohoku Univ.,[1] Kyoto Univ. ESICB[2])

１．目的

リチウム空気電池は理論エネルギー密度が大きく，次世代の二次電池として注目されている[1]．しかし実用化に向けては多くの問題を抱えており，充放電のサイクル性が低いことや放電容量が小さいことなどが挙げられる．これらの問題を解決するために，カソード極での酸素還元と酸素発生の反応機構を詳しく解明する必要がある．本研究では原子間力顕微鏡(AFM)を用いて，放電と充電の過程におけるカソード極表面形状の変化をその場観察することで，生成物の生成および分解の反応機構をナノレベルで解明することを目指す．

２．実験

実験は三電極系のセルを用い，作用極には化学的蒸着法(CVD 法)により作製した単層グラフェンをマイカ基板上にトランスファーしたものを，対極と参照極にはともに金属リチウムを使用した．電解液には 0.1 M の Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI)の tetraethyleneglycol dimethylether (TEGDME)溶液を酸素で飽和させて用いた．本研究では一定の電流値で放電および充電を行い，AFM を用いてカソード極の表面形状の変化を観察した．さらに酸素還元メディエーターである 1,8-dinitroanthraquinone (1,8-DNAQ)[2] を 5 mM の濃度で添加した場合の変化の観察も行い，メディエーター添加の有無による挙動の違いについて考察した．

３．結果および考察

図 1 は 22 μA/cm^2 の電流密度で放電を行った際の電池電圧と放電容量の関係を示すものである．1.7 V の放電終止電圧において，0.1 M LiTFSI/TEGDME 溶液の場合(図 1, 緑)，1.6 μAh/cm^2 の放電容量であったのに対し，1,8-DNAQ を含む場合(図 1, 赤)は 16 μAh/cm^2 と約 10 倍の放電容量が得られた．図 2 は放電前後のグラフェン電極表面を AFM で観察した結果(4×4 μm^2 四方)を示している．放電前はグラフェン表面の非常に平坦な基底面上に筋状のエッジ部分が観測された(図 2a)．放電により，メディエーターを含まない溶液では平坦な基底面上での微小な粒子の成長およびエッジ部分の隆起が観測された(図 2b)．これらは酸素還元反応による電極表面での過酸化リチウム(Li_2O_2)の生成によるものだと推測される．一方で 1,8-DNAQ を含む場合，電極表面に生成物が多量に堆積し，粒子サイズの増大も観測された(図 2c)．その膜厚は約 33 nm と見積もられた．1,8-DNAQ は電気化学的に還元されたのち溶液中の酸素分子と反応し，電極表面上ではなく溶液中で Li_2O_2 を効率的に生成することで放電容量の増大が起こったと考えられる．

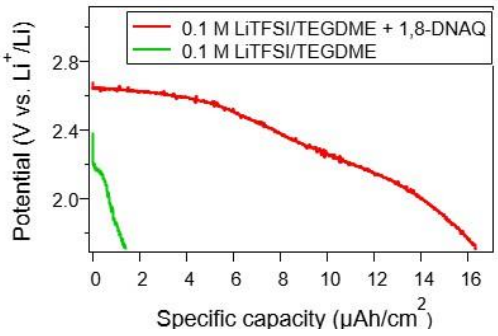


図 1　1,8-DNAQ の有無と放電容量

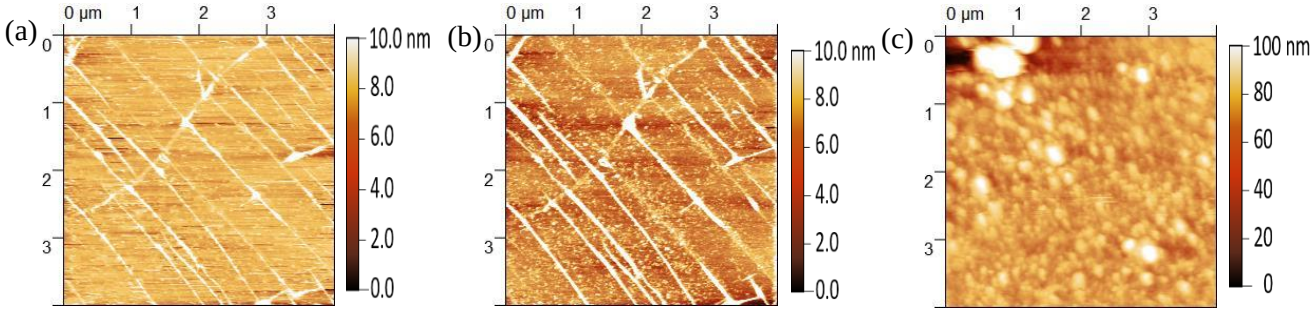


図 2：その場 AFM による電極表面の形状図
(a) 放電前　(b) 放電後[1,8-DNAQ なし]　(c) 放電後[1,8-DNAQ あり]

(1) WJ Kwak, Rosy, D Sharon, C. Xia, H. Kim, L. R. Johnson, P. G. Bruce, L. F. Nazar, YK. Sun, A. A. Frimer, M. Noked, S. A. Freunberger, and D. Aurbach, *Chem. Rev*. **120**, 14, 6626-6683 (2020)
(2) XB. Han and S. Ye, *ACS Catal.*,**10**, 17, 9790-9803 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Interfacial Study on the Reaction Sites for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Aprotic Electrolyte Solutions

Chengyang Xu,[1,2] Baoxu Peng,[1] Koki Kannari[1], Aimin Ge[1], Ken-ichi Inoue[1], Xiaogang Zhang[2], Shen Ye[1]*

[1)] *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan*
[2)] *Jiangsu Key Laboratory of Electrochemical Energy Storage Technologies, College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, 210016, China*
ye.shen@tohoku.ac.jp

New energy storage systems have been extensively investigated due to the increasing demand for high energy density in various fields. Lithium oxygen (Li-O_2) batteries with the reversible oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER), own the highest theoretical energy density of 3500 Wh/kg and have received intensive attention[1]. Recently, many research works focus on the growth and decomposition mechanism of the discharge product Li_2O_2 in Li-O_2 batteries since researchers must figure out the principle to promote its electrochemical performance further[2]. Among several in-situ electrochemical techniques for the interface mechanism study, surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is a highly sensitive vibrational spectroscopy technique for detecting the variation of species close to the surface of a noble metal in the sub-nanometer region during the electrochemical reactions[3]. The SERS technique is beneficial to the electrochemical interface investigation in Li-O_2 batteries, which can accurately show the charge transfer reaction of oxygen during the discharge (i.e., ORR) process and show us essential information about the reaction machanism[4].

In this work, we carried out SERS experiments for ORR in $LiNO_3$/DMSO electrolytes on a SERS-active gold electrode substrate to detect the surface concentration of Li_2O_2. As illustrated in Fig. 1a, the higher current intensity will lead to a higher overvoltage for the discharge platform for the same discharge capacity. Figure 1b shows the in situ SERS spectra at the end of the discharge process (Fig. 1a), the SERS peak intensity at 790 cm^{-1} can be related to the amount of product Li_2O_2 on the electrode surface. The larger the discharge current density, the higher the SERS peak intensity for the surface Li_2O_2 species, even the total amounts of Li_2O_2 are the same. Therefore, the present SERS results are believed to reflect the charge transfer process at the electrochemical interface between the electrode and Li_2O_2 product layer.

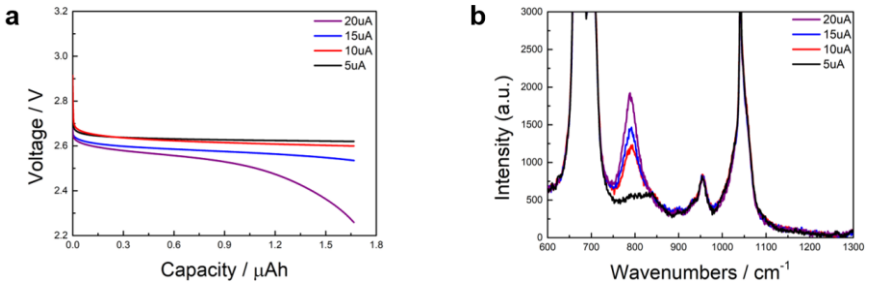


Figure 1. (a) The discharge curves of Li-O_2 batteries for different current densities in 1M $LiNO_3$/DMSO solution at the same capacity of 1.67 μAh: (b) The in situ SERS spectra obtained at the end of the discharge ORR processes with different current densities.

References

[1] J. Lu, L. Li, and K. Amine* et al. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 5611-40.
[2] M. Augustina*, P. E. Vullumb, and F. Vullum-Brueret et al. *J. Power Sources*, **2019**, 414, 130-140.
[3] S. S. Masango, R. A. Hackler, and R. P. Van Duyne* et al. *Nano Lett.*, **2016**, 16, 4251-4259.
[4] X. B. Han, K. Kannari, S. Ye*. *Curr. Opin. Electrochem.*, **2019**, 17, 174-183.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Interfacial Lithium-ion Transfer Reactions in the Composite Electrodes of Black Phosphorus and Graphite

Yuhang Ju, Ralph Nicolai Nasara, Yasuyuki Kondo, Yuko Yokoyama, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki and Takeshi Abe
Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510, Japan

1. Introduction

As with great development of electric vehicles, there are large demands for high capacity and long life secondary batteries to satisfy the requirements for better performance of electric vehicles. Graphite has been commercialized as a negative electrode material during last three decades. In addition, graphite has many excellent properties such as good thermal stability and small volume change.[1] However, its low specific capacity of 372 mAh g^{-1} stimulates researchers to find new negative electrode materials with higher capacities.

Black phosphorus is expected as a new type of the negative electrode material in lithium-ion battery with a large theoretical capacity of 2596 mAh g^{-1} and a practical capacity near 2000 mAh g^{-1}. The volume expansion of phosphorus negative electrodes during charge-discharge process is gentler than silicon negative electrodes. In addition, the optimization of electrode architecture has been tried to acquire stable cycle performance of phosphorus electrodes by many researchers. However, there are still many issues needed to be resolved like capacity decay after prolonged cycles, slow kinetics of black phosphorus electrode reactions and so on. Aiming to give some hints for solving problems mentioned above, fundamental electrochemical properties of black phosphorus - graphite composite negative electrodes were investigated in this study.

2. Experimental

Black phosphorus powder was adopted as raw material. Black phosphorus was ball-milled with graphitized cup-stack carbon nanotube (CSCNT) (black phosphorus:CSCNT = 6:4 by wt.) for 12 h under Ar atmosphere. Using ball milling, the size of black phosphorus particles decreased so as to increase electric conductivity of electrodes and alleviate the volume change effect.[2] After ball milling, black phosphorus and CSCNT composite powders were used as active materials.

Black phosphorus/ CSCNT composite powder (88 wt %), single wall carbon nanotube (SWCNT) (2 wt %) and polyvinylidene difluoride (PVdF) (10 wt %) together with *N*-methylpyrrolidone were blended under Ar atmosphere over 24 h to make homogeneous slurry. After that, the slurry was coated on copper foil as a current collector and dried in a glass tube oven under vacuum condition overnight. Furthermore, some other graphitized carbon also has been adopted as carbon source to detect the influence of C-P bond density on the kinetic performance.

Cyclic voltammetry was performed using three-electrode cells with a scan rate of 0.1 mV/s. To construct three-electrode cells, 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/Ethylene carbonate (EC)+Diethyl carbonate (DEC) (1:1 by vol.) solution was used as an electrolyte. Both reference and counter electrodes were lithium foils. Charge-discharge measurements were conducted using coin type cells between 3.0 V and 0.001 V to investigate cycle performance. To construct coin cells, 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/EC+DEC (1:1 by vol.) solution and lithium foil were used as the electrolyte and the counter electrode, respectively. Current densities were set at 76 mA g^{-1} for black phosphorus/conductive carbon composite electrode.

3. Results and Discussion

In cyclic voltammograms, typical reduction and oxidation peaks of black phosphorus can be found at around 1 and 0.5 V vs. Li/Li^+. Large peak separation of redox peaks can be observed, indicating slow electrode kinetics of black phosphorus. However pretty well reversible performance indicated that both lithiation and de-lithiation processes are quite reversible. These results indicated that the irreversible decay due to volume expansion of black phosphorus seemed to be minimized by ball milling, and the electrode was stable enough to engage kinetic investigation. Based on the potential dependence of the Nyquist plots, the interfacial resistances clearly decreased along with potential change from 2.0 to 0.2 V. Further kinetic performance like temperature dependence would be further discussed in the meeting.

References

1) Liu, H., Zou, Y., Tao, L., Ma, Z., Liu, D., Zhou, P. and Wang, S. *Small* 2017, 13, 1700758.
2) Park, C. M. and Sohn, H. J. *Adv. Mater.* 2007, 19, 2465–2468.

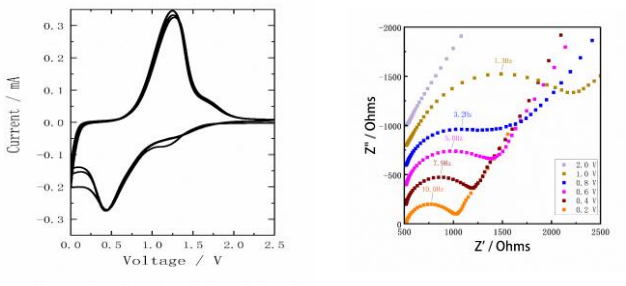


Fig. a) and b). CVs and Nyquist plots at various potentials of BP – CSCNT composite electrodes.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

In Situ Electrochemical and Spectroscopic Investigations on the Formation of Solid-Electrolyte Interphase on Graphene Surface

Shaohua Wang,[1,2] Aimin Ge,[1] Ken-ichi Inoue,[1] Limin Wang,[2] and Shen Ye[1*]
[1)] *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan*
[2)] *State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS, Changchun, 130022 China*
ye.shen@tohoku.ac.jp

Sodium ion battery is one of the most promising alternative battery systems for lithium ion battery because sodium is more abundant in the Earth's crust than lithium (Na:20% *vs* Li:20 ppm)[1]. The solid-electrolyte interphase (SEI) formed on the anode surface plays a critical role in the performance of sodium ion battery. To promote the performance of the sodium ion battery, such as the initial Coulombic efficiency, it is essential to understand the formation mechanism and interfacial properties of the SEI film. Here we report a combinational electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and sum-frequency generation spectroscopy (SFG) study on the growth mechanism and interfacial structures of SEI films formed on the graphene electrode. The use of a well-defined single-layer graphene electrode allows us to perform in situ SFG measurement during the SEI formation process with the internal reflection geometry.

We have chosen 1M $NaPF_6$ in dimethoxyethane (DME) as a model electrolyte system. Based on the EIS results, we found that the impedance of the SEI film initial appear around 1.2 V, which corresponds well to the cyclic voltammetry result. As the polarization potential decreases, the resistance of SEI gradually increases, which confirms the growth of SEI film on the graphene surface. Furthermore, our SFG measurement reveals striking structural changes of electrode-electrolyte interface after a SEI film deposits on the graphene surface. These findings may provide insights into the formation mechanism and interfacial properties of the SEI film in sodium ion battery. A detailed analysis of the EIS and SFG results will be discussed in the presentation.

[1] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 11636-11682.
[2] H. Moon, R. Tatara, T. Mandai, K. Ueno, K. Yoshida, N. Tachikawa, T. Yasuda, K. Dokko, M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 20246-20256.
[3] L. Zhou, Z. Cao, W. Wahyudi, J. Zhang, J.-Y. Hwang, Y. Cheng, L. Wang, L. Cavallo, T. Anthopoulos, Y.-K. Sun, H. N. Alshareef, J. Ming, *ACS Energy Letters* **2020**, *5*, 766-776.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション2（一般講演2）

座長:井上 賢一(東北大学)

2021年9月8日(水) 10:00 ～ 10:30 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[1K05] アルカリ水溶液における酸素電極反応に与える電極微細構造の影響

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

10:00 ～ 10:15

[1K06] 原子層堆積法による界面層の形成が水系リチウム二次電池用 $LiNiO_2$電極の電気化学特性に及ぼす影響

○李 昌熹[1]、横山 悠子[1]、近藤 靖幸[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] （1. 京大院工）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1K05

アルカリ水溶液における酸素電極反応に与える電極微細構造の影響

○中原康太，池澤篤憲，荒井創（東京工業大学）

The effect of electrode microstructure on the oxygen electrode reactions in alkaline electrolyte solutions

Kota Nakahara, Atsunori Ikezawa, and Hajime Arai (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

アルカリ水溶液における酸素電極を用いた金属空気二次電池は、高安全性、高エネルギー密度などの利点を持つことから注目を集めている。しかし、充放電反応である酸素還元反応及び酸素発生反応の過電圧が高いことが課題である。酸素電極の過電圧の高さは、電極触媒活性が低いことによる活性化過電圧と、電解液における酸素輸送が遅いことによる濃度過電圧の双方に起因している。これらの過電圧を低減するために、高い比表面積と迅速な酸素輸送を可能とする多孔質ガス拡散電極が実用電極として用いられている。多孔質ガス拡散電極はナノメートルオーダーの一次孔とマイクロメートルオーダーの二次孔を有しているため、実用電極における酸素電極反応を理解するためには、これらの細孔が酸素電極反応に与える影響を知ることが必要である。本研究では、均一な細孔径を有するモデル電極触媒の作製を行い、同電極を用いて酸素還元反応を解析した。電極触媒には酸素還元反応速度論が比較的確立している白金を用いた。細孔径としては、ガス拡散電極の一次孔に相当するメソ孔（約 2 nm）を選定した。

２．実験

モデル電極は、界面活性剤で形成された液晶相における電解析出法により作製した。[1] 作用極に Au ディスク、対極に Pt 線、参照極に KCl 飽和 Ag/AgCl 、固体電解質に H_2O:ヘキサクロロ白金(IV)酸 （H_2PtCl_6）:オクタエチレングリコールモノドデシルエーテル（$CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_8OH$） = 29:29:42 wt%を混錬して得られるゲルを用いた三極式セルを用いて、–0.055 V、6.37 C cm^{-2} の条件で定電位電解析出を行った。

作製したメソポーラス Pt 電極の電気化学表面積を N_2 飽和させた 1.0 mol dm^{-3} KOH におけるサイクリックボルタンメトリーにより測定した。また、細孔構造を調べるため、FIB 加工を行った試料の TEM 像観察を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 にメソポーラス電極及び Pt ディスク電極のサイクリックボルタモグラムを示す。両電極において、多結晶 Pt に特徴的な酸化還元波が確認された。+0.05~+0.45 V vs RHE における水素吸脱着波の電気量と文献値 210 μC cm_{Pt}^{-2} から、[2] ラフネスファクターR_fを算出した。R_f 値はメソポーラス電極において 314、Pt ディスク電極において 1.51 であった。

Fig. 2 にメソポーラス電極の TEM 像を示す。既報 1 と同様に、孔径 1.6 nm、中心間距離 4.1 nm の孔がハニカム状に配列していることが確認された。細孔径、細孔中心間距離、および Pt 膜厚（1 μm）から算出した R_f の理論値は 350 であり、実測値と概ね一致したことから、細孔内部まで電解液が浸透していることが示唆された。

当日の発表では、回転ディスク電極を用いた酸素還元反応速度の解析等も発表する予定である。

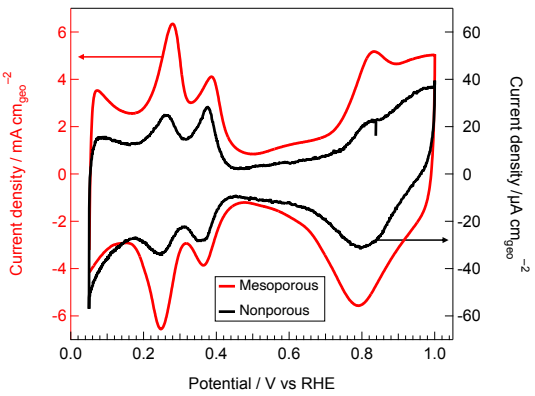


Fig. 1 Cyclic voltammograms of mesoporous and nonporous Pt electrodes at 20 mV s^{-1} in 1.0 mol dm^{-3} KOH saturated with N_2.

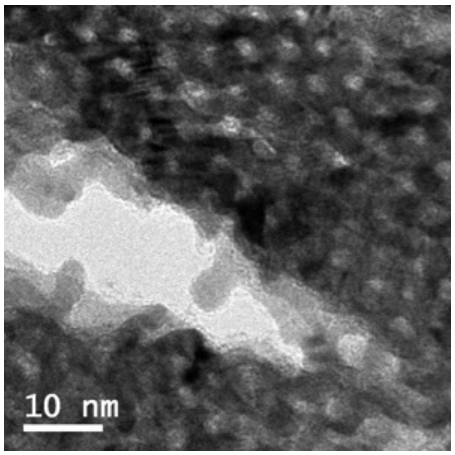


Fig. 2 TEM image of mesoporous Pt electrode.

参考文献

(1) G. S. Attard et al., *Science*, **278**, 838 (1997).
(2) W. Sheng et al., *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1509 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K06

原子層堆積法による界面層の形成が水系リチウム二次電池用 $LiNiO_2$ 電極の電気化学特性に及ぼす影響

〇李昌熹，横山悠子，近藤靖幸，宮原雄人，宮崎晃平，安部武志
（京大院工）

Influence of Interface Films Coated by Atomic Layer Deposition Technique on Electrochemical Properties of $LiNiO_2$ Electrodes for Use in Aqueous Lithium-ion Batteries

Changhee Lee, Yuko Yokoyama, Yasuyuki Kondo, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, and Takeshi Abe
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.)

1．目的

$LiNiO_2$（LNO）は価格が安く，理論容量が高いというメリットを有するため，水系リチウム二次電池用正極材料として検討されている．しかし，ニッケルの溶出などの副反応に由来する短いサイクル寿命は LNO の克服すべき課題として考えられている [1].

一方，カソード電解質界面（CEI）と呼ばれる正極表面被膜は正極表面と電解液間の界面で発生する副反応を抑制するため，電池の電気化学反応における必須成分として考えられている．LNO は格子内に存在する Ni^{3+}が不安定であるため，水分子や二酸化炭素と接触することにより，表面上に Li_2CO_3 や LiOH を生成する特性がある．そのことから，LNO 表面にその生成物を沈積させ，CEI 被膜を生成することができると知られている [1]．しかし，Li_2CO_3 や LiOH で構成される CEI 被膜は水に溶解しやすいという特性があるため，水系電解液における LNO 正極の電気化学特性をさらに向上させるためには LNO の表面に安定的な界面層を形成させることが重要である．本研究では原子層堆積法（ALD）を用い，LNO の表面に Al_2O_3 または LiF 界面層を形成させることにより，水系電解液における LNO 正極の電気化学的特性を向上することを目的とし，界面層が本システムの電気化学特性に及ぼす影響について調べた．

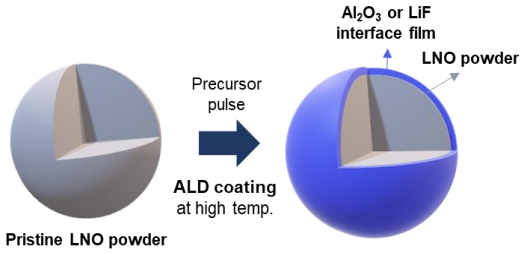


Fig. 1. Schematic diagram of deposition of Al_2O_3 or LiF on LNO powder by ALD.

2．実験

共沈法により，$Ni(OH)_2$ 前駆体を合成してから，$LiOH{\cdot}H_2O$ と 1:1.05（$Ni(OH)_2$:$LiOH{\cdot}H_2O$）モル比で混合後 O_2 雰囲気，650 ℃で 10 時間焼結し，LNO を合成した [1]．その後，ALD 法によって LNO の表面に Al_2O_3 または LiF 界面層を形成させた（図 1）[2]．電気化学測定は 3 極式セルを用い，活性炭電極と Ag/AgCl 電極をそれぞれ対極と参照極として用い，電解液には $LiNO_3$ 系水系電解液を用いた．

3．結果および考察

まず，Al_2O_3 または LiF 界面層を形成させた LNO 粒子のキャラクタリゼーションを行った．電子顕微鏡による観察と X 線光電子分光（XPS）測定から，厚み約十数 nm の Al_2O_3 または LiF 界面層が LNO 粒子の表面上に生成されたことを明らかにし，X 線回折（XRD）測定より界面層形成後にも LNO の層状構造がよく保存されていることが分かった．

電気化学分析の結果，界面層の形成によって LNO 正極の電気化学特性が向上されたことが分かった．特に，サイクル寿命の特性が最も明瞭に改善された．これは界面層の形成が水系電解液と LNO 表面の接触を防ぎ，界面での副反応を抑制したことを示唆している．一方，*in situ* XRD 測定の結果，界面層の形成によって LNO 正極が優れた体積回復率を示していることが分かった．これは界面層形成による界面安定化がリチウムイオンの挿入脱離反応の間の LNO の内部構造変化にも影響を与え，電気化学特性が向上されたということを示唆している．以上の結果から，ALD による界面層形成が LNO と水系電解液間の界面反応を安定化し，副反応を抑制することにより，電気化学特性が向上されたということを示唆している．

(1) C. Lee, Y. Yokoyama, Y. Kondo, Y. Miyahara, T. Abe, and K. Miyazaki, *Adv. Energy Mater.* **11**, 2100756 (2021).
(2) O. Tiurin, N. Solomatin, M. Auinat, and Y. Ein-Eli, *J. Power Sources* **448**, 227373 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション3（一般講演3）

座長:井上 賢一(東北大学)

2021年9月8日(水) 10:45 〜 11:15 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[1K07] ベンゾキノン末端単分子膜修飾電極における Li脱挿入過程の*Operando* EC-SERSによる解析

○森野 裕介[1]、福井 賢一[1] （1. 大阪大学）

10:45 〜 11:00

[1K08] リチウム塩濃厚電解液中における電極界面構造の直接観測

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

11:00 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

1K07

ベンゾキノン末端単分子膜修飾電極における Li 脱挿入過程の *Operando* EC-SERS による解析

○森野 裕介[1]，福井 賢一[1,2]
（大阪大院基礎工[1]，分子研[2]）

Operando EC-SERS Analysis for Li^+ Redox Reaction of Benzoquinone-Terminated Self-Assembled Monolayer

(Osaka Univ.[1], Institute of Molecular Science[2])

１．目的

我々の生活の IoT 化が進むにつれて蓄電池の需要も急速に高まっている．特に，リチウムイオン電池は必須の電気化学デバイスと言えるが，現行で多く使用されている正極活物質は Co 等のレアメタルの資源枯渇の問題などを抱えていることから，新規の正極活物質として有機分子正極に注目が集まっている．有機分子正極は設計自由度の高さから様々な研究が行われているが，電解液との界面での Li^+脱挿入メカニズムの微視的な詳細については知見が十分でない．本研究では，表面増強ラマン分光技術を活用した電解液/ベンゾキノン末端単分子膜修飾電極界面の *Operando* 観察によるメカニズム解析を目的とした．

２．実験

真空蒸着により作製した Au(111)/mica 基板を熱アニール法により表面清浄化を行った後，*p*-benzoquione で両末端が修飾された dihexyl disulfide（BQ-C6）の 100 μmol/L Acetone 溶液に 12 時間以上浸漬することで，自己組織化単分子膜（SAM）修飾電極を得た．H_2O/methanol 混合液中に分散させた 3 nm-thick SiO_2 coated 100 nm-dia. Au ナノ粒子（Au@SiO_2 NPs）を，Pulse-valve deposition 法[1]によって BQ-C6 SAM 修飾電極上に高分散に担持し，Au@SiO_2 deposited BQ-C6 SAM を得た．得られた SAM 電極を電気化学セル内に配置し，LiTFSI/Triglyme（G3）1.0 mol/L の電解液中で充放電を行いながら表面増強ラマン分光測定（*Operando* EC-SERS）を実施した．Au@SiO_2 NPs 分散担持以降の操作は露点温度-70℃以下の Ar グローブボックス中で実施し，電気化学セル中に封入した．電気化学測定は参照極として Li 金属を用いた（Fig. 1）．

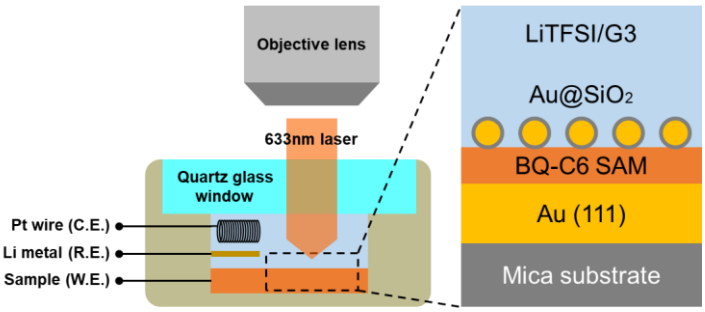


Fig. 1. Schematic of *Operando* EC-SERS of Au@SiO_2-deposited BQ-C6 SAM.

３．結果および考察

ナノ粒子なしの Blank ではラマン信号が全く検出されていないのに対して，Au@SiO_2-deposited SAM では BQ-C6 に由来する信号が明瞭に検出された（Fig.2(a)）．特に，1500 – 1700 cm^{-1} の領域に観測されたピークは benzoquinone の ν(C=O)・ν(C=C–C)に由来する振動に帰属される．また，用いた電解液は，この領域にピークを有しないことから，*Operando* EC-SERS 測定でこの領域を解析することで，benzoquinone 分子の状態変化を評価可能であることが分かった．サイクリックボルタンメトリー（CV）測定では，BQ-C6 SAM と比較の為，同手順で作製した C6 SAM も測定した（Fig. 2 (b)）．Benzoquinone 末端修飾した場合のみ，可逆的な Redox ピークが観測され，Li 挿入・脱離挙動が確認された．

当日は，CV 測定中の *Operando* EC-SERS 測定をした結果・考察について，より詳細に議論する．

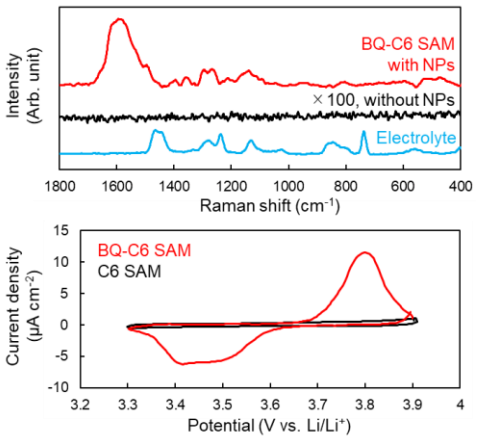


Fig. 2. (a) Raman spectra of blank (black), Au@SiO_2-deposited BQ-C6 SAM (red), LiTFSI/G3 electrolyte (blue). (b) Cyclic voltammetry curves of BQ-C6 SAM (red) and C6 SAM without BQ (black) at a scan rate of 20 mV/s.

(1) Y. Morino, Y. Kanai, A. Imanishi, Y. Yokota, K. Fukui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 05FY01 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K08

リチウム塩濃厚電解液中における電極界面構造の直接観測

○長坂昌憲，池田勝佳，本林健太（名工大院工）

In-situ Structural Observation of a Superconcentrated Electrolyte/Electrode Interface
Masanori Nagasaka, Katsuyoshi Ikeda, and Kenta Motobayashi (Nagoya Institute of Technology)

１．目的

リチウムイオン電池は、高エネルギー密度・長寿命という特長から、様々な製品に使用されている。一方で、電解液に用いられる有機溶媒の揮発・発火が問題となっている。この解決策の 1 つとして、電解質の濃度を極端に上げた「濃厚電解液」が注目されている。現行の希薄電解液は、ほとんどの溶媒分子が Li^+と相互作用しないフリーな状態で存在し、容易に揮発・燃焼する。一方で電解液を濃厚にしていくと、最終的には全ての溶媒分子が Li^+と相互作用し、難揮発・難燃性が発現する。この性質を利用した安全な電池作製の研究が進められている。二次電池の可逆な充放電は、負極への Li^+と溶媒の共挿入や溶媒の分解を防ぐ役割を担う電極表面被膜 (SEI) によって左右される。SEI は、現行の希薄電解液では溶媒の分解生成物に由来するのに対し、濃厚電解液ではアニオンに由来することがわかってきた。その形成過程としては、アニオンの還元分解生成物によって形成されるとする説が提案された[1]。一方で、アニオンが分解しない電位で形成される固体的な薄層が SEI として振る舞うとの仮説も、AFM 観測を元に最近提案された[2]。後者の仮説は有力であるが、AFM では SEI の組成などについての情報は得られず、明確な結論に至っていない。そこで本研究では、電極界面を選択的に測定可能な振動分光法である、表面増強赤外吸収分光法 (SEIRAS) を用いて、濃厚電解液の電極界面構造を直接観測することで、SEI の構成要素・形成原理・機能を解明することを試みた。

２．実験

濃厚電解液は、LiTFSA (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) の 4.2 mol/L アセトニトリル (AN) 溶液を用いた。この溶液中で、金電極に対して溶液の分解が起こらない範囲 (4.0 V ~ 1.75 V vs. Li/Li^+) で電位走査をしながら SEIRAS 測定を行った。対極には白金、参照極には Li/Li^+を、作用極には Si 基板上に無電解めっきにより作製した金薄膜を用いた。全ての測定は、グローブボックス (水分量 2.0 ppm 以下) 中で密閉したガラスセルの中で行った。

３．結果および考察

負方向に電位走査しながら行った SEIRAS 測定では、電極表面電荷が中性となる電位である pzc (Potential of zero charge) を境に Li^+に配位した AN (錯カチオン) とアニオンの両方が電極に近づくという結果が得られた。これは、濃厚電解液中では Li^+が AN だけでなくアニオンとも直接相互作用しているため、錯カチオンが電極に引き寄せられる際にアニオンも共に引き寄せられたことが原因と考えられる(Fig.1a)。この結果、界面において局所的に密度が上昇したと考えられる。さらに 2.0 V 以下では、電極界面近傍において Li^+に配位した AN が減少する。それに対し、Li^+に配位したアニオンは界面近傍において濃度がなお上昇し、複数の Li^+とネットワーク構造をとり始めるという結果が得られた。この構造は、バルクにおいては過飽和状態で現れるものである。従ってこれらの観測結果は、電極表面電荷が負になるにつれて LiTFSA が界面近傍で濃度上昇し、局所的に飽和溶解度を超えて少量の AN を巻き込んで析出し始める、その初期過程を示していると解釈できる(Fig.1b)。また、リチウム塩濃度が上昇する過程の中で、一部の AN は Li^+との結合が切れて電極から遠ざかる様子も観測された。このような溶媒分子の Li^+からの脱離は、SEI の役割である溶媒の共挿入や分解の抑止につながるプロセスである。以上より、本研究では SEI の機能を持つ固体薄層形成の初期過程を観測できたと解釈できる。

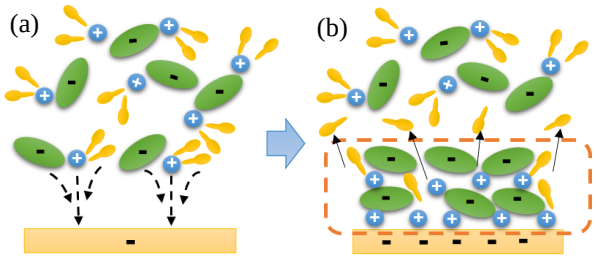


Fig.1. Schematic surface structures of the superconcentrated electrolyte on an Au electrode at (a) 2.0 V < *E* < pzc and (b) *E* < 2.0 V.

(1) Y. Yamada, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014)
(2) D. Lu, et al., *Nano Lett.*, **17**, 1602 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション4（一般講演4）

座長:脇坂 暢(富山県立大学)

2021年9月8日(水) 11:15 ～ 12:15 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[1K09] ニトロベンゼンチオールの光及び電気化学反応過程の低振動表面増強ラマン観察

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

11:15 ～ 11:30

[1K10] 高静水圧中の水素発生界面に見られる水分子動的構造の観測

○小山田 伸明[1]、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院）

11:30 ～ 11:45

[1K11] Ni^{2+}-Cu^{2+}共存ナノ空間での電気化学的アンモニア酸化反応のリアルタイム観察

○森永 明日香[1]、白井 敬介[1]、小野 隆太郎[1]、堤 宏守[1]、中山 雅晴[1]、片山 祐[1] （1. 山口大院創）

11:45 ～ 12:00

[1K12] 単結晶ダイヤモンド電極の表面酸化過程における ATR-IR観測

○近藤 健心[1]、鴨志田 尚樹[2]、榮永 泰明[2]、星 永宏[1]、中村 将志[1] （1. 千葉大院工、2. 慶応義塾大院理工）

12:00 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1K09

ニトロベンゼンチオールの光及び電気化学反応過程の低振動表面増強ラマン観察

○近藤利樹，本林健太，池田勝佳（名工大院工）

In situ observation of photo- and electrochemical reaction of 4-nitrobenzenethiol using low-frequency surface-enhanced Raman spectroscopy

Toshiki Kondo, Kenta Motobayashi, and Katsuyoshi Ikeda (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

表面増強ラマン散乱法(SERS)は，金属ナノ構造上でラマン散乱信号が大幅に増強される現象を用いた界面振動分光法であり，金属表面近傍の化学種のその場測定に適している．従来，SERS 測定が可能な振動数領域は，分子内振動が現れる指紋領域に限られていた．しかし最近では，指紋領域に加えてテラヘルツ領域に該当する低振動数領域の SERS 測定も可能になりつつある[1,2]．テラヘルツ領域には，吸着分子の束縛振動モードが現れるため，吸着分子の質量を反映した情報も得られる可能性がある．本研究では，低振動数領域における界面振動分光法の有効性を検証するため，ニトロベンゼンチオール(NBT)の電気化学還元反応過程の SERS 観察を行った．

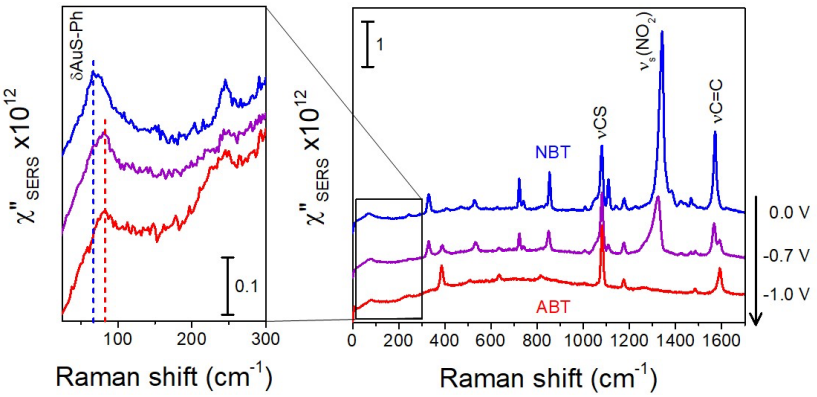
２．実験

電気化学酸化還元サイクルにより作成した SERS 活性を持つ金粗表面を電極に用い，その表面に NBT の単分子膜を自己組織化によって作成した．SERS の励起光には波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを用いた．本研究では，一般にラマン分光法で用いられるノッチフィルターよりも狭帯域なノッチフィルターを使用し，0.1 M 過塩素酸ナトリウム水溶液での NBT 単分子膜の還元反応について，低振動数領域のその場観察を行った．また，得られた SERS スペクトルの低振動数領域の振動ピークを解析するため，既報[2]に従ってスペクトル変換を行った．

３．結果および考察

NBT の電気化学的な還元反応では，アミノベンゼンチオール(ABT)が生成する[3]．図は，NBT の還元反応が起こる前の 0 V，反応が起こる-0.7 V，反応完了後の-1.0 V について，低振動領域及び指紋領域の SERS スペクトルを比較している．指紋領域では，NBT から ABT への変化に伴うスペクトル変化が確認された．例えば，反応前に 1330 cm^{-1} 付近に観察されたニトロ基の対称伸縮振動モード($\nu_s(NO_2)$)が，反応後には消失した．一方，低振動数領域では，反応前に 70 cm^{-1} 付近に観察された振動ピークが，反応後では 10 cm^{-1} ほど高波数側にシフトした．この振動ピークはベンゼン環全体が基板に対し変角する大振幅振動モード(δAuS-Ph)に帰属される．そのため，観察されたピークシフトは，NBT の還元反応に伴う末端基の質量変化を反映していると考えられる．

当日は，強い励起光による NBT のスペクトル変化についても報告する．



図．0.1 M 過塩素酸ナトリウム水溶液中における NBT の電気化学還元反応過程の SERS スペクトル（参照電極として Ag/AgCl を使用）

(1) M. Inagaki, K. Motobayashi, and K. Ikeda, *J. Phys. Chem. Lett.* ***8***, 4236 (2017).
(2) M. Inagaki, T. Isogai, K. Motobayashi, K.-Q. Lin, B. Ren, and K. Ikeda, *Chem. Sci.*, ***11***, 9807 (2020).
(3) N. Matsuda, K. Yoshii, K. Ataka, M. Osawa, T. Matsue, and I. Uchida, *Chem. Lett.* ***21***, 1385 (1992).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K10

高静水圧中の水素発生界面に見られる水分子動的構造の観測

○小山田伸明(D2)[1]，南本大穂[2]，村越　敬[2]（北大院総化[1]，北大院理[2]）

Observation of Water Structure during Hydrogen Evolution Reactions under High Static Pressure

Nobuaki Oyamada,[1] Hiro Minamimoto,[2] and Kei Murakoshi[2]
(Grad. of Sch. Chem. and Eng.,[1] Fac. of Sci.,[2] Hokkaido Univ.)

１．目的

水素発生過程における界面水分子構造の理解は系の高活性化の指針となり得る。バルク水分子の構造は温度、圧力、溶媒和分子に依存するのに対し、電極界面においては電極への吸着構造や電気二重層、電気化学電位といった因子のため、バルクの状態とは異なることが予想されている [1,2]。この固液界面の水分子構造の解明には、水素結合に起因する振動情報を分光的に解析する手法が有効である。特にプラズモン共鳴により誘起される局在電場を利用する表面増強 Raman 散乱 (SERS)法を用いることで、水素発生反応進行下における界面分子を高感度に観測可能になることが報告されている [3,4]。しかしながら、水素発生反応などの気体発生が伴う場合には、生成する気泡や物質の拡散などにより系全体の測定感度が低下する。そこで本研究では、水素気体が溶解する高圧条件下での SERS 測定系を新たに構築し、測定系の超高感度化によるナノ界面における分子ダイナミクスの解明を目指した。

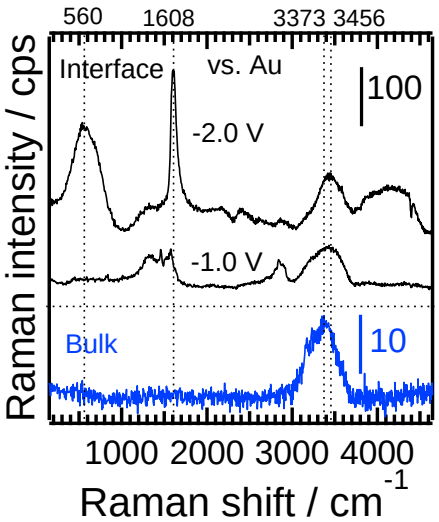


Figure Normal Raman spectrum in bulk (bottom) and EC-SERS spectra at interface of 0.1 M $NaClO_4$ aq. on Ag roughed electrode (middle and top as at −1.0V and −2.0 V) are measured under 30 MPa in 10 sec by 514 nm laser

２．実験

作用極には 0.1 M の KCl 水溶液中で電気化学的な酸化還元サイクルによって粗面化したプラズモン活性銀電極を用い、対極、参照極には清浄な金線とした三極式セルを用いた。セル内の圧力はメンブレンチューブを通して圧力媒体オイルを用いて内圧を可変とした。測定は 0.1 MPa~50 MPa の範囲で内圧を変化させながら室温にて行い、水素発生反応は定電圧条件下件にて進行させた。溶液の体積は 100 μL 程度とし、支持電解質として 0.1 M $NaClO_4$ を溶解した水溶液中にて銀線界面の電気化学 SERS 測定を行った。入射光には 514 nm のレーザーを用い 50 倍の対物レンズによって集光した。

３．結果および考察

Figure には粗面化した銀界面において 30 MPa の条件で取得した各電気化学電位での銀界面での SERS スペクトル（黒線）と、同圧力下にあるバルク水溶液の Raman スペクトル（青線）を示している。全ての場合において 3400 cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動(stretching)が観測され水の存在が確認された。バルク中の伸縮振動の Raman 散乱強度に対して、銀界面での SERS 強度は強く増強され、さらに電極電位を−2.0 V よりも負電位とし水素発生を進行させることで 560 cm^{-1} と 1608 cm^{-1} に束縛回転運動(libration)および水の OH 変角振動(bending)の Raman 散乱バンドの出現を観測した。各振動モードの散乱強度の電極電位依存性は、電位掃引に伴う金属のフェルミ準位の変化によって、分子-金属間に共鳴効果が発現したことに起因している [5]。興味深い点として、OH 伸縮振動において極大波数の位置がわずかに高波数側にシフトするという水素結合の変調が確認され、束縛回転運動の出現から水分子が固液界面においてある種の規則構造を形成していることが明らかになった。加えて、OH 変角振動の著しい増強が水素分子の金属界面に近接することに起因することから、水素発生時の界面水分子配向の解明に成功した。以上の検証により、系の好感度化と SERS スペクトルからの振動状態の詳細な解析が可能になり、界面水分子の高圧下での特徴的な構造を明らかにすることに成功し、界面機能化に向けた設計指針確立の可能性が提案された。

(1) A. Otto *et al., J. Raman Spectrosc.,* **2005**, *36*, 736-747.
(2) W. Jhe *et al., Nat. Commun.,* **2019**, *10*, 1-8.
(3) N. Oyamada. *et al., J. Phys. Chem. C,* **2019**, *123*, 24740-24745.
(4) Z. Q. Tian *et al., Nat. Mater.,* **2019**, *18*, 697-701.
(5) D. A. King *et al., Phys. Rev. B,* **2004**, *69*, 1-9.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K11

Ni^{2+}-Cu^{2+}共存ナノ空間での電気化学的アンモニア酸化反応のリアルタイム観察

○森永明日香，白井敬介，小野隆太郎，堤宏守，中山雅晴，片山祐（山口大院創）

Tracking the Electrochemical Ammonia Oxidation Reaction in Ni^{2+}-Cu^{2+} co-intercalated Nanospaces

Asuka Morinaga, Keisuke Shirai, Ryutaro Ono, Hiromori Tsutsumi, Masaharu Nakayama, and Yu Katayama
(Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.)

１．目的

有害なアンモニア(NH_3)含有廃水の高効率な処理法として、電気化学的 NH_3 酸化反応(AOR)が注目されている。層状マンガン酸化物(MnO_2)の層間に Ni^{2+}もしくは Cu^{2+}を挿入した単一イオン触媒は AOR 不活性であるが、Ni^{2+}-Cu^{2+}共存下では N_2 を主生成物として AOR が進行する [1]。しかし、Ni^{2+}-Cu^{2+}共存下でのみ AOR 活性を示す理由、またその詳細なメカニズムは明らかになっていない。本研究では、*in situ* 表面増強赤外分光法(SEIRAS)により、層状 MnO_2 の層間に Ni^{2+}と Cu^{2+}を共挿入した触媒での AOR メカニズムの解明を試みた。

２．実験

無電解 Pt めっきした Si プリズムを TBACl–$MnSO_4$ 溶液中で定電流電解(@40 μA cm^{-2})し、TBA/MnO_2 薄膜を作製した。さらに、$NiSO_4$–$CuSO_4$ 溶液に 1 h 浸漬し、NiCu/MnO_2 薄膜を得た。AOR 活性はリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により評価し、その反応中間体を SEIRAS で観察した。電解質には 1 M NaOH または 0.1 M NH_4Cl–1 M NaOH、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl を用いた。SEIRAS 測定の参照スペクトルは、NH_3 存在下、1.0 V_{RHE} 保持条件で得た。NH_4Cl, N_2H_4, $NaNO_2$ の各水溶液の ATR-IR 測定を行った。バックグラウンド測定は大気中で行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に NiCu/MnO_2 薄膜の NH_3 存在下/非存在下での LSV 測定の結果を示す。NH_3 存在下では、NH_3 非存在下で確認された Ni^{2+}酸化電流(1.3–1.4 V_{RHE})と、酸素発生反応(OER)由来の酸化電流(>1.55 V_{RHE})に加えて、1.4–1.8 V_{RHE} で酸化電流が観測された。これより、Ni^{2+}–Cu^{2+}共存下での AOR の進行が示唆された。

AOR の反応中間体を解析するため、Fig. 1 と同時に SEIRAS を行なった(Fig. 2a)。また、Fig. 2b にその反応中間体と予想される分子(NH_4Cl, $NaNO_2$, N_2H_4)の ATR-IR スペクトルを示す。Fig. 2a より、Ni^{2+}の酸化(1.3–1.4 V_{RHE})と共に、1455 cm^{-1} のピーク強度減少と 1421 cm^{-1} のピーク強度増大がみられた。ここで、NH_4Cl の $\delta(NH_2)$由来の吸収が 1443 cm^{-1} に観察されたことから、これらのピークはそれぞれ層間内の金属錯体に NH_3 が強く/弱く相互作用した水和 NH_x (1455/1421 cm^{-1})と帰属した。このことから、Ni^{2+}近傍で AOR の初期ステップである触媒的脱水素化(NH_3→NH_x)が進行し、Ni^{2+}酸化と共に NH_x と $Ni^{2+/3+}$との相互作用が弱まることが予想された。

一方、AOR 電流が観測される 1.4–1.8 V_{RHE} では、AOR の進行が十分早く、ピークは見られなかった。ここで、NH_x と $Ni^{2+/3+}$の相互作用が弱いこと、また Ni^{2+}の単一イオン触媒は AOR 不活性であることから、AOR は Cu^{2+}近傍で進行していると推察される。

OER 電流が観測される>1.8 V_{RHE} では、1527、1337、1282 cm^{-1} のピーク強度が増大した。$NaNO_2$ と N_2H_4 の ATR-IR の結果より、1337、1282 cm^{-1} のピークをそれぞれ NO_2^-, N_2H_4 由来と帰属した。また、1527 cm^{-1} のピークは、NO_2^-の酸化により生成した NO_3^-由来であると考えられる [2]。したがって、高電位領域では競争的な OER の進行により AOR の中間体である N_2H_4 の脱水素化が阻害される一方、OER の生成物 O_2 により副反応が進行し、窒素酸化物(NO_2^-, NO_3^-)が生成したと考えられる。

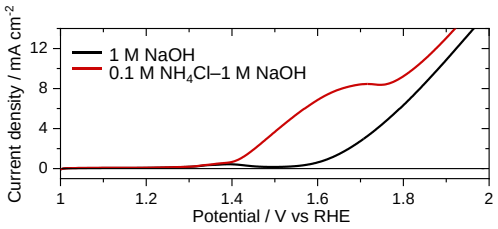


Fig. 1 LSVs of NiCu/MnO_2 in 1 M NaOH with and without 0.1 M NH_4Cl at a scan rate of 10 mV s^{-1}.

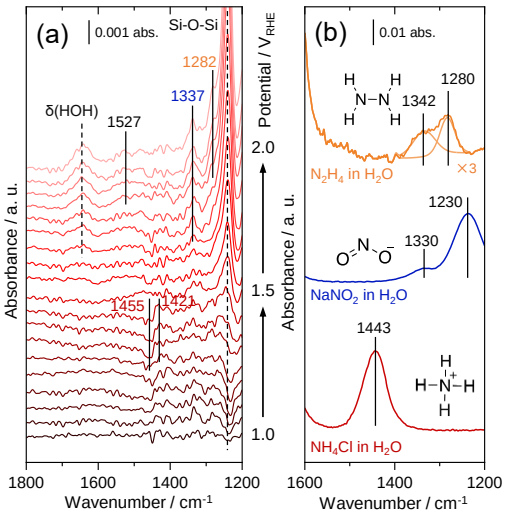


Fig. 2 (a) *In situ* ATR-SEIRA spectra of NiCu/MnO_2 acquired during the LSV in 0.1 M NH_4Cl–1 M NaOH (Fig. 1). (b) ATR-IR spectra of NH_4Cl, N_2H_4, $NaNO_2$ in H_2O.

(1) K. Nagita *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 28098–28107 (2021).
(2) F. R. Rima *et al., J. Phys. Chem. C,* **114**, 6011–6018 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K12

単結晶ダイヤモンド電極の表面酸化過程における ATR-IR 観測

○近藤 健心[1]，鴨志田 尚輝[2]，栄長 泰明[2]，星 永宏[1]，中村 将志[1]
（千葉大院工[1]，慶大院理工[2]）

ATR-IR Observation of Surface Oxidation Processes on Single Crystal Diamond Electrode
Kenshin Kondo,[1] Naoki Kamoshida,[2] Yasuaki Einaga,[2] Nagahiro Hoshi,[1] and Masashi Nakamura,[1]
(Chiba Univ.,[1] Keio Univ.[2])

１．目的

ダイヤモンドは物理的にも化学的にも安定である．さらにホウ素や窒素をドープすることで金属様導電性を持ち，優れた電極材料になる．近年，ホウ素ドープしたダイヤモンド(BDD)は，高感度な電気化学センサーとして実用化されている．BDD の電気化学特性は表面の吸着物や酸化状態に依存するため，吸着種の同定や表面酸化物を調査する必要がある．これまでに多結晶 BDD 表面の酸化過程については，赤外分光(IR)によりその場観測され，複数の酸化物種が報告されている[1]．しかし，電極反応の活性は表面原子配列に依存するため，反応メカニズムなど原子レベルの理解には表面原子配列が規整された単結晶電極を用いる必要がある．そこで，本研究では単結晶ダイヤモンド電極を用いた IR 測定により，表面酸化過程の表面構造依存性を明らかにすることを目的とする．

２．実験

単結晶 BDD 電極は，C(111)および C(100)単結晶基板上に BDD を化学気相蒸着することで作製した．参照極に銀/塩化銀電極 Ag/AgCl, 対極にグラッシーカーボン, 電解液は 0.1 M $HClO_4$ を用いた. 前処理として BDD 電極に-2 V vs Ag/AgCl で 300 秒間電圧を印加させることで表面を水素終端化させた[2]．IR 測定は，基板側から IR 光を入射させ，全反射する際に発生するエバネッセント波を利用して表面の吸収スペクトルが得られる全反射減衰法(ATR)を適用した．

３．結果および考察

ボルタモグラム測定より単結晶 BDD の電位窓には面依存性があることが確認された．Fig. 1 に 3.0 V vs Ag/AgCl において測定した BDD/C(111)，BDD/C(100)および多結晶 BDD 電極の ATR-IR スペクトルを示す．BDD/C(111)および BDD/C(100)において 1290 cm^{-1} にバンドが観測され，BDD/C(111)では 1851 cm^{1} にも観測された．1290 cm^{-1} は，表面 C-O-C による C-O 伸縮であり，1851 cm^{-1} は，C=O 伸縮($\nu_{C=O}$)によるものである[1,2]．また，1100 cm^{-1} は溶液種である ClO_4^- の Cl-O 伸縮振動である．

多結晶 BDD の IR スペクトルでは，1830 cm^{-1} に $\nu_{C=O}$ を観測した．このバンドは BDD/C(100)において観測されないため, 多結晶表面に存在する (111)構造の酸化物種である．また多結晶 BDD では単結晶 BDD で観測されなかった 1400 cm^{-1} のバンドが観測されている．このバンドは COH 種の C-O 伸縮ピークであり, 多結晶 BDD に特有である[3]．

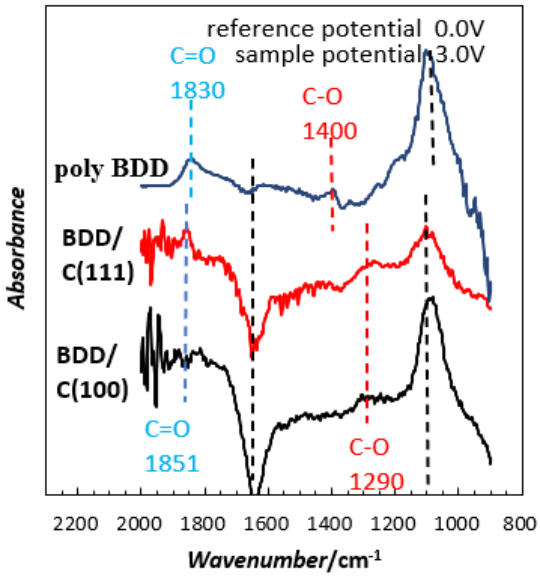


Fig. 1 IR spectra of poly-BDD, BDD/C(111) and BDD/C(100)

(1) T. Ogose, S. Kasahara, N. Ikemiya, N. Hoshi, Y. Einaga, M. Nakamura, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 27456 (2018).
(2) S. Kasahara, .K. Natsui, T. Watanabe, Y. Yokota, Y. Kim, S. Iizuka, Y. Tateyama, Y. Einaga, *Anal. Chem.* **89**, 11341 (2017).
(3) S. Kasahara, T. Ogose, N. Ikemiya, T. Yamamoto, K. Natsui, Y. Yokota, R. A. Wong, S.Iizuka, N. Hoshi, Y. Tateyama, Y. Kim, M. Nakamura, Y. Einaga, *Anal. Chem.* **91,** 4980 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. 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（特別講演1）

座長:星 永宏(千葉大学)

2021年9月8日(水) 13:30 〜 14:15 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[1K13] 金属酵素活性中心に倣った非白金系電極触媒の酸素還元能

○八木 一三[1]（1. 北海道大学）

13:30 〜 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1K13

金属酵素活性中心に倣った非白金系電極触媒の酸素還元能

〇八木一三（北海道大学）

Oxygen Reduction Reactivity of Platinum-Free Bio-Inspired Electrocatalysts

Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

１．緒言

固体高分子形燃料電池（PEFC）の空気極では酸素還元反応（ORR）が起こるが，その反応速度は燃料極で起こる水素酸化反応（HOR）と比べて圧倒的に遅い．そのため，空気極における白金使用量は燃料極におけるそれと比しても格段に多く，膜電極接合体（MEA）におけるコストの多くを占める状況が続いている．白金系合金のナノ構造化等による白金使用量低減化と高耐久化も試みられてはいるものの，白金資源量に上限がある限り，将来的には白金フリー触媒への転換が必要になると想定している．非白金系電極触媒を開発する上で，生体内における ORR の高効率性を無視することはできない[1-2]．特にラッカーゼとシトクロム c 酸化酵素は, いずれも卑金属イオンの多核錯体が活性中心であり, ORR 過電圧はほとんどないと報告されている．ただし，酵素自体は直径数～十数 nm に達する巨大分子であり，活性が保持される条件もきわめて限定されるため，そのまま燃料電池触媒として用いることは難しい．そこで，活性中心とその周辺環境を模倣する人工触媒の開発が活発化し, 別途研究が展開されていたカーボンアロイ触媒や Fe-N-C 触媒と組み合わせることで，白金系合金触媒に匹敵する性能に到達している．ここでは当研究室での取り組みを紹介したい．

２．ラッカーゼの活性中心を模倣した電極触媒

ラッカーゼ(*Lac*)はフェノール酸化酵素の一種であり，その活性中心は銅の三核錯体である．*Lac* を修飾した炭素電極における ORR 過電圧が弱酸性溶液中でも極端に小さいことが報告[3]されてから， その活性中心に着目したイリノイ大の Gewirth らにより Cu 複核錯体(Cu-Hdatrz)をカーボン担体に担持した電極触媒が開発され，銅系では最高の ORR 活性が報告された[4,5]．この触媒における銅の電子状態を *in situ* で観測するため，X 線吸収微細構造(XAFS)分光[6]に取り組み, Cu(II)→Cu(I)への還元が ORR のトリガーとなることを見出した．配位子の影響を明らかにするため，Cu 複核錯体を自己組織化単分子層(SAM)内に構築して ORR 活性を評価する研究[7]を経て，Cu 三核錯体 Cu-trz を酸化グラフェン(GO)に担持して，短時間焼成により Cu-N をグラフェン内に導入できた．しかし，Cutrz 触媒[8]は塩基性溶液中では白金を越える高活性を示したものの，酸性条件では不十分であった．一方で，多核 Cu-N 構造を保持してグラフェン内に組み込めることが示唆された．

３．シトクロム *c* 酸化酵素の活性中心を模倣した電極触媒

シトクロム *c* 酸化酵素(C*c*O)は，文字通りシトクロム *c* (Cyt.*c*)を酸化し，その電子を用いて酸素分子を水に還元する膜結合タンパク質であり，我々の呼吸を担っている．C*c*O の活性中心は，ヘム鉄と非ヘム銅の複核構造である．この活性中心を再現するために，当初は異核複核錯体を構築することを検討していたが，ヘム鉄の一つであるヘミンと Cu-trz を同時に担持した酸化カーボンブラックを短時間焼成すると，それぞれを担持焼成後に混ぜた触媒よりも高活性な ORR 触媒が得られた[9]ことから，焼成前の同時被覆が有用であることを見出した．その後、保田らが垂直配向カーボンナノチューブに Fe を導入した Fe-N-CNT 触媒[10]に，この手法を応用することで，銅と鉄を共ドープした Cu,Fe-N-CNT 触媒を合成した[11]．この触媒では，銅と鉄を共ドープすることで，Fe-N-C 触媒で問題となっている H_2O_2 発生を抑制しつつ，より高い ORR 活性を維持でき，さらには白金系触媒では避けがたい電位掃引方向に依存したヒステリシスの除去をも実現できた．

(1) M. Kato and I. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **18**, 81 (2020).
(2) C.H. Kjaergaard J. Rossmeisl and J.K. Nørskov, *Inorg. Chem*. **49**, 3567 (2010).
(3) N. Mano, V. Soukharev and A. Heller, *J. Phys. Chem. B* **110**, 11180 (2006).
(4) M.S. Thorum, J. Yadav and A.A, Gewirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 165 (2008).
(5) M.A. Thorseth, C.E. Tornow, E.C.M. Tse and A.A. Gewirth, Coord. Chem. Rev. 257, 130 (2013)
(6) M. Kato *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 8638 (2015).
(7) M. Kato, N. Oyaizu, K. Shimazu and I. Yagi, *J. Phys. Chem. C* **120**, 15814 (2016).
(8) M. Kato *et al*., *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 2358 (2018).
(9) M. Kato, T. Murotani and I. Yagi, *Chem. Lett.* **45**, 1213 (2016).
(10) S. Yasuda *et al*., *Adv. Func. Mater.* **26**, 738 (2016).
(11) M. Kato, N. Fujibayashi, D. Abe, N. Matsubara, S. Yasuda and I. Yagi., *ACS Catal.* **11**, 2356 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S 10. 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5）

座長:星 永宏(千葉大学)

2021年9月8日(水) 14:15 〜 14:30 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[1K14] 白金単結晶電極表面における硫黄種の吸着脱離挙動と酸素還元活性

○諸岡 哲朗[1]、Devivaraprasad Ruttala[1]、Ganesan Elumalai[1]、白澤 徹郎[2]、近藤 敏啓[3]、増田 卓也[1]

（1. 物質・材料研究機構、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、3. お茶の水女子大学）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1K14

白金単結晶電極表面における硫黄種の吸着脱離挙動と酸素還元活性

○諸岡 哲朗[1]，Devivaraprasad Ruttala[1]，Ganesan Elumalai[1]，白澤 徹郎[2]，近藤 敏啓[3]，増田 卓也[1]（物質・材料研究機構[1]，国立研究開発法人産業技術総合研究所[2]，お茶の水女子大学[3]）

Adsorption and Desorption Behavior and Oxygen Reduction Reaction Activity of Sulfate on Pt Single Crystal Electrode
Tetsuro Morooka,[1] Ruttala Devivaraprasad,[1] Elumalai Ganesan,[1] Tetsuroh Shirasawa,[2] Toshihiro Kondo,[3] Takuya Masuda[1] (National Institute for Materials Science (NIMS),[1] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,[2] Ochanomizu University[3])

１．目的

燃料電池の電極触媒として用いられる Pt ナノ粒子表面には、空気や燃料などに含まれる微量の硫黄種が吸着し性能低下をもたらすことが知られている。Pt ナノ粒子は複数の面方位で構成されており、被毒耐性に優れた新材料の開発指針を得るためには、各面方位における硫黄種の吸着脱離挙動の解明が重要である。そこで本研究では、Pt 単結晶(111)、(100)、(110)面での硫黄種の吸着脱離挙動とその酸素還元活性への影響について電気化学測定および種々の表面分析法によって詳細な検討を行った。

２．実験

清浄な Pt 電極を Na_2S 水溶液に 1 時間浸漬して硫黄を吸着させた後、0.1 M $HClO_4$ 水溶液中において電気化学測定を行った。表面化学種を同定するため、種々の電位に 1 時間保持した後 XPS 測定を行った。

３．結果および考察

硫黄を吸着させた Pt(111)電極の 0.1 M $HClO_4$ 水溶液中における電気化学応答を示す(Fig. 1)。参照試料である裸の Pt(111)電極では 0.0 V および +0.55 V 付近にそれぞれ水素および水酸化物イオンの吸脱着に対応する特徴的な電流応答が観察された。また、+0.7 V 付近からは白金酸化物形成電流が流れ、+0.6 V 付近で酸化物の還元に由来する電流が観察された。

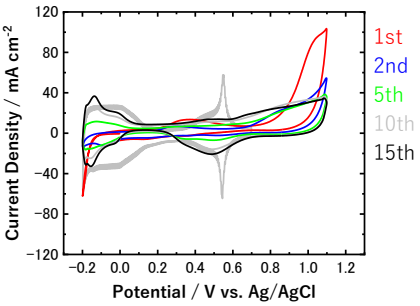


Fig 1. CVs for S-adsorbed Pt(111) electrode in 0.1 M $HClO_4$ (v = 50 mV/s, 1st-15th cycles)

一方、硫黄が吸着した Pt(111)電極では、特徴的な水素および水酸化物イオンの吸脱着に由来する電流応答が失われ、-0.1 V 付近から負電位側で水素還元電流が流れ、白金酸化物の形成より正電位である+0.8 V において大きな酸化電流が観察された。この酸化電流は、電位走査を繰り返すと徐々に減少するため、硫黄の酸化分解に対応するものと考えられる。同時に水素吸脱着に対応する電流応答が増加していることからも硫黄の酸化分解が進行していることが確認できた。このとき、(110)サブステップ由来の電流ピークが現れているため、硫黄の酸化脱離あるいは同時に進行する白金表面の酸化還元を繰り返すことによって表面原子配列が変化したと考えられる。Pt(100)および(110)においても、同様の硫黄吸着による水素の吸脱着の抑制と、硫黄の酸化脱離による回復が観察された。

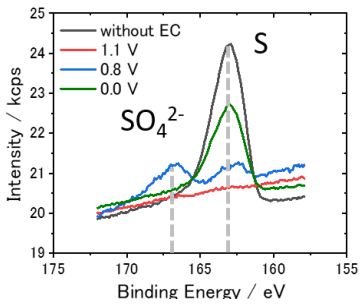


Fig 2. XPS spectra for S-adsorbed Pt(111) electrode at each potential applied.

0.1 M $HClO_4$ 水溶液中でさまざまな電位に保持した後、XPS 測定を行った結果(Fig. 2)、硫黄を吸着させ、電気化学処理をせずに直ちに測定した Pt(111)においては硫黄（あるいは硫化物イオン）に由来するピークが観察された。電極電位をより正電位に保持した試料ほど硫黄種のピークは小さくなった。+0.8 V 保持後では硫黄に加えて硫酸イオンのピークが現れ、さらに正電位に保持することによって完全に消失した。

このように、硫黄が吸着した Pt(111)、(110)、(100)についてさまざまな電位範囲での電気化学処理を行い、水素吸脱着波の電気量から硫黄の分解の度合いを評価し、XPS によって吸着種を同定した。その結果、(111)および(110)では+0.8 V に保持することによって硫黄の酸化脱離が起こり、(111)には硫酸イオンとして再吸着するが、(110)では再吸着が起こらずに脱離するという、裸の電極での電気化学応答に対応する結果が得られた。(100)ではさらに正電位である+0.9 V に保持することによって硫黄の酸化脱離が起こる。以上のことより、触媒粒子のうち(100)配向が最も被毒状態から回復されにくいということが明らかになった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. 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6）

座長:増田 卓也(物質・材料研究機構)

2021年9月8日(水) 14:30 〜 15:00 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[1K15] プロトン性イオン液体で酸素還元反応が活性化される Pt単結晶電極の表面構造

○鈴木 琉斐[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）

14:30 〜 14:45

[1K16] Pt_3Fe高指数面を用いた酸素還元反応の高活性化

○鈴木 あかね[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1K15

プロトン性イオン液体で酸素還元反応が活性化されるPt単結晶電極の表面構造

○鈴木 琉斐，中村 将志，星 永宏（千葉大院工）

Structural effects on the oxygen reduction reaction on single crystal electrodes modified with protonic ionic liquids

Rui Suzuki, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

燃料電池の空気極での酸素還元反応(ORR)の過電圧が大きく、エネルギー損失が大きいため、電極に用いられる希少で高価なPtが大量に必要となる。ORR高活性な電極触媒を開発して、Ptの使用量を低減する必要がある。そのために、Pt単結晶電極を用いてORR高活性な表面構造を分子・原子レベルで解明し、疎水性有機物を電極に修飾してORR阻害種のPt酸化物生成を抑制してORR活性の向上を図る。Ptナノ微粒子にイオン液体[MTBD][beti]をコーティングすることでORR活性が向上する[1]。イオン液体修飾Ptナノ微粒子上のORRの研究例は多数あるが、Pt単結晶電極上での報告はない。本研究では、Pt単結晶電極を用いて、イオン液体修飾によりORR活性が向上する表面構造を決定することを研究目的とする。

２．実験

Pt 線の一端を水素/酸素炎で溶融固化することで Pt の球状単結晶を作製した [2]。今回使用した Pt 単結晶面の剛体球モデルを **Fig. 1** に示す。Pt 単結晶電極を 0.1 M の beti の水溶液に 0.55 V で電位保持しながら 20 分間浸漬し、その後、過剰な beti を超純水で除去した。次に 0.05 M の MTBD の水溶液に 20 分間浸漬し、その後、余分な[MTBD][beti]を超純水で除去した。回転ディスク電極(RDE)を用い酸素飽和した 0.1 M $HClO_4$ 中で電位走査速度 0.010V s^{-1} で 0.05 V(RHE)から正方向に電位走査して linear sweep voltammogram (LSV)を測定した。電極回転速度は 1600 rpm である。ORR 活性の評価には 0.90 V(RHE)での面積比活性を用いた。

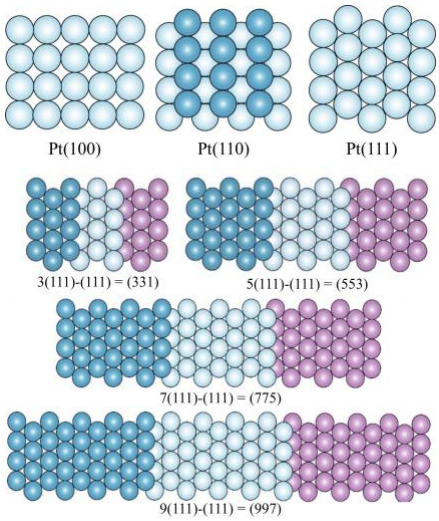


Fig. 1 Hard sphere models of the low and high index planes of Pt examined.

３．結果および考察

イオン液体修飾前後の ORR 活性を **Fig. 2** に示す。Pt(111)はイオン液体修飾により約 3 倍 ORR 活性の向上が見られる。一方、Pt(100)は ORR 活性が半分に低下する。bare の状態では基本指数面の中で最も高い ORR 活性を持つ Pt(110)の ORR 活性が 1.2 倍増加する。

広い(111)テラス構造がイオン液体による ORR 活性向上に適すると考え、(111)テラスと(111)ステップ構造を持つ *n*(111)-(111)系列の Pt 高指数面で ORR 活性を測定した。*n*=3～9 の 4 つの高指数面にイオン液体を修飾して ORR 活性を測定した結果、1.1 倍ほどの ORR 活性の向上は見られるものの、劇的な ORR 活性の向上は見られない。よって[MTBD][beti]の修飾による ORR 活性の向上には(100)型のテラス構造は適しておらず, 9 原子列より広い(111)テラス構造が必要と考えられる。

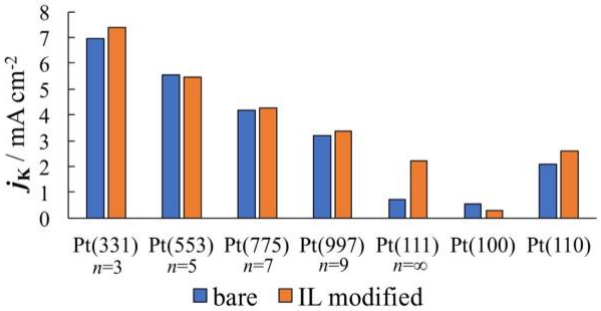


Fig. 2 Specific activity for the ORR j_K at 0.90 V(RHE) on the low and high index planes of Pt before and after modification with [MTBD][beti].

４．謝辞

本研究の一部は、NEDO の支援を受けて実施された。

(1) Y. Li, J. Hart, L. Profitt, S. Intikhab, S. Chatterjee, M. Taheri, J. Snyder, *ACS Catal.*, **9**, 9311 (2019).
(2) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205 (1980).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K16

Pt_3Fe 高指数面を用いた酸素還元反応の高活性化

○鈴木 あかね，中村 将志，星 永宏（千葉大院工）

Structural effects on the oxygen reduction reaction on the high-index planes of Pt_3Fe

Akane Suzuki, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1．目的

燃料電池はCO_2を排出しないクリーンなエネルギーシステムとして知られているが、空気極での酸素還元反応(ORR)のエネルギー損失が大きく、電極触媒として高価かつ希少なPtが多量に使用されている。したがって、燃料電池の普及にはORR高活性な新規触媒の開発が必要である。ORRを高活性化する方法として電極表面の構造規整があり、Pt高指数面の研究から(111)テラスエッジがPtのORRを向上させることが明らかになっている[1, 2]。Pt_3Co、Pt_3Ni単結晶はPt単結晶よりも高いORR活性を持つ[3-6]。本研究では、安価で資源量豊富なFeを混合させたPt_3Fe単結晶のn(111)-(111)およびn(111)-(100)系列を作製し、$HClO_4$中でORRを高活性化する表面構造を明らかにする。Fig. 1に今回用いたn(111)-(111)およびn(111)-(100)系列の高指数面の剛体球モデルを示す。

2．実験

Ar/H_2 飽和させた誘導加熱炉内で Pt_3Fe 単結晶を作製した。単結晶の面方位は、背面反射ラウエ法を使って合わせた。O_2 飽和させた 0.1 M $HClO_4$ 中で、回転ディスク電極(回転速度 1600 rpm)によって ORR 測定を行った。ORR 活性は 0.90 V(RHE)における面積比活性 j_k で評価した。

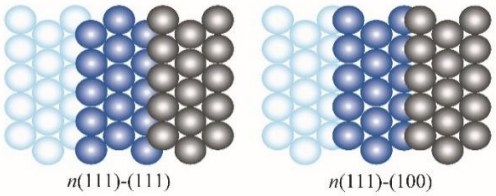


Fig. 1 Hard sphere models of the high index planes

3．結果および考察

Pt_3Fe と Pt の n(111)-(111)および n(111)-(100)系列のステップ原子密度と j_k 値の相関を Fig. 2 に示す。いずれの系列においても、Pt_3Fe 単結晶電極は同じテラス原子列数 n の Pt 単結晶電極よりも高い活性を示す。

n(111)-(111)系列においては、$4 \leq n$ で活性の上限に達する。この傾向は、ステップ原子密度が増大するほど ORR 高活性となる Pt(n=2 を除く)[2]および Pt_3Co[6]や、ステップ原子密度が増大するほど ORR 低活性となる Pt_3Ni[4]とは異なる。(1×2)構造である n=2 で極小値となる傾向は Pt と同様である。

n(111)-(100)系列においては、Pt_3Fe(544) n=9 で最大活性を示し火山型のプロットになる。この系列では、Pt, Pt_3Co, Pt_3Ni の単結晶も火山型のプロットを与える[2,4,6]。

Pt_3Fe(544) n=9 の j_k は Pt_3Fe 高指数面の中で最大の 21 mA cm^{-2} である。この値は Pt 高指数面で最大活性を示す Pt(331) n=3 の 9.8 倍、TEC10E50E の 43 倍である。

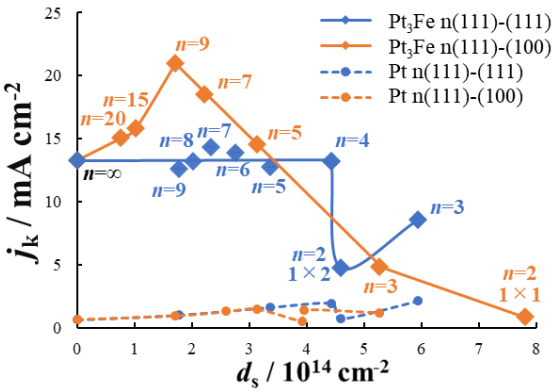


Fig. 2 The ORR activity j_k of Pt_3Fe and Pt[2] plotted against step atom density d_s

4．謝辞

本研究の一部は，NEDO の委託を受けて実施された。

1) R. Jinnouchi, K. Kodama, Y. Moromoto, J. Electroanal. Chem., 716, 31 (2014).
2) N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, Electrochim. Acta, 112, 899 (2013).
3) V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, N.M. Marković, Science, 315, 493, (2007).
4) T. Rurigaki, A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Sakai, N. Hoshi, J. Electroanal. Chem., 716, 58 (2014).
5) M. Wakisaka, S. Kobayashi, S. Morishima, Y. Hyuga, D.A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, Electrochem. Commun., 67, 47 (2016).
6) Y. Takesue, M. Nakamura, N. Hoshi, Phys. Chem. Chem. Phys., 16,13774 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. 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7）

座長:増田 卓也(物質・材料研究機構)

2021年9月8日(水) 15:15 〜 15:45 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[1K17] マイクロエマルションを用いた多環芳香族炭化水素の電解水素付加反応

○脇坂 暢[1]、長井 一世[1] （1. 富山県立大学）

15:15 〜 15:30

[1K18] スルファミン酸ニッケル水溶液に関するエチレングリコール添加効果の軟 X線吸収蛍光分析

○山口 明啓[1,3]、赤松 直哉[1,3]、三枝 峻也[1,3]、天野 壮[1]、内海 裕一[1]、加藤 優[2,3]、八木 一三[2,3]、石原 知子[3]、大浦 正樹[3] （1. 兵庫県立大学　高度産業科学技術研究所、2. 北海道大学大学院　地球環境科学研究院、3. 理化学研究所 放射光科学研究センター）

15:30 〜 15:45

©公益社団法人 電気化学会

1K17

マイクロエマルションを用いた多環芳香族炭化水素の電解水素付加反応

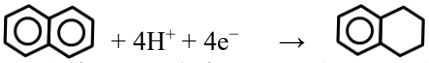
○脇坂　暢[1]，長井一世[1]（富山県大[1]）

Electrochemical Hydrogenation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Microemulsion Electrolytes

Mitsuru Wakisaka,[1] Issei Nagai,[1] (Toyama Pref. Univ.[1])

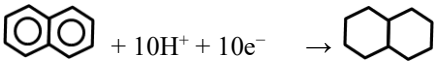
１．目的

多環芳香族炭化水素の水素化は，古くは化石燃料の軽質化、近年では水素エネルギー貯蔵の観点から研究が行われてきた．2 つの芳香環を有するナフタレンは，電気化学的な還元により部分水素化し[1]，テトラリンを生じることが報告されている(式 1).



式 1

ナフタレンの完全水素飽和には，10 個の水素原子の付加と 10 電子もの移動を同時に達成しなければならないが(式 2)，これまでデカリンの 1 段階電解合成の報告例はない.



式 2

本研究では，筆者らが考案したマイクロエマルション反応場[2]を用いて，ナフタレンからデカリンへの 1 段階電解合成を試みた.

２．実験

作用極には，Ti 板上に RF スパッタで製膜した高比表面積 Pt 電極を用いた．反応電解液には，0.5 M H_2SO_4 水溶液にナフタレンと 2 種の界面活性剤を添加して調製したマイクロエマルションを用いた．電解はナフィオン膜で仕切った H 型セルにて行い，作用極側にマイクロエマルション電解液，対極(Pt 黒付き Pt 網)側に 0.5 M H_2SO_4 水溶液を満たした．電気化学測定はすべて 60℃，脱酸素条件のもと行った．電解生成物の定量分析には FID 検出器付きガスクロマトグラフ(GC)を用いた.

３．結果および考察

Fig. 1 は，H_2SO_4 中(黒線)並びにナフタレン含有マイクロエマルション中(赤線)における Pt/Ti 電極のサイクリックボルタモグラム(CV)である．H_2SO_4 中では 0.3 V 以下で特徴的な水素吸脱着波があらわれ，0 V 付近から水素発生が起こった. 他方, マイクロエマルション中では水素吸脱着波が消え，0.2 V 付近から還元電流があらわれ，0.05 V から急激に増加する様子が観測された．この急激な還元電流の増加は，水素発生より貴の電位であり, ナフタレンがアンダーポテンシャル水素と反応することを示唆する．これらの CV の特徴から，マイクロエマルション中ではナフタレン分子が Pt/Ti 電極表面上に吸着し, 0.15 V のプレピークで吸着したナフタレン分子の水素化脱離が部分的に起き, 0.05 V から空サイトにてナフタレンのバルク水素化反応が開始したと考えられる.

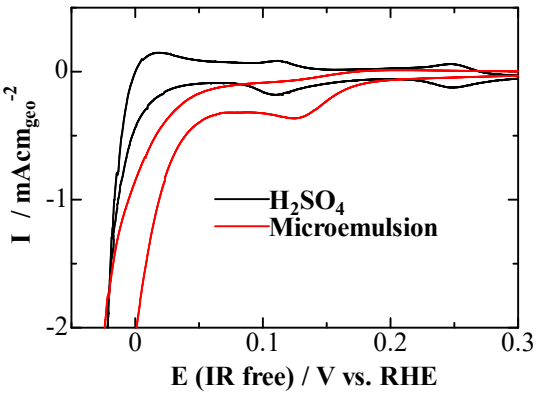


Fig. 1 CVs at a Pt/Ti electrode in a sulfuric acid and a microemulsion electrolyte at 60 ºC. Scan rate: 1 mV s^{-1}.

150 分間，−2 mA で定電流電解した時の生成物を GC 分析したところ，テトラリンだけでなく cis デカリンと trans デカリンの生成も確認した．デカリンの生成は cis 体が優勢であり，Langmuir-Hinshelwood 型の反応機構が支持される．ファラデー効率および反応選択性は電解条件やマイクロエマルションの相に強く依存することが明らかとなった.

本研究は，JSPS 科研費(21K04999)の支援のもと行われた．関係各位に深く感謝する.

(1) D. Robin, M. Comtois, A. Martel, R. Lemieux, A. K. Cheong, G. Belot and J. Lessard, *Can. J. Chem.*, **68**, 1218 (1990).　(2) M. Wakisaka and M. Kunitake, *Electrochem Commun.*, **64**, 5 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K18

スルファミン酸ニッケル水溶液に関する エチレングリコール添加効果の軟 X 線吸収分光

○山口明啓[1,3]，赤松直哉[1,3]，三枝峻也(D1)[1,3]，天野壮[1]，内海裕一[1]，加藤優[2,3]，八木一三[2,3]，
石原知子[3]，大浦正樹[3] (兵県大[1]，北大院[2]，理研[3])

Soft X-ray absorption spectroscopic analyses of ethylene glycol addition effect on nickel sulfamate aqueous solution

Akinobu Yamaguchi,[1,3] Naoya Akamatsu[1,3], Shunya Saegusa[1,3], Sho Amano[1], Yuichi Utsumi[1],
Masaru Kato[2,3], Ichizo Yagi[2,3], Tomoko Ishihara[3] and Masaki Oura[3] (Univ. Hyogo[1], Hokkaido Univ.,[2], RIKEN[3])

１．目的

電気化学反応における界面・表面の化学反応及び電子状態は、その反応機構を理解する上で非常に重要である。加えて、応用上もその反応制御をどのように行うかという原理・原則を知ることになるので、必要不可欠な知見であると言える。また、電気化学反応を行うにあたり、様々な添加剤を水溶液等に加えることで、その電極付近での反応機構が大きく変わる。このような系において、サイクリックボルタンメトリーによる反応機構の究明が標準的に用いられており、最近では、ラマン分光や FT-IR 等の方法との組み合わせによる研究も進んでいる。本研究では、電極近傍の水溶液中の反応機構究明を行うために、固液界面の電子状態分析を行うことが可能な軟 X 線吸収分光システムを構築した。[1)] ニッケル鍍金としてよく用いられるスルファミン酸ニッケル水溶液を基本溶液として、エチレングリコール添加効果について、電気化学反応とその添加物による電極近傍での酸化還元反応機構を電子状態から観測することで機構究明を試みた。

２．実験

スルファミン酸ニッケル(300 g/L)を用意した。エチレングリコールを添加する溶液と添加しない溶液を準備した。エチレングリコールの添加量は、スルファミン酸ニッケル水溶液に対して、100 分の 1 とした。Pt 電極付き SiC メンブレン構造を有する電気化学セルに溶液を導入し、送液ポンプを用いて、溶液を流しながら、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。その後、電位制御を行いながら、酸素とニッケルの吸収端にエネルギーを合わせて、軟 X 線吸収分光測定を行った。実験は、SPring-8 BL17SU にて行った。

３．結果および考察

図 1 にサイクリックボルタンメトリーの測定結果を示す。エチレングリコールを添加すると、エチレングリコールを添加しない場合と比較して、その振る舞いが変わっていることがよくわかる。特に還元電位での振る舞いが大きく異なっており、エチレングリコールを添加することで、還元特性が向上していることが分かる。このことは、ニッケルが Pt 電極上に還元されて析出していると推察される。

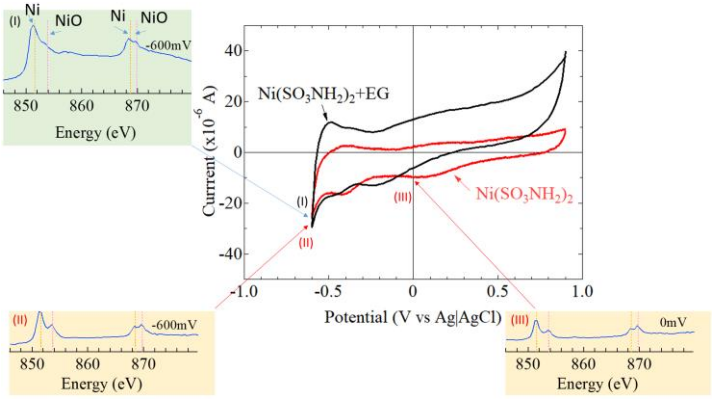


Fig. 1 Cyclic voltammograms of Pt/SiC electrode in sulfamate aqueous solution with/without ethylene glycol (EG) and typical X-ray absorption spectra measured at 0 and -600 mV.

次に、電位を+900 mV から-600 mV まで、ついで-600 mV から+900 mV まで、100 mV 毎に定電位保持しながら、ニッケル吸収端における軟 X 線吸収分光スペクトルの電位依存性を測定した。図 1 に典型的なスペクトルを示す。エチレングリコールを添加していない場合には、-600 mV と 0 mV ではスペクトルの形状は、ほとんど同じである。ニッケルと酸化ニッケルに由来するスペクトルが観測されている。エチレングリコールを添加した場合には、0 mV では、エチレングリコールを添加してない場合(II)と同じようなスペクトル形状を示す。一方で、-600 mV でのスペクトル形状では、その形状が大きく変化し、酸化ニッケルに由来するピーク構造が減少し、ニッケルに由来するピーク構造が増加している様子が分かる。これらの結果から、還元電位において、エチレングリコールを添加した溶液では、Pt 電極表面にニッケルの析出していることが分かった。サイクリックボルタンメトリーだけでは、Pt 電極表面の酸化還元反応に関する生成物の電子状態の詳細を特定することは難しいが、放射光軟 X 線吸収分光と組み合わせることで、固液界面での電子状態及び反応機構の解明ができると考えられる。

(1) T. Ishihara, T. Tokushima, Y. Horikawa, M. Kato and I. Yagi, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 10401 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. 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8）

座長:岩瀬 和至(東北大学)

2021年9月8日(水) 15:45 〜 16:30 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[1K19] CuSCN/スチルバゾリウム色素ナノ構造ハイブリッド薄膜の電気化学的自己組織化における色素導入機構

○津田 勇希[1]、中村 天彰[1]、上野 篤彦[1]、宇田 恭太[1]、山門 凌平[1]、岡田 修司[1]、スタッドラー フィリップ[2]、吉田 司[1]（1. 山形大学、2. リンツ大学）

15:45 〜 16:00

[1K20] Cu_2O 電極を用いた CO_2 の電解還元

○嶺岸 耕[1]、小森 大輝[1]、江部 広治[1]、山口 信義[1]、杉山 正和[1]（1. 東京大学）

16:00 〜 16:15

[1K21] 金属担持有機構造体による選択的な CO_2の高速電解還元

○加藤 慎太郎[1]、橋本 啄哉、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1]（1. 大阪大学基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センター）

16:15 〜 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1K19

CuSCN/スチルバゾリウム色素ナノ構造ハイブリッド薄膜の電気化学自己組織化における色素導入機構

○津田勇希[1], 中村天彰[1], 上野篤彦[1], 宇田恭太[1], 山門凌平[1], 岡田 修司[1], , Philipp Stader[2], 吉田 司[1] （山形大[1], リンツ大[2]）

Dye loading mechanism of electrochemical self-assembly of CuSCN/stilbazolium dye nano hybrid thin films
Yuki Tsuda[1], Tensho Nakamura[1], Atsuhiko Ueno[1], Kyota Uda[1], Ryohei Yamakado[1], Shuji Okada[1], Philipp Stader[2] and Tsukasa Yoshida[1] (Yamagata Univ.,[1] Linz Univ. [2])

１．目的

化学的相互作用によって自発形成される無機/有機ハイブリッド材料は、協奏的新規機能発現の観点から興味深い。我々は p 型無機半導体である CuSCN のカソード電析浴に、4-*N*,*N*- dimethylamino-4-*N*’-methylstilbazolium tosylate (DAST, Fig. 1)を添加することで、協奏的蛍光機能を持つ CuSCN/DAS ハイブリッド膜の創出に成功した。同系は、電解浴中の DAST 濃度によって種々のハイブリッド構造を与え、色素導入機構の遷移が確認された[1]。本研究では、CuSCN 原料濃度 C_{comp} (mol dm^{-3})、DAST 濃度 C_{DAS} (mol dm^{-3}) を種々変化させて製膜し、CuSCN/スチルバゾリウム色素における色素導入機構の解明を試みた。

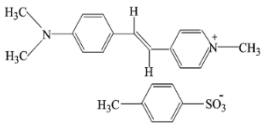


Fig. 1 DAST の構造

２．実験

等量の 0.5-5.0 mM $Cu(ClO_4)_2$ と LiSCN、支持塩として 0.1 M $LiClO_4$ を含む電解浴中に 10-200 μM DAST を加えたメタノール溶液中、FTO ガラス回転ディスク電極(RDE, ω = 500 rpm) を+0.2 V vs. Ag/AgCl に 300 秒カソード電解した。DAS 析出量は吸光度法で求めた。

３．結果および考察

電解浴中の C_{DAS} が低く C_{comp} が高い領域では、DAS の導入は拡散律速となり、CuSCN の粒内に取り込まれた複合膜となる。一方、高 C_{DAS} かつ低 C_{comp} 領域では、表面反応が律速となり、無機/有機相分離したユニークなナノ構造を有するハイブリッド膜となる[1]。この異なる色素導入機構をそれぞれ式化し、色素導入機構の遷移電解浴条件を求めることによって色素導入機構を明らかにすることを目的とした。

CuSCN の電解析出は Cu^{2+} と SCN^-イオンの 1:1 錯体 ($[Cu(SCN)]^+$) の輸送律速反応である。

$$[Cu(SCN)]^+ + e^- \rightarrow CuSCN \quad (1)$$

前駆体錯体濃度と拡散係数(C_{comp}, D_{comp})を導入したレビッチ式により電解電流が記述され、ファラデー効率が100%と仮定すると、CuSCN の析出レート P_{CuSCN} (mol cm^{-2} s^{-1})は

$$P_{CuSCN} = \frac{J}{F} = 0.62 \times C_{comp} \times D_{comp}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

となる。拡散律速領域であれば、DAS の析出レート P_{DAS} (mol cm^{-2} s^{-1})も同様に、以下のように記述できる。

$$P_{DAS} = 0.62 \times C_{DAS} \times D_{DAS}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

一方、表面反応律速導入は、電極表面の平衡式で記述でき、

$$P_{CuSCN} + 0.5\, C_{DAS} \rightleftarrows P_{DAS} \quad (4)$$

その反応安定度定数 K と Eq. (2)より、以下のように記述できる。

$$P_{DAS} = K \times 0.62 \times D_{comp}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \times C_{comp} \times {C_{DAS}}^{0.5} \quad (5)$$

ここで、種々の C_{DAS} と C_{comp} の組合せについて製膜し、それぞれの C_{comp} について P_{DAS} を C_{DAS} に対してプロットすると Fig. 2 の様な関係が現れた。赤い直線および多色の曲線はそれぞれの色素導入機構の式 Eq.(3)と Eq. (5)から計算された P_{DAS} を表しており、プロットに対し良くフィッティングしていることから、それぞれの式の確からしさが確認された。さらに、色素導入機構の遷移点である C_{DAS} は、

$$C_{DAS} = (80.3 \times C_{comp})^2 \quad (6)$$

となり、CuSCN/DAS ハイブリッド薄膜における色素導入機構は以下のように記述することが出来た。

$$P_{DAS} = \begin{cases} 0.62 \times D_{DAS}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \times C_{DAS} & C_{DAS} \leq (80.3 \times C_{comp})^2 \\ K \times 0.62 \times D_{comp}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \times C_{comp} \times {C_{DAS}}^{0.5} & C_{DAS} > (80.3 \times C_{comp})^2 \end{cases} \quad (7)$$

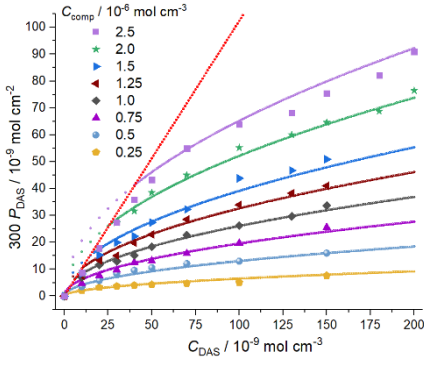


Fig.2 種々の C_{comp} における C_{DAS} に対する P_{DAS} の実験値のプロットと、式より算出された P_{DAS} (直線：拡散律速　曲線：表面反応律速)

[1] Y. Tsuda et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**(9), B3098-B3102 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K20

Cu_2O 電極を用いた CO_2 の電解還元

○嶺岸耕[1]，小森大輝[1]，江部広治[1]，山口信義[1]，杉山正和[1]（東京大[1]）

Electrochemical reduction of CO_2 using Cu_2O electrodes
Tsutomu Minegishi,[1] Daiki Komori,[1] Hiroji Ebe,[1] Shingi Yamaguchi,[1] and Masakazu Sugiyama[2] (Univ. of Tokyo[1])

１．目的

地球規模での環境への影響が危惧されていることから，世界的に CO_2 排出抑制が叫ばれている．このような状況下，CO_2 から有用物質を得る手法として電解還元が注目されている．多くの電極触媒では CO およびギ酸が得られるが，Cu を電極触媒として用いると CH_4 や C_2H_4，C_2H_5OH が得られる事が知られている．(1) 最近，Zn を添加した Cu_2O を電極触媒に用いることで 500 時間にわたって30%以上の選択率で C_2H_4 を生成することが報告された．(2) 今回，Cu_2O を電着によって基材上に形成する際の堆積量が C_2H_4 選択率に影響することが明らかになったので報告する．

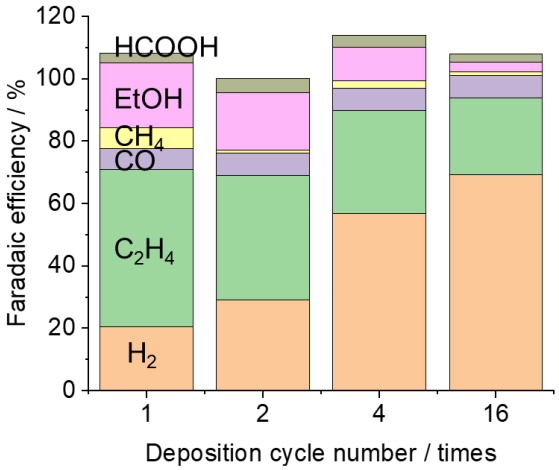


Fig. 1 Faradaic efficiencies for Cu_2O electrodes prepared with different deposition amounts.

２．実験

Cu_2O 電極は基材にカーボンブラックが塗布されたカーボンペーパーを基材に用い，硫酸銅および硫酸亜鉛を Cu および Zn 源とした電着によって調製した． 調製した Cu_2O 電極はガス拡散電極として評価した．電解液に 1 M の $KHCO_3$ 水溶液(pH 8-9)を用い，ポテンショスタット(北斗電工，HZ-7000)に試料，可逆水素電極(RHE)，対極として Pt メッシュ電極を接続した 3 電極系で計測を行った．気相生成物はマイクロ GC(ジーエルサイエンス，Agilent 990 マイクロ GC)を用いたオンライン分析を行い，生成物の経時変化を明らかにした．液相生成物は反応終了後の反応液を採取して FID-GC(アジレント，8890GC システム)により分析することで評価した．

３．結果および考察

図 1 に Cu_2O 電極の堆積量を 24 倍まで変化させた場合の生成物分析結果を示す．気相生成物は反応開始から 10 時間後でのオンライン分析から得られた結果から，液相生成物は約 24 時間反応を行った後に電解液を採取して分析した結果が示されている．堆積量を減らすとともに H_2 生成が抑制され，C_2H_4 の選択率が顕著に増大していることがわかる．電着量が最も少ない試料では C_2H_4 の電流効率が 50%を超えた他，エタノールが約 20%の電流効率で得られている．発表においては生成物および過電圧の経時変化に加え，X 線回折および走査型電子顕微鏡を用いた構造評価の結果についても報告する．

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）の委託業務（JPNP18016）の結果得られたものです．

(1) Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, and O. Koga, *Electrochimica Acta* 39, 1833-1839 (1994).
(2) 平成 30 年度中間年報　NEDO 先導研究プログラム(20190000000230) (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K21

金属担持有機構造体による選択的な CO_2 の高速電解還元

○加藤慎太郎[1]，橋本啄哉，原田隆史[1]，中西周次[1]，神谷和秀[1]（阪大基礎工学研究科附属太陽エネ研[1]）

High-Rate and Selective CO_2 Electrolysis by Metal-Doped Covalent Organic Frameworks
Shintaro Kato,[1] Takuya Hashimoto, Takashi Harada,[1] Shuji Nakanishi,[1] and Kazuhide Kamiya[1] (RCSEC, Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.[1])

1．目的

二酸化炭素(CO_2)の電解還元は，人工光合成の要素技術としてその高活性化が強く望まれている．近年，ガス拡散電極(GDE)を用いた気体状 CO_2 の直接電解還元によって，反応を高速化する試みが活発になりつつある．そのような背景から，GDE を用いた高速電解下においても分子レベルでの設計によって高活性かつ高い選択性を実現できる電極触媒材料が求められる．そこで，我々は多孔質高分子材料である共有結合性トリアジン構造体の細孔内に金属活性中心がドープされた M-CTF に着目した．当研究室では M-CTF がその中心金属種に由来した多様な選択電極触媒能を示すことを見出してきた[1,2]．しかし，GDE を用いた高速電解下における反応性及び選択性などは明らかになっていない．本研究では，各種金属中心を担持した M-CTF を搭載した GDE を用いて，高速 CO_2 電解下における CO_2 電解活性の系統的評価を行った．

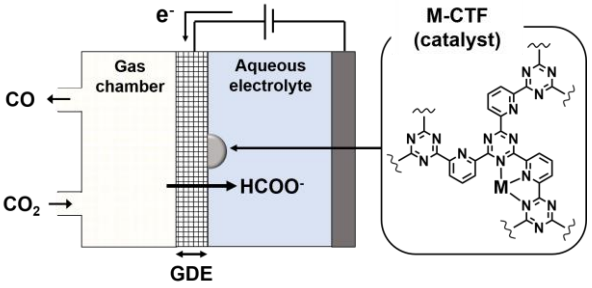


Figure 1. (left) Schematic illustration of GDE carrying M-CTF, (right) Molecular structure of M-CTF.

2．実験

各 M-CTF (M = Ni, Co, Ru, Cu, Sn)を既報[2]に従い合成し，ガス拡散層付きカーボンペーパー上に担持し，作用極とした．電解質として 1 M KOHaq (pH14)を用いた．CO_2 ガスを 9 mL / min の流速でガス室に供給し，-100 mA cm^{-2} での定電流電解を行った(Figure 1).

3．結果および考察

Ni-CTFおよびCo-CTFを触媒として用いた場合ではほぼ90 %のファラデー効率でCOが生成したのに対し，Sn-CTFにおいてはHCOOH生成のファラデー効率が90 %に達した(Figure 2)．一方で、Ru-CTFおよびCu-CTFでは、CO_2還元のファラデー効率は25 %以下に低下し、競合するHERが主反応となった．CO およびHCOOH生成の過程で1電子還元中間体としてそれぞれCOOHおよびOCOHを経由することが知られている(Figure 3)[3]．第一原理計算から、CTF中に担持された単一原子上でこれら中間体の安定性に変化が生じ、それに伴って生成物選択性が発現したことが明らかになっている．つまり、高速電解条件下においても触媒表面の分子レベルでの設計が反応系全体の性能に反映することを意味している．当日は第一原理計算を用いた詳細な反応メカニズムについても議論する．

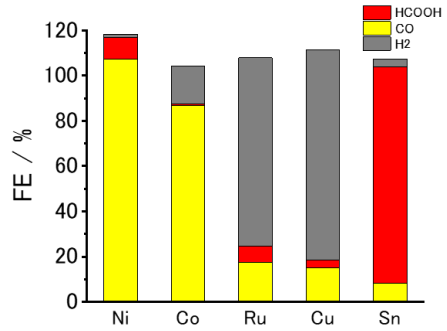


Figure 2. Faradaic efficiency of CO_2RR & HER with M-CTFs (M = Ni, Co, Ru, Cu, Sn)

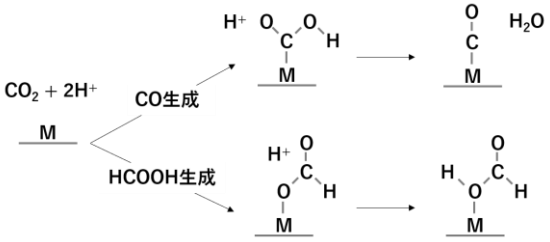


Figure 3. Reaction pathway for CO and HCOOH generation (M = metal)

(1) K. Kamiya. *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 8339.
(2) S. Kato, K. Iwase, T. Harada, S. Nakanishi, and K. Kamiya. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 29376.
(3) L. Gong, X. Wang, T. Zheng, J. Liu, J. Wang, Y. C. Yang, J. Zhang, X. Han, L. Zhang, and Z. Xia., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*, 3555.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション10（一般講演9）

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)

2021年9月8日(水) 16:30 ～ 17:15 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[1K22] スズ原子で修飾した金属銅ナノ粒子触媒による選択 CO_2電解還元

○神谷 和秀[1]、Wu Yuxin[1]、岩瀬 和至[1,2]、原田 隆史[1]、中西 周次[1] （1. 大阪大学、2. 東北大学）

16:30 ～ 16:45

[1K23] 銅系層状複水酸化物からなる二酸化炭素還元電極触媒の開発

○平野 杜萌[1]、岩瀬 和至[1]、本間 格[1] （1. 東北大学大学院多元物質科学研究所）

16:45 ～ 17:00

[1K24] 異なる金属中心の形態を有するコバルト窒素ドープ炭素材料の合成と二酸化炭素還元活性

○岩瀬 和至[1]、神谷 和秀[2]、Herranz Juan[3]、Ebner Kathrin[3]、Diercks Justus[3]、原田 隆史[2]、Schmidt Thomas[3]、本間 格[1]、中西 周次[2] （1. 東北大学、2. 大阪大学、3. ポールシェラー研究所）

17:00 ～ 17:15

©公益社団法人 電気化学会

1K22

スズ原子で修飾した金属銅ナノ粒子触媒による選択 CO_2 電解還元

○神谷 和秀[1]，Wu Yuxin[1]，岩瀬和至[1,2]，原田隆史[1]，中西周次[1]（大阪大[1]，東北大[2]）

Modification of Low-coordinated Surface Sites of Cu Nanoparticles with Sn-atoms Suppresses Competitive H_2 Evolution in CO_2 Electrolysis

Kazuhide Kamiya,[1] Wu Yuxin,[1] Kazuyuki Iwase,[1,2] Takashi Harada[1] and Shuji Nakanishi[1] (Osaka Univ.,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

CO_2 の高効率な資源化はエネルギーおよび環境の両問題の解決に資する技術としてその開発が強く望まれている。特に水溶液系での電気化学的手法による CO_2 還元反応(CRR)は、クリーンかつ常温常圧で進行することから大きな注目を集めている。金属銅は唯一実効的な速度でエチレンなどの有機化合物を生成することが可能な電極触媒であるが、20%以上の電流効率で競合反応である水素発生(HER)が進行することが課題である。この金属銅触媒上での HER はエッジやステップなどの低配位サイトで進行することから、本研究では低配位サイトを HER に不活性なスズ原子で修飾することで、HER の抑制および CRR 選択性の向上を目指した。

２．実験

金属銅ナノ粒子は酢酸銅(II)水溶液に還元剤である $NaBH_4$ を加えることで作成した。スズ修飾は酢酸銅水溶液に塩化スズ(II)を加えることで行った(Sn/Cu = 0.5~10 atom %) 。得られた触媒をガス拡散電極(GDE)に担持し作用極とし、0.5 M KCl を電解質として用い、ガス状 CO_2 の直接電解により CRR 活性の評価を行った。

３．結果および考察

密度汎関数法(DFT)を用いて、スズ原子の銅ナノ粒子上での熱力学的な安定配置を検討した。Figure 1a に Cu(553)面の各サイトをスズで置換した場合の安定化エネルギーを示す（site a を基準に値が小さい場合がより安定である）。この結果から、第一層目の低配位サイト(site a)が最も熱力学的に安定であることが明らかとなった。

Figure 1b に Sn 添加量に対する各生成物の電流効率を示す。無修飾の銅ナノ粒子と比較して 2.5%以下の低濃度のドープ領域において、H_2 の発生が抑制され、CO および CH_4 の生成の増加が確認された。一方で、5%以上の添加量においてはギ酸が主生成物として観測された。(1) これは、低濃度のスズ添加では選択的に低配位サイトが置換されることで、HER が抑制され相対的に CRR 選択性の高い平坦なサイトの活性が強調されたことに起因すると考えられる(Figure 1c)。また、高濃度のスズをドープした場合ではスズが凝集しギ酸の発生サイトとして機能したと推察している。当日は反応メカニズムの DFT による詳細な解析や、透過電子型顕微鏡像を用いた元素マッピングなどの結果も合わせて報告する。

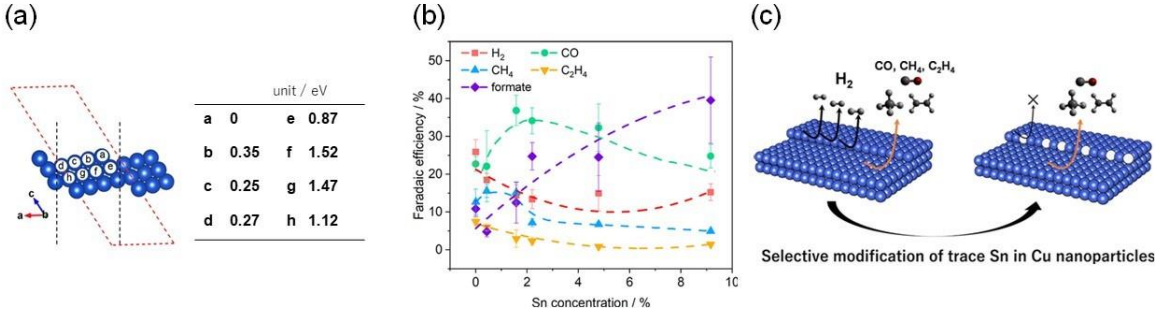


Figure 1 (a) Stabilization energy of different Sn-atom-decorated locations on Cu(553), (b) FEs of gaseous product and formate after 1 h of CRR tests using Cu and Cu/Sn catalysts with different Sn contents under a constant current density of 200 mA cm^{-2}. (c) Illustration summarizing the selective modification of Sn on Cu nanoparticles and CRRs.

(1) Y. Wu, K. Iwase, T. Harada, S. Nakanishi, K. Kamiya, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021,** *4*, 4994.

この成果は、NEDO の委託業務（JPNP18016）の結果得られたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K23

銅系層状複水酸化物からなる二酸化炭素還元電極触媒の開発

○平野杜萌[1]，岩瀬和至[1]，本間格[1]（東北大多元研[1]）

Copper-aluminium layered double hydroxide as electrocatalysts for carbon dioxide reduction
○Tomo Hirano,[1] Kazuyuki Iwase[1] and Itaru Honma[1] (Tohoku Univ[1])

１．目的

電気化学的二酸化炭素還元(CO_2RR)は、二酸化炭素を還元変換し再資源化する手法として注目され、一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)、メタン(CH_4)等が生成しうる。既報では、銅(Cu)電極及び Cu 合金等が高い効率で CO_2RR を進行させることが報告されている。銅合金の中で、Cu-アルミニウム(Al)合金は比較的高い CO_2RR 活性を有することが、近年理論計算より提唱された [1]。また酸化物である銅触媒は、高い CO_2RR 触媒として機能することが報告されている [2]。そこで本研究では、Cu を含み、複数の元素を構造内に有する酸化物触媒として、層状複水酸化物(LDH: layered double hydroxide)に着目した。LDH は層状物質であり、合成条件によりその形態や組成を制御できる。本研究では特に、合成条件を変化させて Cu 及び Al を構造内に有する LDH(Cu-Al/LDH)を合成し、CO_2RR 活性を評価した。

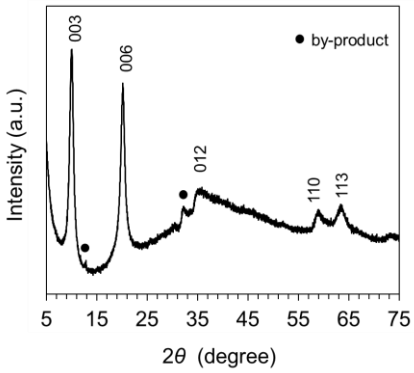


Fig1. Cu-Al/4-150 の XRD パターン

２．実験

Cu-Al/LDH は、硝酸銅及び硝酸アルミニウムを溶解させた溶液を炭酸ナトリウム溶液に滴下することで合成した。合成時の温度および溶液の pH を変化させることで、5 つの試料を合成した。CO_2RR 活性の評価は、ガス拡散電極(GDE)を作用極とした電気化学セルにおいて、1M $KHCO_3$ を電解液とし、30 分の定電流電解を行うことにより評価した。

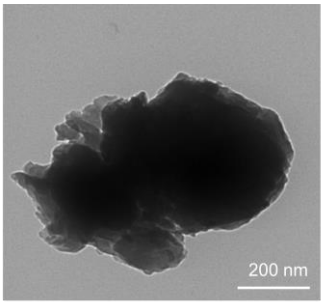


Fig2. Cu-Al/4-150 の TEM 像

３．結果および考察

本研究では、金属塩前駆体の滴下する溶液の pH(4 or 8)及びその温度(室温～150ºC)を調整する事により、種々の Cu-Al/LDH を合成した。本要旨では、一例として、pH4 にて水熱条件(150 ºC)で合成した試料について説明する(以下サンプル名は Cu-Al/4-150 とする)。粉末 X 線回折(XRD)パターンより、LDH の層状構造に帰属できるピークが 10.1º 及び 20.2º に確認された(Fig.1)。フーリエ変換赤外線分光測定からも LDH の構造に帰属できるピークが確認され、LDH の生成が示された。透過型電子顕微鏡(TEM)像からは、Cu-Al/4-150 の粒子径は 500 nm 程度であった(Fig.2)。CO_2RR 活性を評価したところ CO 及び HCOOH が CO_2RR 活性の主生成物であり、Cu-Al/4-150 は 50 mA の定電流条件で、CO の FE=42%、HCOOH の FE=22%を達成した(Fig.3)[4]。当日はその他構造解析の詳細や、他の条件で合成した Cu-Al/LDH の測定結果についても議論する。

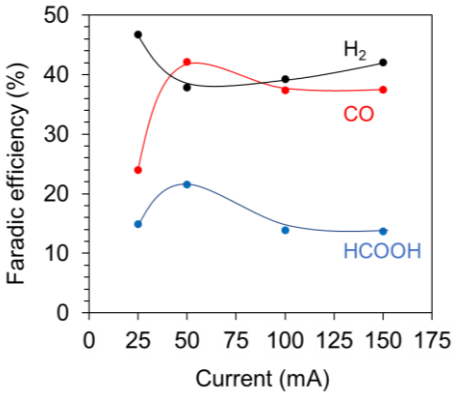


Fig3. Cu-Al/4-150 の CO_2RR 活性の印加電流値依存性

(1) Miao Z. *et al., Nature,* **581**, 178-183(2020). (2) Christina W. *et al., Nature*, **508**, 504-507(2014). (3) F. Wang *et al., Sens. Actuators B,* **273**, 41-47(2018). (4) **T. Hirano** *et al., in preparation*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K24

異なる金属中心の形態を有するコバルト窒素ドープ炭素材料の合成と二酸化炭素還元活性

○岩瀬和至[1]，神谷和秀[2]，Herranz Juan[3]，原田隆史[2]，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]）

Synthesis of Co−N doped carbon materials with different Co speciation and their electrocatalytic activity for carbon dioxide reduction reaction

○Kazuyuki Iwase,[1] Kazuhide Kamiya,[2] Juan Herranz,[3] Takashi Harada,[2] 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

電気化学的二酸化炭素還元反応(CO2RR : carbon dioxide reduction reaction)は、次世代の炭素固定手法として注目される。CO2RR 触媒として近年、金属―窒素構造を炭素担体に熱処理によりドープした、金属―窒素ドープカーボン(M−N−C)が注目されている。有機錯体の中では、コバルト(Co)環状錯体(例えばポルフィリン)が比較的高い CO2RR 活性を示す[1]ことから、Co−N 構造を有する Co−N ドープカーボン(Co−N−C)は CO2RR 触媒として有望である[2]。実際既報ではいくつか活性が高い Co−N−C も報告されているものの、その触媒活性(例えば、一酸化炭素(CO)生成電流効率)は報告により大きく異なっており、高活性を示す活性中心の構造、及びその合成・設計の指針は不明確である。そこで本研究では、Co−N−C を合成する際の前駆体の熱処理温度を系統的に変化させ、Co の形態を単原子状 Co から粒子状 Co へと制御し、それらの CO2RR 活性と構造解析の結果を比較することで、高活性触媒の合成・設計指針を明らかにすることを目的とした。

２．実験

Co−N−C は既報[3]を参考に合成した。Co−N 錯体、N 含有高分子、炭酸ナトリウムをボールミルにて混合することにより前駆体を得た。得られた前駆体を還元雰囲気で所定の温度(650ºC, 700 ºC, 750 ºC)で 30 分間熱処理した後に酸洗いを行い乾燥させた。さらに、再度 950 ºC で 1 時間熱処理することでサンプルを得た。CO2RR 活性は、触媒をグラッシーカーボン板電極に塗布したものを作用極とし、CO_2 飽和した 0.1M $KHCO_3$ 溶液で評価した。

３．結果および考察

Co 中心周りの配位構造を広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)により解析した。一段階目の熱処理温度が 650ºC のサンプル(Co−N−650)では、全ての Co 種は N 原子に配位され、単原子状態で存在した。一方、一段階目の熱処理温度を 700ºC (Co−N−700)及び 750ºC (Co−N−750)と上昇させるに従い Co−N 結合が崩壊し、金属 Co の凝集体が生成した(Fig. 1(a))。CO2RR 活性を評価したところ、CO が主生成物として得られ、CO 生成の電流効率は全てのサンプルでおよそ 10%から 40%程度であった。CO 生成の部分電流密度(j_{CO})の電位依存性を調べたところ、より高温で熱処理したサンプルでは Co−N 構造を有する単原子状 Co の割合が低くなるにも関わらず、より高い j_{CO} を示した(Fig. 1(b))[4]。当日は、透過型電子顕微鏡等による構造解析の結果、電気化学測定の結果の詳細、第一原理計算から考察した反応メカニズムについても議論する。

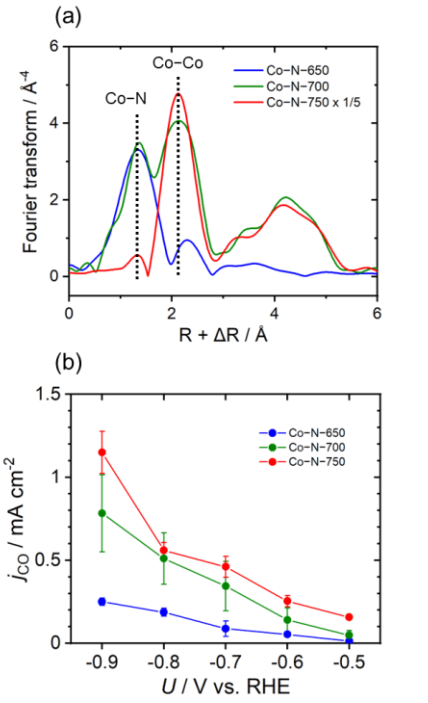


Fig. 1 (a) FT-EXAFS and (b) j_{CO} of synthesized Co−N−C.

(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.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 15122 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. 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11（一般講演10）

座長:今西 哲士(大阪大学)

2021年9月9日(木) 09:00 〜 10:00 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[2K01] ATR-SEIRAS法による Ptナノ粒子を修飾させた GaN水分解光触媒上でのキャリア移動観測

○芦村 秀[1]、吉田 真明[1] （1. 山口大学大学院創成科学研究科）

09:00 〜 09:15

[2K02] 菱マンガン鉱水分解触媒の開発と X線吸収分光による局所構造分析

○坂井 ありす[1]、吉田 真明[1] （1. 山口大学大学院）

09:15 〜 09:30

[2K03] 半球空洞型コバルト酸素生成触媒の開発とオペランド XAFSによる機能解明

○荒木 優作[1]、吉田 真明[1] （1. 山口大学大学院創成科学研究科）

09:30 〜 09:45

[2K04] 原子精度でサイズ制御された金クラスターの電極触媒活性

○川脇 徳久[1]、三富 優介[1]、西 直樹[1]、田中 智也[1]、根岸 雄一[1] （1. 東京理科大学）

09:45 〜 10:00

©公益社団法人 電気化学会

2K01

ATR-SEIRAS 法による Pt ナノ粒子を修飾させた GaN 水分解光触媒上でのキャリア移動観測

○芦村　秀[1]，吉田真明[1]（山口大[1]）

Observation of carrier transfer in Pt nanoparticle modified GaN-photocatalyst for water splitting by ATR-SEIRAS

Shu Ashimura,[1] Masaaki Yoshida[1] (Yamaguchi Univ.[1])

１．目的

近年、水分解光触媒による水素製造法が注目を集めている。光触媒は光を吸収すると励起キャリアを生成し、励起キャリアが助触媒に移動することで光触媒反応が進行する(Fig.1)。しかし、励起キャリアの移動に関する知見は少なく、その観測が望まれている。そこで本研究では、全反射型の表面増強赤外分光(ATR-SEIRAS)法を用いて、紫外光照射下における GaN 光触媒上の Pt 助触媒の CO 伸縮振動のスペクトルを測定し、Pt 助触媒の局所電位が CO の振動数に対応することを利用することで、GaN 光触媒から Pt 助触媒への励起キャリアの移動を観測した(1)。

２．実験

光電着法により Pt 粒子を n 型 GaN 基板上に電着し、Pt の電着量が異なる Pt/GaN 光触媒を作製した。続いて、CO 飽和下の 0.1M Na_2SO_4 水溶液中で In-situ ATR-SEIRAS 測定を行い、紫外光照射下における変化を追跡した(Fig.2)。

３．結果および考察

Pt の電着量が異なる 3 種類の Pt/GaN 光触媒について In-situ ATR-SEIRAS 測定を行った(Fig.3)。すると、紫外線照射前には 2065cm^{-1} 付近に CO の伸縮振動に帰属される吸収ピークが観測された(点線)。その後、紫外線を照射すると、Pt 電着量の少ない Pt/GaN 光触媒では吸着 CO の振動数が低波数側にシフトした(緑、青)。これは、GaN 光触媒から Pt 助触媒に励起電子が移動したためで、移動した励起電子が Pt 上での還元反応に関与していることを示唆している。一方で、電着量の多い Pt/GaN 光触媒では、紫外線照射によって CO の振動数が高波数側に移動しており(赤)、励起電子だけでなく正孔(ホール)も Pt 助触媒に移動したことを示唆している。Pt 助触媒に移動した正孔は励起電子と再結合反応を起こしていると考えられ、この反応は光触媒の機能低下につながっている。

以上の結果から、Pt を密に電着すると励起電子だけでなく正孔も移動することが示唆された。ゆえに、適切な Pt 電着量が電荷分離において重要であり、優れた水分解反応を起こすことが明らかとなった(Fig.4)。本発表では測定法や結果、Pt 電着量と Pt/GaN 光触媒上のキャリア移動との相関についての詳細な説明をする予定である。

(1) M. Yoshida, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13218 (2009).

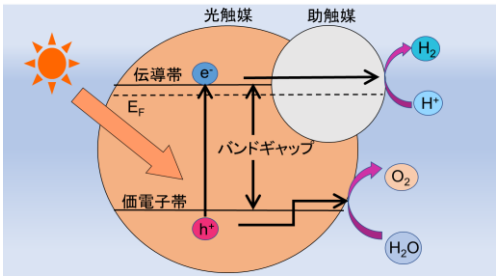


Fig.1 光触媒内における励起キャリア移動

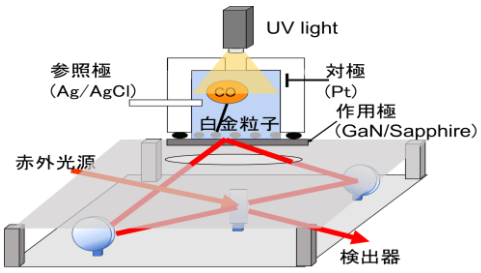


Fig.2 In-situ ATR-SEIRAS 装置

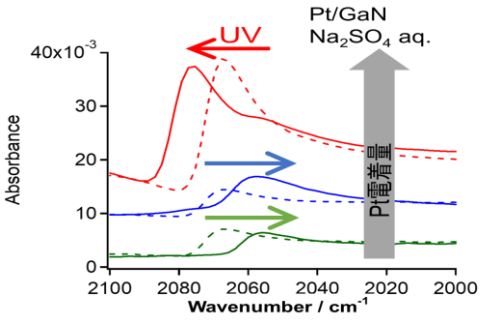


Fig.3 Pt 電着量による SEIRA スペクトルの変化(実線：光照射下)

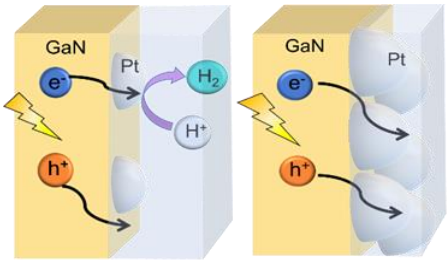


Fig.4 Pt 電着量とキャリア移動との関係

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K02

菱マンガン鉱水分解触媒の開発と X 線吸収分光による局所構造分析

○坂井ありす，吉田真明（山口大学 大学院創成科学研究科）

Development of rhodochrosite water electrolysis catalyst
and its local structure analysis by X-ray absorption spectroscopy

Arisu Sakai, Masaaki Yoshida (Yamaguchi Univ.)

１．目的

持続可能な社会の実現への糸口として、再生可能エネルギーを利用した水素製造が注目を浴びている。しかし水の電気分解により水素を製造する場合、過電圧の影響による酸素生成側の反応効率の低さが課題となっている。そのため様々な酸素生成触媒が提案されてきたが、なかでも近年、酸化マンガンが優れた酸素生成触媒として機能することが報告され、多くの研究グループによって開発が進められている [1, 2, 3]。本研究では全く新しい開発法として、$MnCO_3$ を主成分とする菱マンガン鉱を粉砕したものを触媒とした。さらに、開発した鉱物触媒の反応モデルについて電子状態や局所構造の観点から解明することを目的に、X 線吸収微細構造(XAFS)法により分析を行った。

２．実験

$MnCO_3$ 鉱物をハンマーやメノウ乳鉢で砕き、さらに回転数 200 rpm で湿式ボールミル処理して触媒を作製した。次に作製した鉱物触媒について、SEM による表面観察や電気化学測定による触媒活性試験を行った。また、放射光施設 SPring-8 で、透過法・He 転換電子収量法による Mn-K 端 XAFS 測定を行った。

３．結果および考察

最初に、ボールミル処理後の鉱物が粒径数百 nm の均一な粒子となっていることを SEM で確認した。続いて電気化学活性試験により、鉱物をボールミル処理することで触媒活性を持たせられることが明らかとなった。さらに XAFS 測定の結果、鉱物触媒内の Mn の価数が 2 価であることが示された。また、透過法（バルク敏感）と電子収量法（表面敏感）の測定結果を比較すると、ピーク強度やデバイ-ワラー因子に差異が見られることから、鉱物触媒の表面は内部と比べて構造に歪みを持つことが示唆された。したがって本研究で開発した $MnCO_3$ 鉱物触媒は、ボールミル処理で表面構造に歪みが生じて反応サイトとして機能するため、優れた水分解活性を示すものと考察した。

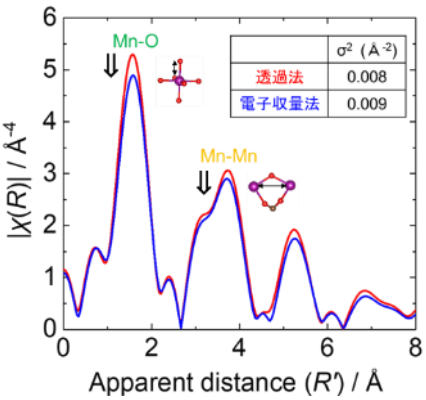


Fig. 1　$MnCO_3$ 鉱 XAFS 解析

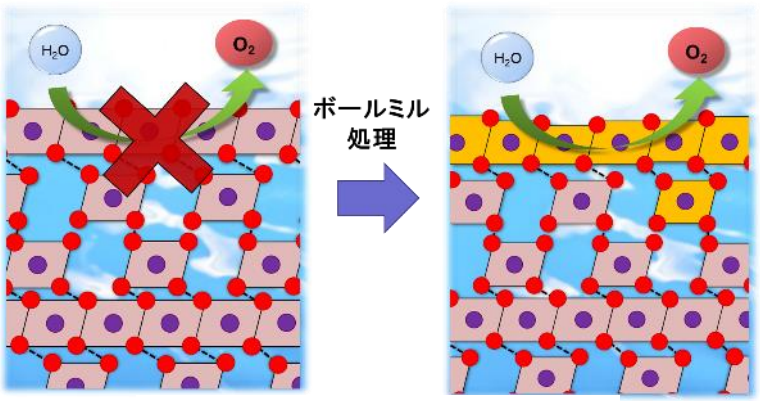


Fig. 2　水分解触媒活性の発生

[1] A. Ramirez *et al.*, ***J. Phys. Chem.***, **2014**, 118, 26
[2] Y. Meng *et al.*, ***J. Am. Chem. Soc.***, **2014**, 136, 32
[3] S. Tsunekawa *et al.*, ***J. Phys. Chem. C***, **2020**, 124, 43

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K03

半球空洞型コバルト酸素生成触媒の開発とオペランド XAFS による機能解明

○荒木優作[1]，吉田真明[1]（山口大[1]）

Development of the hemispherical-cavity-type cobalt electrocatalysts for oxygen generation and its functional elucidation by operando XAFS

Yusaku Araki[1], Masaaki Yoshida,[1] (Yamaguchi Univ.[1])

１．目的

近年、エネルギー問題を解決するため、水素エネルギーの利用が注目されている。しかし、現在の水素製造法は化石燃料を用いたものが主流となっており、その解決方法の一つとして、将来的には再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素製造法の確立が望まれている。この水の電気分解では、水素生成反応に比べて酸素生成の反応効率が比較的良くないため、高効率な酸素生成触媒の開発が幅広く進められている。その一例として最近、Co イオンを含む炭酸溶液中で電析した炭酸コバルト(Co-C_i)触媒が優れた水分解触媒として機能することが報告されている[1]。そこで本研究では、ポリスチレン粒子膜を鋳型にしてサブナノ空孔を形成する粒子膜転写法[2]に着目し、これまでの平坦な触媒とは異なる半球空洞型の Co-C_i 触媒の開発を目的に実験を行った。さらに、オペランド X 線吸収微細構造(XAFS)観測によって Co の局所構造を調べることで、水分解反応の機能解明を行った。

２．実験

ポリスチレン粒子膜転写法を用いて、ITO 基板上に半球型空洞状 Co-C_i 触媒を電析した。続いて、SEM,EDX,XPS などのキャラクタリゼーションを行い、3 電極式の電気学セルを用いて触媒の活性試験を行った。さらに、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー(KEK/PF)の BL9A において、オペランド Co-K 端 XAFS スペクトルを測定した。

３．結果および考察

最初に、SEM 観察を行い、粒子膜転写法で作製した触媒は表面に数百 nm の均一な空孔を持つことを確認した。続いて、EDX や XPS で Co-C_i 触媒を形成できていることを確認した。次に、触媒活性を調べるため、薄膜状と半球空洞型の Co-C_i 触媒の酸素発生電流を観測した。すると、薄膜状の触媒に比べ、半球空洞型触媒は高い酸素発生電流を示し、触媒の形状を変化させることで触媒活性を向上できることが示された(Fig.1)。

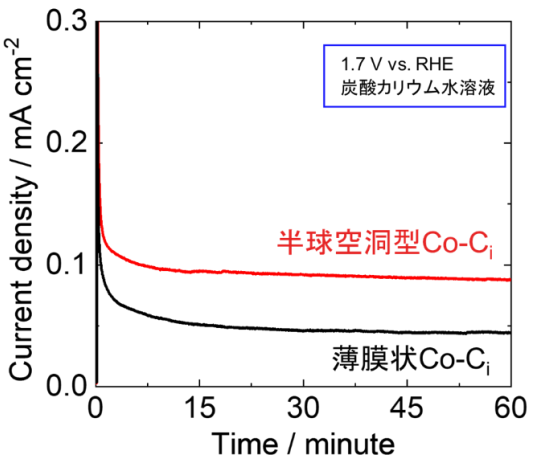


Fig.1 半球空洞型触媒の酸素発生電流

続いて、触媒の電子状態や局所構造を調べるため、触媒活性電位(1.7V)における半球空洞型 Co-C_i 触媒の Co-K 端 XAFS 測定を行った。その結果、調製した触媒に電極電位を印加すると、XAFS スペクトルの吸収端が高エネルギー側にシフトし、触媒内の Co が酸化されることが示された。また、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析を行うと、CoOOH の Co-O と Co-Co ピークと一致することが分かり、触媒内の Co は CoOOH 構造をとっていることが示唆された。以上のことから、半球空洞型 Co-C_i 触媒は CoOOH 構造を取っており、活性電位で生成された高酸化数 Co が活性サイトとして機能することで、優れた水分解触媒として働くことが明らかになった。

[1] K. S. Joya et al., Adv. Energy Mater., 2014, 4, 1400252
[2] K. Wang et al., Anal. sci., 2020, 36, 27-34

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K04

原子精度でサイズ制御された金クラスターの電極触媒活性

○川脇徳久[1]，三富優介[1]，西直樹[1]，田中智也[1]，根岸雄一[1]，（東理大[1]）

Thiolate-protected gold nanoclusters as an electrocatalyst in water-splitting reaction and fuel cells

Tokuhisa Kawawaki,[1] Yusuke Mitomi,[1] Naoki Nishi,[1] Tomoya Tanaka,[1]and Yuichi Negishi [1] (Tokyo Univ. of Sci.[1])

１．目的

水分解光触媒と燃料電池からなる，水素エネルギー社会を実現するためには，hydrogen evolution reaction（HER），oxygen evolution reaction（OER），及び oxygen reduction reaction（ORR）の反応効率をさらに高めることが不可欠である[1]．近年になり，チオラート（SR）により保護された金クラスター（$Au_n(SR)_m$），及びその合金クラスターは，それら 3 つの反応のモデル触媒になり得ることが示されており，さらに$[Au_{24}Pt(C6T)_{18}]^0$（C6T = hexanethiolate）は，高活性で知られる既存の Pt ナノ粒子触媒よりも高い HER 活性を示すことが報告されている[2]．しかし，これまでの先行研究では，各研究グループが異なる実験条件にて活性評価を行っているために，それらの研究結果より，3 つの反応の高活性化への深い理解を得ることは困難であった。そこで，本研究では，異なる「構成原子数」，「配位子官能基」，及び「異種元素種」を含む金クラスター（$Au_n(SR)_m$; n = number of Au atoms and m = number of thiolate）及びその合金クラスターについて，同一の実験条件にて，HER，OER，及び ORR 活性を評価した．

２．実験

異なる「構成原子数（$[Au_{25}(PET)_{18}]^0$ (PET = 2-phenylethanethiolate)，$[Au_{38}(PET)_{24}]^0$，$[Au_{130}(PET)_{50}]^0$，$[Au_{144}(PET)_{60}]^0$，$[Au_{329}(PET)_{84}]^0$」（Fig. 1），「配位子官能基（$[Au_{25}(C12T)_{18}]^0$ (C12T = dodecanethiolate)，$[Au_{25}(C6T)_{18}]^0$）」，及び「異種元素種（$[Au_{20.5}Ag_{4.5}(PET)_{18}]^0$, $[Au_{23.7}Cu_{1.3}(PET)_{18}]^0$, $[Au_{24}Pd(PET)_{18}]^0$）」の $Au_n(SR)_m$，及びその合金クラスターを Nafion® と混合することでスラリーを調製し，グラッシーカーボン作用電極上に塗布した．0.2 M $HClO_4$ 水溶液中で，作製した作用極と Pt 対極、及び Ag/AgCl 参照電極で 3 電極式セルを構成し、リニアスイープボルタンメトリー（LSV）によって，HER，OER，及び ORR 活性を評価した．

３．結果および考察

本研究では、$Au_n(SR)_m$ 及びその合金クラスターにおける各パラメーターが HER、OER、及び ORR 活性に与える影響を，系統的に調べた．その結果、以下の知見を得た[3]．

1) 3 つの反応はメカニズムがそれぞれ異なっているにも関わらず，クラスターの構成原子数の減少，配位子導電性の向上，及び Pd による置換は，いずれの反応に対しても、活性の向上を誘起した．
2) 構成原子数の減少とともに、基質と吸着が可能な表面原子数は見かけ上減少する．よって、構成原子数の減少に伴う活性向上は、表面原子数の変化では説明できないことを示している。このことから、$Au_n(SR)_m$ における構成原子数の減少に伴い、電子構造の変化が生じ、基質との吸着に有利になったことで活性が向上したと推測される．
3) 活性，安定性，反応メカニズムの 3 つを考慮に入れると，$[PdAu_{24}(PET)_{18}]^0$ は，いずれの反応に対しても，高いポテンシャルを有した金属クラスターである．

これらの知見は，高活性な HER，OER，及び ORR 触媒の創製，ひいては次世代エネルギー変換システムの構築に向けた設計指針に繋がるものと期待される．

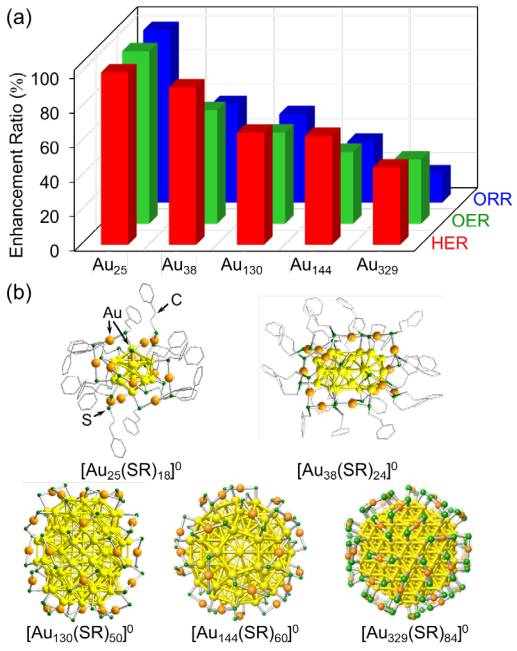


Fig. 1 (a) Enhancement ratio of HER, OER and ORR activity of $Au_n(SR)_m$ with different size compared with $[Au_{25}(PET)_{18}]^0$. (b) Geometrical structure of $Au_n(PET)_m$ (n = 25, 38, 130, 144 and 329)

(1) T. Kawawaki, Y. Negishi *Nanomaterials*, 2020, **10**, 238.
(2) K. Kwak, D.-e. Jiang and D. Lee *et al.*, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 14723.
(3) B. Kumar†, T. Kawawaki† and Y. Negishi *et al.*, *Nanoscale,* 2020, **12**, 9969-9979. †equally contributed.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. 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12（一般講演11）

座長:吉田 真明(山口大学)

2021年9月9日(木) 10:00 〜 10:30 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[2K05] 高速 AFMによる電解ナノバブルのその場観察

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

10:00 〜 10:15

[2K06] Ni単結晶電極上における水素発生反応活性のカチオン依存性

○豊田 浩之[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1] （1. 千葉大学大学院工）

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2K05

高速 AFM による電解ナノバブルのその場観察

〇三田麻修，松島永佳，上田幹人（北大）

In situ High-Speed AFM Observation of Nanobubbles by Water Electrolysis
Mashu Mita, Hisayoshi Matsushima, and Mikito Ueda (HokkaidoUniv.)

１．目的

水素エネルギー社会に向けて、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様々なアプローチがなされているが、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。ナノサイズの触媒粒子に与える気泡の影響を調べるには、核発生を含めた気泡発生の初期過程の知見は不可欠である。原子間力顕微鏡（AFM）による基板表面に付着したナノバブル観察については報告されているが [1]、その動的挙動を議論することは AFM の走査速度の制約上とても難しい。我々は高速 AFM による銅電析のその場観察を報告し [2]、ダイナミックな成長および溶解過程のその場観察に成功した。そこで本研究では、水電解中に発生するナノバルブに高速 AFM 観察を適用し、その成長及び離脱挙動について調べた。

２．実験

水電解は､液中観察用電気化学AFMセルを用いて行った｡作用極に高配向性熱分解グラファイト(HOPG)、対極に Pt 線、参照極に水素吸蔵 Pd 線を用いた。電解液は蒸留水を使用し、ポテンショスタットを用いて定電位電解（-0.7 ~ 1.5 V）で行い、カソードおよびアノード分極中に発生したナノバブルをそれぞれ観察した。高速 AFM 測定は走査速度 0.5 ~ 1.0 frame s^{-1} で行い、走査範囲は 0.5 ~ 1 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 像である。画像左下にステップが見られ、観察エリアが欠陥の少ない平滑なテラス面からなることが確認された。次に、カソード分極時の HOPG 表面を観察した写真を Fig.1(B)に示す。電解を開始すると数秒以内に、径 50 nm 程度の水素ナノバブルが、テラス上を均一に発生した。電解を継続すると、気泡は成長し画面上部へと移動した。得られた画像からナノバルブ形状を解析すると、気泡径に対して高さ（約 10 nm）が低い扁平状の形であった。本研究では、アノード分極時に発生した動画も紹介し、各ナノバブルの成長・離脱挙動について発表する予定である。

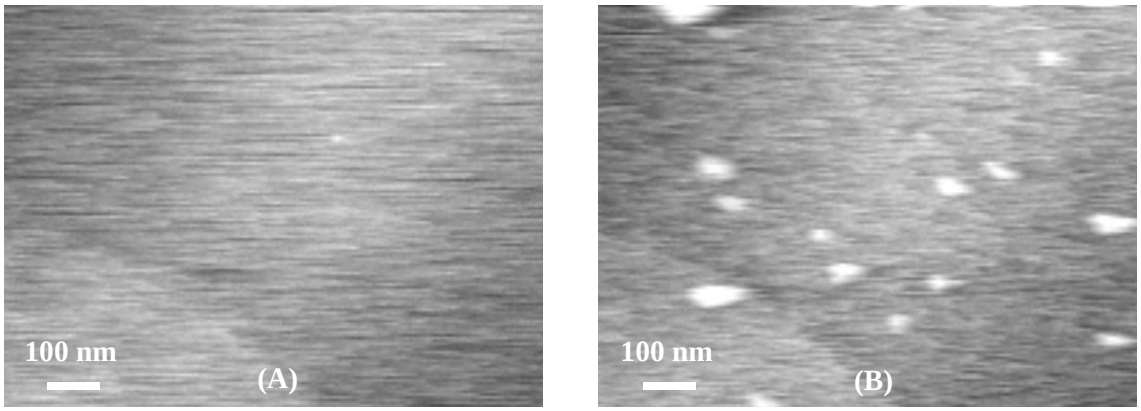


Fig. 1 AFM images of HOPG electrode surface (A) *before* and (B) *after* applying cathodic current.

参考文献
(1) Nguyen, AV et al., J. Colloid Interface Sci., **325**, 267 (2008).
(2) T. Yoshioka et al., Electrochim. Acta, **302**, 422 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K06

Ni 単結晶電極上における水素発生反応活性のカチオン依存性

○豊田 浩之，星 永宏，中村 将志（千葉大院工）

Cation dependence of the hydrogen evolution reaction on single crystal Ni electrodes

Hiroyuki Toyoda, Nagahiro Hoshi, and Masashi Nakamura (Chiba Univ.)

1．目的

近年，CO_2 を排出しないクリーンなエネルギー源として水素が注目されている．現在利用されている水素製造方法では化石燃料の改質が主流となっており，水素の製造過程で CO_2 が発生する．一方，再生可能エネルギーを利用した水電解法は CO_2 を排出しない．固体高分子形水電解と比べアルカリ水電解は卑金属を電極として使用できるため低コストであるが，アルカリ溶液中では酸性溶液中と比べて水素発生反応(HER)の活性が低い．そのため卑金属触媒の触媒活性の向上が必要である．

HER 活性には表面の原子配列に大きく依存し，Pt 基本指数面の HER 活性序列は Pt(111) < Pt(100) < Pt(110) である [1]．また，HER 活性は電極表面の構造だけでなく，電解液中のカチオンにも依存することが報告されている．Pt(111)，Pt(221)，Pt 多結晶，Ir(111)，Au(111)，Ag 多結晶電極を用いて 0.1 M XOH (X = Li，Na，K，Rb，Cs)中における HER 活性を比較すると，Ir(111)とすべての Pt 電極では CsOH < RbOH < KOH < NaOH < LiOH となり，Au(111)と Ag 多結晶電極では LiOH < NaOH < KOH < RbOH < CsOH となる [2]．さらに，Pt/C 電極を用いてアルキルカチオンの水素酸化反応(HOR)活性を比較したところ，0.1 V における活性序列が $TMA^+ < Na^+ < TBA^+ \fallingdotseq TBP^+$ (TMA：tetramethylammonium，TBA：tetrabutylammonium，TBP：tetrabutylphosphonium) となる [3]．

卑金属の Ni はアルカリ溶液中において安定であり，豊富に存在するため触媒の低コスト化につながる．また，卑金属の中でも水素過電圧が小さいため，HER に適した金属である．そこで本研究では Ni の単結晶を用いて HER 活性に対するカチオンの影響を調査した．

2．実験

誘導加熱炉により Ni(100)，Ni(110)および Ni(111)単結晶電極を作製した．HER 活性評価には回転ディスク電極 (RDE) を用いて行った．0.1 M XOH (X = Li, Na, K, Cs, TMA, tetraethylammonium (TEA), TBA) 中で，電位走査速度 0.05 V s^{-1} で 0.15 V vs RHE から負方向走査し，0.3 V ~ 1.5 V vs RHE の間で 5 サイクルさせた．活性評価は- 0.3 V vs RHE における還元電流密度で比較した．

3．結果および考察

各電解液における Ni(*hkl*)上の HER 活性を Fig. 1 に示す．Ni 基本指数面の活性序列は Ni(111) < Ni(100) < Ni(110)となった．アルカリ金属カチオンの活性序列は $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$となり，Ni 単結晶電極上ではカチオンの水和エネルギーが小さいほど HER 活性が高くなっている．これはカチオンの水和エネルギーが大きいほど HER 活性が高くなる Pt とは真逆の結果である [4]．また，アルカリ金属カチオンよりも疎水性の高いアルキルアンモニウムカチオンの活性序列は $TBA^+ < TEA^+ < TMA^+$である．アルキル鎖が長く疎水性が高くなるにつれて疎水性相互作用によりカチオン同士が凝集しやすくなり，電極表面の活性点を被毒するためと考えられる．またすべての面において TMA^+が最も高い活性を示している．TMA^+は Cs^+よりも疎水効果が高いが，アルキル鎖がより長い TEA^+や TBA^+と比べて凝集しにくいためだと考えられる．

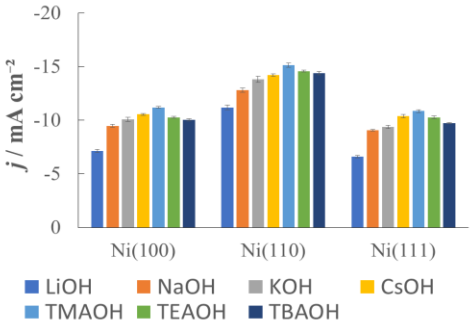


Fig. 1 HER activity on Ni(100), Ni(110) and Ni(111) in 0.1 M XOH (X = Li, Na, K, Cs, TMA, TEA and TBA).

(1) N. M. Marković, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5405 (1997).
(2) S. Xue, B. Garlyyev, S. Watzele, Y. Liang, J. Fichtner, M. D. Pohl, A. S. Bandarenka, *ChemElectroChem* **5**, 2326 (2018).
(3) H. T. Chung, Y. Choe, U. Martinez, J. H. Dumont, A. Mohanty, C. Bae, I. Matanovic, Y. S. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **163**, F1503 (2016).
(4) S. Tanaka, S. Takaya, T. Kumeda, N. Hoshi, K. Miyatake, M. Nakamura, *Int. J. Hydrog. Energy* in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. 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13（一般講演12）

座長:吉田 真明(山口大学)

2021年9月9日(木) 10:45 ～ 11:15 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[2K07] Pt単結晶表面の電気化学的酸化還元による水素発生反応の高活性化

○鈴木 康太[1]、中村 将志[1]、星 永広[1] （1. 千葉大学大学院）

10:45 ～ 11:00

[2K08] Co-Fe混合水酸化物表面での酸素発生反応における Tafelプロットの理論的解釈

○松原 康郎[1]、小川 哲志[2]、鈴木 健太[2]、荻野 泰代[2]、齋藤 美和[2]、本橋 輝樹[2] （1. 阪市大人工光合成セ、2. 神奈川大）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

2K07

Pt 単結晶表面の電気化学的酸化還元による水素発生反応の高活性化

〇鈴木 康太，中村 将志，星 永宏（千葉大院工）

Activation of hydrogen evolution reaction by electrochemical redox treatment on single crystals Pt electrodes

Kota Suzuki, Masashi Nakamura,and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

水の電気分解ではカソードにおいて水素発生反応(HER)が起こる．一方，水素を燃料とした燃料電池では，アノードでHERの逆反応である水素酸化反応(HOR)が起こる．HER/HORは電気化学において基礎的かつ重要な反応であり多くの研究が行なわれている．Pt電極はHER/HORにおいて過電圧が小さく，耐久性も高いため電気分解や燃料電池の電極触媒として優れている．HER/HORの反応活性はPt電極の表面構造によって異なることが報告され，反応機構も表面構造に依存することが示唆されている[1].

これまで表面構造が規整された単結晶表面を用いた研究が盛んに行われてきた．酸素発生反応が起こるような高電位にすると不可逆的な表面酸化が起こり，表面構造は維持されない．しかし，高電位側までの酸化と還元のサイクルは，単結晶基板では構築できない特異的な表面構造となり，酸素発生反応(OER)を活性化することが明らかとなった[2]．本研究では，Pt単結晶表面の電気化学的な酸化還元処理によりHER/HORの高活性化を試みた．

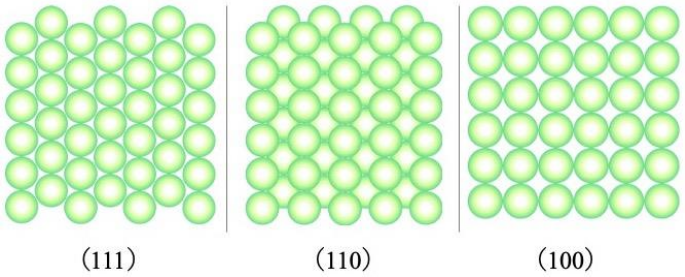


Fig. 1 Hard sphere models of the low index planes of Pt.

２．実験

電極には Pt 線の先端を H_2-O_2 炎で溶融固化することで作製した Pt 基本指数面を使用した [3]．測定前には H_2-O_2 炎によるアニーリングを行った．今回使用した Pt 基本指数面の剛体球モデルを **Fig. 1** に示す．Ar 飽和した 0.1 M $HClO_4$ 中において電位走査速度 50 mV s^{-1} で 0.45 V(RHE)から負電位側に走査後，0.05 V から 1.6 V までサイクルさせて酸化還元処理を行った. その後, RDE(回転速度 1600rpm)を用いて H_2 飽和した 0.1 M $HClO_4$ 中で linear sweep voltammetry (LSV)を測定し, HER/HOR の平衡電位である 0.0V での傾きから交換電流密度(j_0)を求め活性を評価した.

３．結果および考察

Pt 基本指数面における電位サイクル後の j_0 を **Fig. 2** に示す．Pt(110)は酸化還元サイクルにより活性が約 2.3 倍, Pt(111)は約 2 倍に増加した。一方, Pt(100)は活性が低下した．Pt(111)は酸化還元により原子欠陥が形成され[4]，OER においては欠陥が活性サイトであることが明らかになっている．Pt(111)や Pt(110)の HER 活性向上は, 電位サイクル後のボルタモグラムにテラス上に形成された原子欠陥に由来するピークが生じるため, OER 活性化と同様に電位サイクルにより欠陥サイトが形成されたためと考えられる．

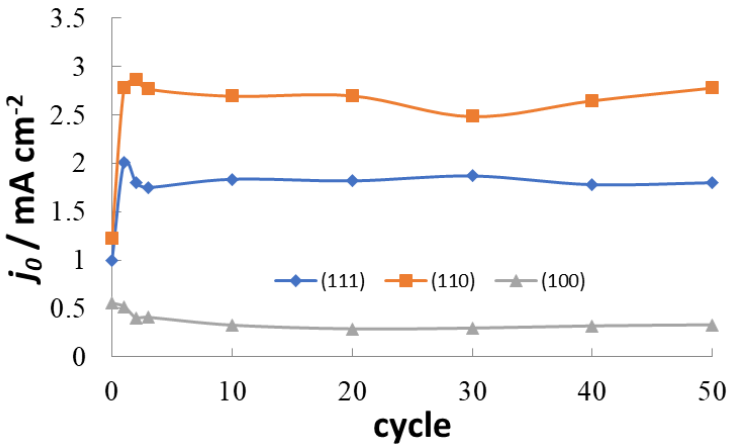


Fig. 2 Exchange current density of HER/HOR on Pt(*hkl*) after each potential cycle.

(1) N. M. Markovic, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B.* **101**, 5405 (1997).
(2) 飯塚一輝，星　永宏，中村将志，2019 年電気化学秋季大会(山梨)，1E15.
(3) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet,, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205 (1980).
(4) L. Jacobse, M. Rost, M. Koper, *ACS Cent. Sci.* **5**, 1924 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K08

Co-Fe 混合水酸化物表面での酸素発生反応における Tafel プロットの理論的解釈

○松原康郎(yasuo@osaka-cu.ac.jp)[1]，小川哲志[2]，鈴木健太[2]，荻野泰代[2]，齋藤美和[2]，本橋輝樹[2]
（阪市大人工光合成セ[1]，神奈川大[2]）

Theoretical Investigation of Tafel Plots for the Oxygen Evolution Reaction on the Surface of (Co,Fe)OOH electrocatalysts

Yasuo Matsubara,[1] Satoshi Ogawa,[2] Kenta Suzuki[2], Yasuyo Ogino[2], Miwa Saito[2], and Teruki Motohashi[2]
(Osaka City Univ.,[1] Kanagawa Univ.[2])

１．目的

電気化学的な酸素発生反応(OER)の触媒開発においては，実験で得られた Tafel プロットの勾配(反応メカニズムを反映)と切片(反応障壁を反映)を理論的に理解することが，触媒の高活性化指針を得るために必要である．近年，金属酸水酸化物(MOOH)の表面を異種原子で少量置換することで OER 活性が大幅に向上する現象に注目が集まっており，反応のエネルギープロファイルが計算化学的手法により検討されている．本研究では，普遍金属である Co と Fe の酸水酸化物(M = Co 又は Fe)それぞれの表面を Fe と Co を異種原子として少数置換した時の OER のエネルギープロファイルの変化を密度汎関数法により計算した．そして，Tafel 勾配と切片についての情報が得られないかどうか，実験結果と比較することにより考察した．

２．計算方法と実験方法

計算には，密度汎関数法を用い，CP2K/Quickstep[1] により実施した．OER を検討する MOOH の面として，今回，γ-FeOOH の(100)面を選定し，水酸基 1 層を表面吸着させた金属原子 3 個分の厚みを持つ仮想的な層状化合物を構築した．周期的境界条件の下，汎関数として Hubbard 補正 PBEsol を用いて構造緩和を行い，その後，溶媒効果を誘電体近似モデル(PCM)を用いて 1 点計算により評価した．反応エネルギープロファイルの計算には Nørskov らの方法[2] を用い，可逆水素電極(RHE)基準での値を計算した．速度論の考察では定常状態近似を用い，脱プロトン化反応に伴う電子移動は十分に速いものと仮定した．

電気化学実験では，OER 触媒としての MOOH の Tafel プロットの測定に，作用電極としてカーボンブラックと MOOH を含むスラリーを塗布した回転ディスク電極(RDE)を用い，電解液には KOH 水溶液(4 M)を用いた．MOOH の表面が異種金属で置換された時のプロットの測定するため，EDTA で錯化させた種々の濃度の異種金属イオンを電解液に添加した．測定後に表面を X 線分析し，MOOH 表面に異種金属が堆積していることを確認した．

３．結果および考察

RDE 実験では，純粋な FeOOH は OER 活性をほとんど示さず，Tafel 勾配は~80 mV/dec であった．Co 原子を導入すると活性が発現し，同時に Tafel 勾配が減少する結果が得られた．

右図に，FeOOH の表面上にある Fe を Co で 1 個置換した時の OER のエネルギープロファイルの変化を示す．ここで，「*」は表面を表しており，数字は，印加電位が +1.23 V である時の各電極反応の過電圧を eV 単位で示したものである．純粋な FeOOH では*O → *OOH での障壁が大変大きく(+4.09 eV)，電子移動が主要な障壁要因(Tafel 勾配が>60 mV/dec)となっていることが示唆された(a)．Co 置換した場合，反応障壁が Co 上のみで大きく減少し，*OO → *OOH での 2 回の電子移動と O-O 結合生成が主要な障壁要因(Tafel 勾配が~30 mV/dec)になることが予測され(b と c)，実験結果を定性的に説明できることがわかった．発表では，これらの詳細に加え，CoOOH 表面の Fe 置換体の反応についても報告する．

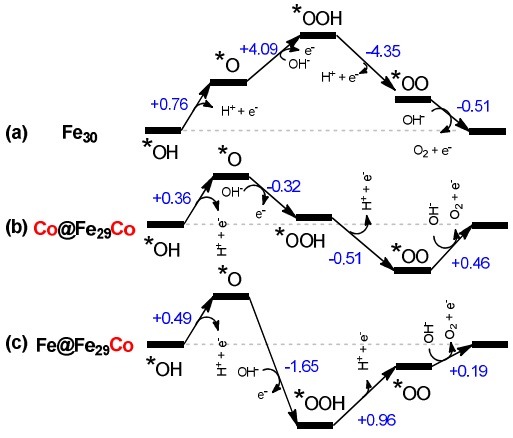


図. FeOOH の表面上にある Fe を Co で 1 個置換した時の OER のエネルギープロファイル. (a)より 1 個置換した場合 O-O 結合生成の反応サイトとして 2 通り考えられるので，(b) Co 上での反応，(c) Fe 上での反応の場合でプロファイルを算出した．

(1) T. D. Kühne *et al.*, *J. Chem. Phys.* **152**, 194103 (2020); (2) Nørskov *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. 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14（一般講演13）

座長:澤口 隆博(産業技術総合研究所)

2021年9月9日(木) 11:15 〜 12:00 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[2K09] イオン液体/電極界面におけるアニオン吸脱着挙動のイオン種依存性の研究

○岩橋 崇[1]、岸田 響[1]、 成紫[1]、周 尉[2]、Kim Doseok[3]、大内 幸雄[1] （1. 東京工業大学、2. 上海大学、3. Sogang大学）

11:15 〜 11:30

[2K10] 電極付近におけるイオン液体の局所構造が溶質金属イオンの拡散挙動へ与える影響

吉本 浩正[1]、小山 翔大[1]、福井 賢一[1]、○今西 哲士[1] （1. 大阪大学）

11:30 〜 11:45

[2K11] 3D-SFMを用いたバイアス電圧に依存して変化するイオン液体/金電極界面構造のサブナノスケール構造解析

○五十嵐 陽彦[1]、榊原 諒[1]、吉野 巧[1]、宮澤 佳甫[1]、炭竈 享司[1]、宮田 一輝[1]、清水 直[2]、岩佐 義弘[3,4]、福間 剛士[1] （1. 金沢大学、2. 電力中央研究所、3. 東京大学、4. 理化学研究所CEMS）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2K09

イオン液体/電極界面におけるアニオン吸脱着挙動のイオン種依存性の研究

○岩橋崇 [1]，岸田響 [1]，斉成紫 [1]，周尉 [2]，Kim Doseok[3]，大内幸雄 [1]（東工大 [1]，上海大 [2]，Sogang 大 [3]）

Ionic Species Dependence of Anion Adsorption/Desorption at Ionic Liquid/Electrode Interfaces
Takashi Iwahashi,[1] Hibiki Kishida,[1] Chengzi Qi,[1] Wei Zhou,[2] Doseok Kim,[3] and Yukio Ouchi[1]
(Tokyo Tech.,[1] Shanghai Univ.,[2] Sogang Univ.[3])

１．目的

イオン液体は常温で液相を呈する塩であり、電解液材料として注目を集める。このイオンのみで構成されるイオン液体が形成する電解液/電極界面において、既存の理論モデルでは説明できない電気二重層構造の電位応答ヒステリシス、すなわち電位の掃引方向に依存してイオン吸脱着挙動が異なる現象が 2010 年に見出された [1,2]。当該ヒステリシスは希釈電解液系でも観測されるが、イオン液体電解液系では特に広い電位領域にてヒステリシス挙動が確認された [1,2]。これは電極表面吸着種だけでなく、高濃度イオン雰囲気の拡散層の寄与が指摘されるが [3]、その詳細は明らかでない。我々はイオン液体電解液系の顕著な電位応答ヒステリシス要因の理解を目的として、界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生振動分光（IV-SFG）にてイオン液体/電極界面のアニオン吸脱着挙動の電位応答を追跡し、前回の報告では当該界面のアニオン脱離挙動が対イオン、カチオンのアルキル鎖構造に依存することを明らかとした [4]。これはアニオン吸着状態がアニオン種だけでなく、拡散層に存在するカチオン種にも依存することを示唆する。本研究ではイオン液体/電極界面のアニオン吸脱着挙動におけるカチオンのアルキル鎖構造、並びにアニオン種の寄与を検討した。

２．実験

イオン液体のカチオンには 1-alkyl-3-methylimidazolium（$[C_n mim]^+$; alkyl = ethyl (n = 2), butyl (n = 4), octyl (n = 8)）、アニオンには bis(tri-fluoromethanesulfonyl)amide（$[TFSA]^-$）及び bis(fluorosulfonyl)amide（$[FSA]^-$）を用いた。SFG 測定用電気化学セルは三電極系にて構成され、作用極に多結晶 Pt 円板、対極に Pt 線、参照電極に Ag|Ag[OTf] を用いた。SFG 測定ではアニオン由来の SF シグナルを観測対象とし、まず系の電気化学窓内にて電位を正から負に 250～300mV ずつ変更してアニオン脱離過程を測定した後、電位を負から正に 250～300mV ずつ変更してアニオン吸着過程を測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に$[C_8 mim]X$/Pt 界面（X = [TFSA], [FSA]）のアニオン吸着過程（電位掃引方向: 負→正）における SFG スペクトルの電位依存性を示す。$[C_8 mim][TFSA]$/Pt 界面（Fig. 1a）において、1130cm^{-1} 付近のアニオン吸着種由来のピークが−1250mV では消失しており、+250mV でもそのシグナル強度が微弱だが、+750mV では顕著となった。一方、$[C_8 mim][FSA]$/Pt 界面（Fig. 1b）において、1225cm^{-1} 付近のアニオン吸着種由来のピークが−1250mV では観測されないが、+250mV にてシグナル強度が大きく増加し、+800mV と同程度となった。アニオンとカチオンのみから構成されるイオン液体において、アニオン吸着過程はカチオン脱離過程と表裏一体であることを考慮すると、これはカチオン種が共通である各界面におけるカチオン吸着状態がアニオン種に依存して異なることを示唆する。当日は他のイオン液体/Pt 界面についても詳しく議論する。

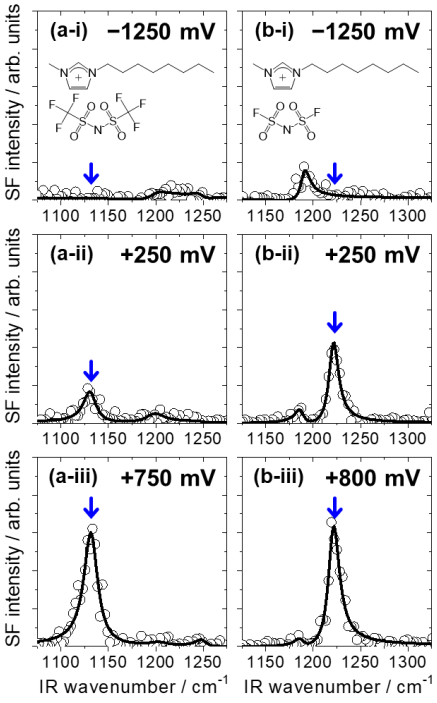


Fig. 1. SFG spectra of $[C_8 mim]X$/Pt interfaces with X = (a) [TFSA] and (b) [FSA] at (i) −1250 mV, (ii) +500 mV and (iii) positive edge. The molecular formula of ions are given in (a-i) and (b-i).

(1) W. Zhou et al., *Electrochem. Commun.* **12,** 672 (2010). (2) T. R. Gore et al., *Electrochem. Commun.* **12,** 1340 (2010). (3) K. Motobayashi et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **4,** 3110 (2013). (4) 岸田響ら，*電気化学会第 88 回大会*. 1S13.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K10

電極付近におけるイオン液体の局所構造が溶質金属イオンの拡散挙動へ与える影響

吉本 浩正，小山翔大，福井賢一，○今西哲士（大阪大）

Influence of domain structure of ionic liquid on diffusion behavior of metal ions close to electrode

Kosei Yoshimoto, Shodai Koyama, Ken-ichi Fukui, Akihito Imanishi (Osaka Univ.)

１．目的

イオン液体は、近年その特異な性質から電気化学デバイスの新たな電解質として注目を集めているが、デバイスの性能向上のために不可欠である電気二重層、拡散層における溶質金属イオンの拡散挙動には未解明な点も多い。我々は、独自開発した走査型電気化学 X 線光電子分光装置(Scanning EC-XPS)（Fig.1）とクロノアンペロメトリー法を用いて溶質金属イオンの拡散過程について検討を行い、イオン液体中では Stokes-Einstein の式に従う通常の拡散メカニズムと通常と異なる特徴的な Hopping 様の拡散が共存していることを示してきた。この新しい拡散モデルでは、イオン液体の局所構造（ホール密度、ホール間の距離、ドメイン構造等）が溶質金属イオンの拡散挙動に大きな影響を与える。今回は、金属イオンの拡散挙動が、イオン液体の分子密度やドメイン構造からどのような影響を受けるか詳しく調べた。

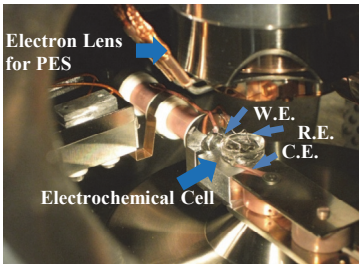


Fig. 1 Scanning EC-XPS

２．実験

イオン液体 BMI-TFSA に $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$ または Ag-TFSI を 200 mM となるように溶かした溶液を電解液とした。また、これらに添加物として種々の濃度の Li^+イオン(Li-TFSI)を加えたものを調製し、それらの影響を調べた。作用極、対極、参照極にはそれぞれ Pt を用いた。一定の負電位を印加した電析中の金属イオン濃度分布を EC-XPS（Fig. 1）によって観察した。さらに、クロノアンペロメトリー測定と我々の拡散モデルに基づく解析により、拡散係数を見積もった。

３．結果および考察

カソード印加電位下において 200 mM Ag^+/BMI-TFSA 電解液中の Ag^+イオンの拡散挙動を観察したところ、拡散律速によって濃度が薄くなった電極近辺で、Hopping 様の非常に早い拡散挙動が観察された。同じ溶液に 100 mM Li+を添加した電解液を用いて実験を行ったところ、Li^+イオンがホッピングサイトであるホールを占有することによって、Ag^+イオンの Hopping 拡散が抑制されることがわかった。次に、200 mM Ag^+/BMI-TFSA 電解液に大過剰の 500 mM Li^+を加えた溶液を用いて、同様の実験を行ったところ、100 mM Li^+を加えた 200 mM Ag^+/BMI-TFSA 溶液中よりも Ag^+イオンの Hopping 拡散が促進されることがわかった。これまでの我々の研究では、添加した Li^+は、ホッピングサイトであるホールを占有することによって、ホール濃度を下げ、速い Hopping 拡散を抑制する効果を持つとしていたが、この結果はこれまでのモデルと矛盾することになる。しかし、実際、500 mMLi^+添加溶液のホール濃度を観察したところ、100 mMLi^+添加溶液よりも少し少ないか、ほとんど同じであることが分かった。そこで、温度依存性の実験を行い、Hopping 拡散の障壁エネルギーを見積もったところ、100 mMLi^+添加液と比較して、500 mMLi^+添加液では、障壁が小さくなっていることが分かった。更なる詳しい実験によって、この障壁の変化は、過剰に添加した Li^+イオンによって、Ag^+イオンの拡散パスが、極性ドメインから非極性ドメインに移ったことによるものであることが分かった(Fig. 2)。さらに、の効果を調べるために、異なるドメイン構造を持つ複数種のイオン液体を用いて実験を行い、イオン液体特有のドメイン構造と金属イオンの拡散挙動との関連性を調べた。

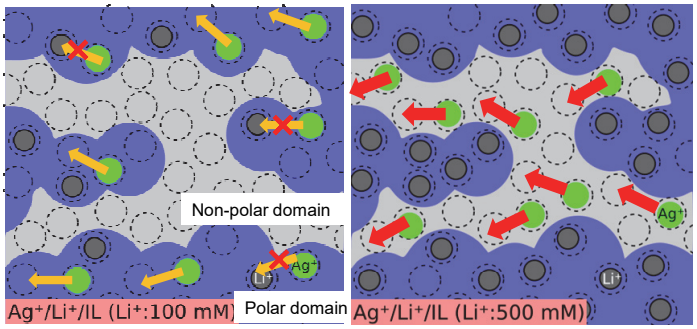


Fig. 2 Diffusion model of Ag^+ ion in BMI-TFSA solution including 100(left) and 500(right) mM Li^+.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K11

3D-SFM を用いたバイアス電圧に依存して変化する イオン液体/金電極界面構造のサブナノスケール構造解析

○五十嵐陽彦 [1*], 榊原涼 [1], 吉野巧 [1], 宮澤佳甫 [1,2], 炭竈享司 [2], 宮田一輝 [1,2], 清水直 [3], 岩佐義宏 [4,5], 福間剛士 [1,2]（金大 [1], 電中研 [2], 東大 [3], 理研 CEMS[5]）

Investigating sub-nanometer scale structures of ionic liquid - Au electrode interfaces by 3D scanning force microscopy
Takahiko Ikarashi[1], Ryo Sakakibara[1], Takumi Yoshino[1] , Keisuke Miyazawa[1], Takashi Sumikama[1], Kazuki Miyata[1], Sunao Shimizu[2], Yoshihiro Iwasa[3,4], Takeshi Fukuma[1]
(Kanazawa Univ.[1], CRIEPI[2], The Univ. of Tokyo[3], RIKEN CEMS[4])

1．目的

近年、電界効果型トランジスタ（FET）の固体絶縁体の代わりにイオン液体（IL）を用いる電気二重層トランジスタ（EDLT）（Fig. 1）に世界中で大きな注目が集まっている。EDLT では、IL／固体界面に電気二重層を形成することで、通常の FET の数十倍高い電荷密度を達成することができる。その結果、強磁性、超伝導、金属絶縁体転移などの基礎物性から、有機トランジスタやセンサなどのデバイスと IL の応用は多岐に渡る。そこで、より優れた電荷蓄積やキャリア移動度を実現するために、IL/固体界面のナノ構造の解明が期待されるが、従来技術では電気二重層の直接観察は困難であり、その構造はほとんど理解されていない。そのため、固液界面の 3 次元構造を直接観察可能な 3 次元走査型力顕微鏡（3D-SFM）[1] がこれらの問題解決に重要な役割を果たすことが期待される。

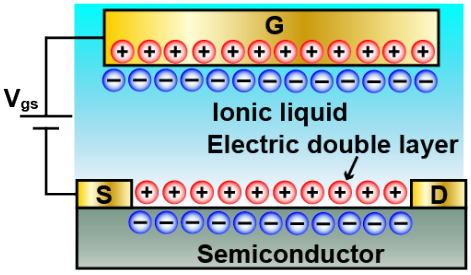


Fig. 1: Model of electric double layer transistor

2．実験

今回の実験では、EDLT 基板を模したサンプルを作製した。作製した計測サンプルを Fig.2 に示す。真空蒸着装置を用いてへき開したマイカに金を 200 nm 堆積させ、金の(111)面から成る二つの金電極を作製した。作製した金/マイカ基板に IL（DEME-TFSI）を滴下し、IL/金電極界面を 3D-SFM 計測した。この時、3D-SFM 計測と同時に、金電極間にバイアス電圧を-1 V から+1 V の範囲で掃引し、イオン液体/金電極界面の変化を計測した。

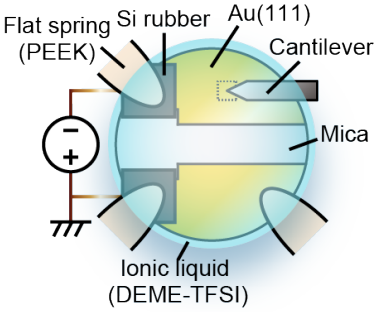


Fig. 2: Model of measuremen sample

3．結果および考察

本研究では、最初の試みとして、IL（DEME-TFSI）中で平坦な金(111)面から成る電極表面上で 3D-SFM を用いて、IL/金電極界面構造のバイアス電圧依存性を取得した。その結果、負バイアスを印加した金電極上では、イオン液体を構成するイオン直径に由来する厚さを有する 2〜3 層の多層構造が確認された（Fig. 3）。一方で、正バイアスを印加するとそれらの層状構造が不鮮明になる様子が確認された。このことは、DEME と TFSI の分子構造の差異に由来するものと考えられる。以上の結果から、金電極上のイオン液体の構造が強いバイアス電圧依存性を持つことが分かった。今後、同様の計測を様々なイオン種や基板材料に対して実施することで、IL/固体界面構造と EDLT 機能との相関をナノレベルで理解でき、IL を用いたデバイス技術の発展に大きく貢献できるものと期待される。

(1) T. Fukuma et. al., ***Phys. Rev. Lett.***, 2010, 104, 016101

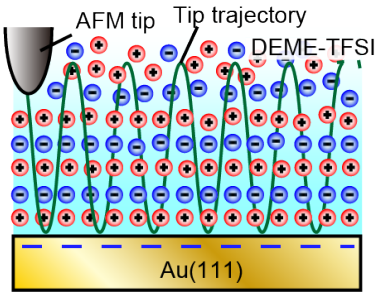


Fig. 3: Illustration of the model of the ionic liquid/interface structure at applied voltage of -1 V

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. 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15（一般講演14）

座長:中村 将志(千葉大学)

2021年9月9日(木) 13:30 ～ 14:30 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[2K12] 単結晶電極上に形成したツビッターイオン基を有するナノ構造分子膜の表面構造・機能解析

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

13:30 ～ 13:45

[2K13] ルテニウム三核クラスターの薄膜形成と電気化学挙動に及ぼす架橋骨格の影響

加藤 仁之介[1]、阪本 大貴[1]、湊本 博紀[1]、下元 直樹[2]、阿部 正明[2]、○吉本 惣一郎[1] （1. 熊本大学、2. 兵庫県立大）

13:45 ～ 14:00

[2K14] ペロブスカイト単結晶相下地基板のための自己組織化単分子層の構築

○高張 真美[1]、足達 日和[1]、近藤 敏啓[1] （1. お茶の水女子大学大学院）

14:00 ～ 14:15

[2K15] ペロブスカイト太陽電池の性能向上を目的としたナノピラー構造を有する有機ポリマーの電解重合法の検討

○白坂 知也[1]、井上 康平[1]、古郷 敦史[2]、小浦 節子[1] （1. 千葉工業大学大学院、2. 産業技術総合研究所）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

2K12

単結晶電極上に形成したツビッターイオン基を有する ナノ構造分子膜の表面構造・機能解析

○澤口隆博[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] 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、分子の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。

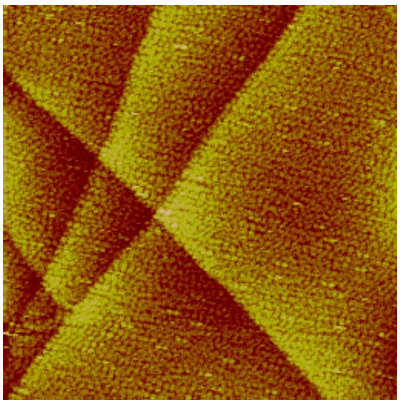


Fig.1　0.1M $HClO_4$ 中、Pt(111)/C3SB ナノ構造分子膜の EC-STM 像(200nm x 200nm). 電極電位 : 0.7 V vs. SCE. トンネル電流 : 0.5 nA.

３．結果および考察

0.1M $HClO_4$ 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 像を Fig. 1 に示した。C3SB ポリマーは Pt(111)テラス一面に吸着し、多重積層した構造は見られないことから、概ね単分子レベルの吸着層を形成していることが分かった。一方、0.1M $HClO_4$ 溶液中、末端 SB 基をもつ $SHC_{12}SB$ 単分子膜の 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。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(Γ)は、$SHC_{12}SB$ 膜及び $HSC_{12}PC$ 膜ともに 5.5×10^{-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。$SHC_{12}SB$ 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、詳細な検討を行っている。

【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

2K13

ルテニウム三核クラスターの薄膜形成と電気化学挙動に及ぼす架橋骨格の影響

加藤仁之介[1]，阪本　大貴[1]，湊本　博紀[1]，下元　直樹[2]，阿部　正明[2]，○吉本惣一郎[1]
（熊本大[1]，兵庫県立大[2]）

Influence of the Framework structure of Ruthenium-based Trinuclear Clusters for the Adlayer Formation and Electrochemical Behaviors

J. Kato,[1] H. Sakamoto,[1] H. Minamoto,[1] N. Shimomoto,[2] M. Abe,[2] and S. Yoshimoto[1]
(Kumamoto Univ.,[1] Univ. Hyogo[2])

１．目的

ルテニウム三核クラスター―は３つのルテニウムイオンが存在し，いわゆる混合原子価状態を有する[1)]．これらの錯体分子の電極表面上での分子組織化・集積化を理解することは，金属錯体二次元シートの配列の精密制御，さらには分子デバイスへの展開が期待される．我々はルテニウム三核クラスターを薄膜形成のビルディングブロックのひとつと見立ててその構造と電気化学挙動について調査を続けているが，今回，ビピリジンが配位した三核クラスターに着目し，ルテニウムイオンを架橋している骨格（プロピオン酸架橋：**1**とジクロロ酢酸架橋：**2**）の相違が構造形成や電気化学挙動に与える影響を原子間力顕微鏡（AFM），およびサイクリックボルタンメトリーにより検討した．

２．実験

プロピオン酸架橋 **1** とジクロロ酢酸架橋 **2** をそれぞれメタノールに溶解した 4.7 μM 溶液を調製し，実験毎に劈開した清浄な高配向パイロリティックグラファイト(HOPG)基板上に所定量ドロップキャストそして乾燥し，薄膜電極を作製した（注：**1** は Ru が３つとも Ru^{3+}であるため，対アニオンとして PF_6^-が存在する）。参照電極に可逆水素電極(RHE)，対極にはコイル状に巻いた白金線を用い，0.1 M 過塩素酸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を行った．また，この薄膜電極の表面状態を大気中下で原子間力顕微鏡(AFM)により観察した．

３．結果および考察

HOPG 上に 1 層分ドロップキャストし作製した **1** の薄膜電極で得られた CV を Fig. 1 に示した．自然電位からポジティブ側へ掃引したところ，1.0 V あたりから徐々に酸化電流が増加した。表面の酸化に伴う電流が観測されたが 1.3 V 付近に一対のレドックスが現れた．**1** は骨格内の Ru がすべて Ru^{3+}であることから，これは Ru^{3+}から Ru^{4+}へのレドックスと考えられる． 0.2 V 付近には，Ru^{3+}から Ru^{2+}への還元を示すレドックスが観測された．また，HOPG 上にドロップキャストし得られた薄膜構造を大気中で AFM 観察した．Fig. 1b に示すように，幅 5 nm ほどの均一なストライプ状のドメイン構造が形成された．一方，**2** の薄膜電極は，0.8 V 付近にレドックスを示した．**2** は混合原子価状態を形成しているため，Ru^{2+}から Ru^{3+}への酸化が生じたものと考えられる．**1** と **2** は最初の酸化状態こそ異なるが，得られた電気化学挙動の Ru^{2+}から Ru^{3+}へのレドックス電位を比較すると約 0.6 V 異なっており，これは架橋しているプロピオン酸骨格とジクロロ酢酸骨格に基づく相違と考えられる．また，**2** の薄膜の AFM 観察においても Fig. 1b と似たストライプ状の構造形成が観察されたが，ドメインサイズは **1** と比較して小さく，同じビピリジンが３つ配位しているにもかかわらず，架橋骨格のジクロロ酢酸の影響を反映していると考えられる．現在，これら基板上に形成された薄膜構造について，レドックスに伴うナノ構造変化の詳細を電気化学 AFM により調査中である．

【参考文献】 1) Inatomi *et al, Eur. J. Inorg. Chem*. **2009**, *32*, 4830.

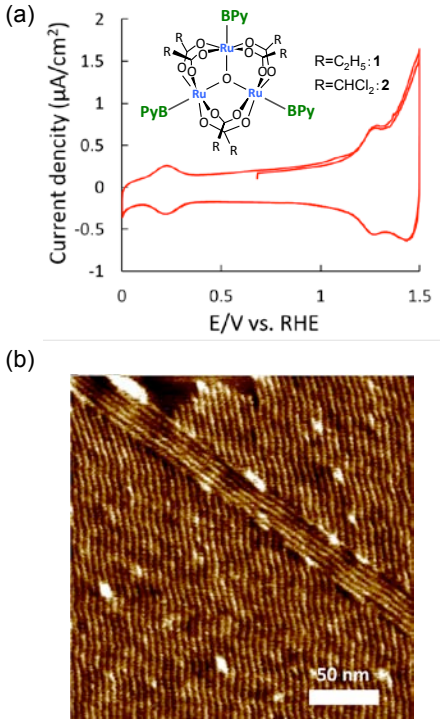


Fig. 1. (a) Typical CV profile of **1**-adssorbed thin film on HOPG electrode in 0.1 M $HClO_4$ recorded at 50 mV s^{-1}. (b) AFM image of **1** thin film on HOPG observed under ambient condition.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K14

ペロブスカイト単結晶相下地基板のための自己組織化単分子層の構築

○高張真美，足達日和，近藤敏啓（お茶大院）

Construction of Self-Assembled Monolayers for Single Crystal Growth of Perovskite

Mami Takahari, Hiyori Adachi, and Toshihiro Kondo (Ochanomizu Univ.)

１．目的

エネルギー・環境問題を受け，可視光の広帯域を吸収するペロブスカイト結晶構造を光感応体として用いた光電変換デバイスが注目を集めている [1-3]．このタイプの光電変換デバイスでは，ペロブスカイト結晶構造を維持したまま電極となる固体基板上へと構築することが必要不可欠である上，光電変換効率を向上させペロブスカイト太陽電池を実用化するためには，電極となる基板との接合を原子レベルで制御すること，およびペロブスカイト結晶層が単結晶であることが理想的である．ペロブスカイトの単結晶相を構築するためには，下地となる基板も原子レベルで配列している必要がある．

本研究では，ペロブスカイト単結晶相構築のための下地基板として，ペロブスカイト結晶の格子定数と原子間距離が近い Au(100)単結晶基板上に，末端にアミノ基を持つ 4-aminothiophenol（4-ATP）および参照として 1-butanethiol（1-BT）の自己組織化単分子層（SAM）を種々の条件で構築し，その吸着量や構造を電気化学的還元脱離法および X 線光電子分光法（XPS）で評価した [4]．さらに，MA^+（methylammonium ion），Pb^{2+}，Br^-から成るペロブスカイト（$MAPbBr_3$）層を 4-ATP SAM 修飾 Au(100)基板上に構築した試料の構造も走査型トンネル顕微鏡（STM）および放射光利用表面 X 線回折（SXRD）法で解析した [5]．

２．実験

アニール／クエンチした Au(100)単結晶基板を，1 mM 4-ATP を含むエタノールもしくはヘキサン溶液および 1 mM 1-BT を含むエタノール溶液に室温で種々の時間浸漬し，4-ATP SAM，1-BT SAM をそれぞれ Au(100)基板上に構築した．それぞれの SAM は浸漬時間を変化させ，電気化学的還元脱離法によって，吸着量や配向性，および溶媒の違いについて評価した．さらに，4-ATP SAM 修飾 Au(100)基板の組成・構造を XPS で評価し，4-ATP SAM 修飾 Au(100)基板上に交互浸漬法によって構築した $MAPbBr_3$ 層の表面形態・原子配列も評価した．

３．結果および考察

Fig. 1 に，ヘキサン溶液に室温で種々の時間浸漬させることで作製した 4-ATP SAM 修飾 Au(100)電極の還元脱離反応のリニアスイープボルタモグラム（LSV）を示す．なお，電位掃引は 0 V から負方向に行ったが，Fig. 1 には還元電流ピーク付近を拡大し，バックグラウンドを引いたものを示した．ここで得られた還元脱離反応に伴う還元電流ピークの積分電気量から 4-ATP SAM の Au(100)基板表面への吸着量を求めると，浸漬時間 3 時間で吸着量はほぼ飽和に達した．当日は，浸漬溶媒の違いや 1-BT との比較について詳細に議論するとともに，4-ATP SAM 修飾 Au(100)基板上に構築した $MAPbBr_3$ 層の表面形態・原子配列の評価結果についても報告する．

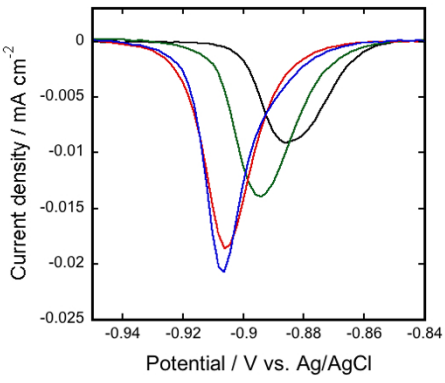


Fig. 1. LSV of the Au(100) electrode modified with the 4-ATP SAM measured in the Ar-saturated 0.1 M KOH solution with a scan rate of 20 mV s^{-1}. Dipping periods were 10 min (black), 1 hour (green), 3 hours (red), and 5 hours (blue)[4].

(1) A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, *Chem. Rev.* **119**, 3036 (2019).
(2) J. Han, H. Kwon, E. Kim, D.-W. Kim, H. J. Son, and D. H. Kim, *J. Mater. Chem. A* **8**, 2105 (2020).
(3) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
(4) M. Takahari and T. Kondo, *Natural Sci. Rep.*, **71**, 7 (2020).
(5) M. Takahari and T. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 76 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K15

ペロブスカイト太陽電池の性能向上を目的とした ナノピラー構造を有する有機ポリマーの電解重合法の検討

○白坂知也[1]，井上康平[1]，古郷敦史[2]，小浦節子[1]（千葉工大[1]，産総研[2]）

Electropolymerization of Organic Polymers with Nanopillar Structures to Improve the Performance of Perovskite Solar Cells

Tomoya Shirasaka[1], Kohei Inoue[1], Atsushi Kogo[2], Setsuko Koura[1] (Chiba Institute of Tech.,[1] AIST.[2])

１．目的

ペロブスカイト太陽電池（以下 PSCs）[1]の正孔輸送層には、高い耐熱性や透明性などに優れた PEDOT:PSS が頻繁に用いられている。しかし、ドーパントである PSS が吸湿性のため、発電層であるペロブスカイト層に悪影響を及ぼし、デバイスの耐久性を低下させる。そこで、PSS をドーピングせずに、同等の性能をもつ膜を製膜することを解決策とし、より簡易的に製膜することを考えた。電解重合法は導電性ポリマーを重合すると同時にドーピングを行うことが可能であるため、比較的簡易的に製膜できる手法である。

本研究では、電解重合法で作製した有機ポリマーを膜の表面にナノピラーを形成することによる PSCs の性能向上を目的とし、ナノピラーを形成できる電解条件について検討した。また、その膜を用いたペロブスカイト太陽電池を作製し、電池特性を評価した。

２．実験方法

電解重合膜の形成は、モノマー濃度を 0.1 mol/L、電解質濃度を 0.05 mol/L とした電解液を調製した[2]。電解重合時、作用極は ITO 膜付きガラス、対極は Ti とし、重合時間は 8 s、電流密度を 1.74 $mAcm^{-2}$、0.87 $mAcm^{-2}$、0.17 $mAcm^{-2}$ の 3 条件で電解重合を行った。その後、ペロブスカイト層を形成し、FE-SEM で測定した。測定後、それぞれの層を成膜し、PSCs を作製した。性能評価として、光電流密度-電圧測定(以下 J-V 測定)を行った。

３．結果および考察

電解重合のうち、0.87 $mAcm^{-2}$ 及び 0.17 $mAcm^{-2}$ の電流密度で重合膜を形成した膜上にペロブスカイト層を形成した表面を FE-SEM で観察した結果を Fig1 に示す。1.74 $mAcm^{-2}$ 及び 0.87 $mAcm^{-2}$ での形成膜と比べて、0.17 $mAcm^{-2}$ での形成膜上で結晶成長をさせたペロブスカイト結晶の方がホールが無く、満遍なく結晶層が形成されたことがわかった。その膜を用いて作製した PSCs の J-V 測定を行った結果を Fig2 に示す。

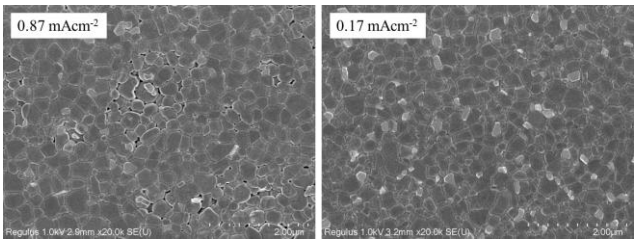


Fig1.　0.87 $mAcm^{-2}$ 及び 0.17 $mAcm^{-2}$ で形成した膜上のペロブスカイト結晶の FE-SEM 像

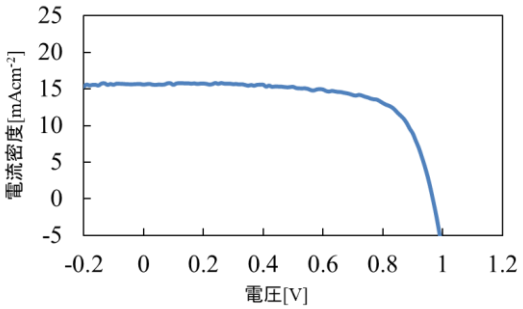


Fig2.　0.17 $mAcm^{-2}$ で形成した膜の J-V 曲線

他の電流密度で作製した PSCs の J-V 曲線と比べて、曲線因子が改善され、変換効率が上昇した。その結果、10.59 %の変換効率を得られた。PEDOT:PSS で作製した PSCs の変換効率は 11.06 %だったため、変換効率としては同等の性能を有する膜を形成できたと言える。これはナノピラーによってペロブスカイト結晶の成長出発点が限定され、効率的に成長できたためと推測される。

(1) A.Kojima, K.Teshima, Y.Shirai, T.Miyasaka, J. Am. Chem. Soc., 131, 6050 (2009)
(2)白坂知也，井上康平，古郷敦史，小浦節子，材料技術研究協会，材料技術討論会，討論会 2020 講演要旨集 p37

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10. 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16（一般講演15）

座長:近藤 敏啓(お茶の水女子大学)

2021年9月9日(木) 14:30 〜 15:00 K会場(S10) (E214)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会Zoomはこちら

[2K16] Fö rster共鳴エネルギー移動を利用した鉛ハロゲン系ペロブスカイトナノ結晶のON/OFF蛍光スイッチング

○明石 優志[1]、モクタール アシカン[1]、野原 大暉[1]、下吉 真実[1]、猪股 雄介[1]、小澄 大輔[1]、深港 豪[1]、木田 徹也[1] （1. 熊本大学）

14:30 〜 14:45

[2K17] 共振器マイクロ流路での電解質水溶液の電気化学特性評価

○福島 知宏[1]、吉光 創之[1]、村越 敬[1] （1. 北海道大学）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2K16

Förster 共鳴エネルギー移動を利用した鉛ハロゲン系ペロブスカイトナノ結晶の ON/OFF 蛍光スイッチング

○明石 優志[1], Ashkan Mokhtar[1], 野原 大暉[1], 下吉 真実[1], 猪股 雄介[1], 小澄 大輔[1], 深港 豪[1], 木田 徹也[1]（熊本大学[1]）

ON/OFF Fluorescence Switching of Lead Halide-Based Perovskite Nanocrystals Using Förster Resonance Energy Transfer

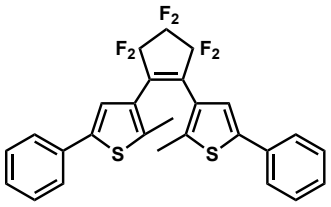
Yuji Akaishi[1], Ashkan Mokhtar[1], Taiki Nohara[1], Manami Shimoyoshi[1], Yusuke Inomata[1], Daisuke Kosumi[1], Tuyoshi Fukaminato[1], and Tetsuya Kida[1] (Kumamoto Univ.[1])

１．目的

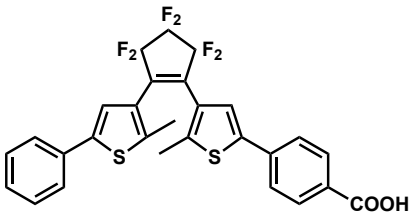
$CsPbX_3$（X=Cl, Br, or I）ナノ結晶は、非常に高い量子効率（凡そ 100%）でシャープな発光（発光半値幅 20 nm 前後）を示すことから、新たな発光材料として近年注目を集めている。最近、我々は $CsPbBr_3$ ナノ結晶分散液にフォトクロミック分子の一つであるジアリールエテンを混合することで、ナノ結晶の発光強度を光可逆的にスイッチできることを見出した[1, 2]。さらに、$CsPbBr_3$ ナノ結晶表面に末端トリエトキシシリル基を有するジアリールエテンを直接複合化することで発光強度のスイッチが固体状態でも可能であることを実証した[3]。これらの消光メカニズムは光誘起電子移動（PET: Photoinduced Electron Transfer）や Förster 型の蛍光共鳴エネルギー移動（FRET: Förster Resonance Energy Transfer）に起因するものであると考えているが、その機構の詳細はまだ分かっていない。

２．実験

まず $CsPbBr_3$ ナノ結晶および二種類のジアリールエテン誘導体（Fig. 1）を合成した。合成した $CsPbBr_3$ ナノ結晶に二種類のジアリールエテン誘導体をそれぞれ添加・撹拌して二種類の混合液を調製し、紫外光照射により消光状態（OFF 状態）を形成した。その後、消光状態の混合液に可視光を照射して発光状態（ON 状態）を再形成した。それぞれの状態の混合液について PL 発光スペクトル測定、UV-vis.吸光スペクトル測定、ナノ秒蛍光寿命測定、フェムト秒ポンプ・プローブ分光測定を行った。



ジアリールエテン (1)



ジアリールエテン (2)

Fig. 1 Molecular structures of diarylethene derivatives.

３．結果および考察

それぞれの混合液について蛍光スペクトル測定を行った結果、ジアリールエテン(1)ではほとんど消光が確認されなかったが、ジアリールエテン(2)においては 100%近い消光が確認された。そこでそれぞれの混合液についてナノ秒蛍光寿命測定を行ったところ、ジアリールエテン(1)では平均蛍光寿命がほとんど変化せず消光が確認されたジアリールエテン(2)において平均蛍光寿命がナノ結晶単体よりも大きく減少していることが確認された。しかし平均蛍光寿命が 1 ns よりも短くなり装置の検出限界に近づいたため、最後にフェムト秒ポンプ・プローブ分光測定を行い、ナノ結晶の励起状態にジアリールエテンがどのような影響を及ぼしているかをより詳しく調査した。

[1] Y. Akaishi *et al.*, *Chemical Communications* **2019**, 55, 8060–8063. (*inside front cover*)
[2] A. Mokhtar *et al.*, *Chemistry Letters* **2021**, 50, *in press*.
[3] A. Mokhtar *et al.*, *ACS Materials Letters* **2020**, 2, 727–735.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K17

共振器マイクロ流路での電解質水溶液の電気化学特性評価

○福島知宏[1]，吉光創之[2]，村越　敬[1]（北大院理[1]，北大院総化[2]）

Electrochemical Evaluation of Aqueous Electrolyte Solution in Microchannel Cavity

Tomohiro Fukushima, Soushi Yoshimitsu, and Kei Murakoshi
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University)

１．目的

光共振器においては対向ミラーの間にて、電磁場のゆらぎにより電磁場モードの定在波が生じる。物質の振動子との間に量子光学的な相互作用が生じることにより、ポラリトン状態と呼ばれる混成順位が生じ、暗条件においても振動状態の熱エネルギー分布に変化が生じることが知られている。対向ミラーの間隔を制御することにより、電磁場モードのエネルギーを制御することが可能となり、典型的には数μm 程度の厚みにおいては分子振動に相当するモードが存在する。近年では分子振動と共振器を利用することにより、振動強結合状態とすることにより、反応素過程において変化が生じ触媒効果が生じることが知られている。一方で、水の有する水素結合の動的過程が水の物理化学的特性に対して大きな影響を与えることが知られており、誘電率やイオン伝導度はそれぞれ水素結合の相関ならびに水素結合ダイナミクスに付随する現象であることが知られている。本研究では共振器マイクロ流路を作成し、電解質水溶液の電気化学特性に関して検討を行った。[1]

２．実験

CaF_2 窓板上に Au および SiO_2 を蒸着した鏡面を向かい合わせ、共振器モードが制御可能な電気化学計測用の電気化学セルとした。振動強結合状態の評価に関しては赤外分光透過スペクトル計測により評価を行った。[2] また白金線を電極とした二極式電気化学交流インピーダンス計測によりイオン伝導度および誘電率に関して評価を行った。

３．結果および考察

Figure に共振器内部に水を導入したサンプルの IR スペクトルを示す。共振器においては厚みを制御することにより共振器モードを制御することが可能となるが、水分子の OH 伸縮モード(3400 cm^{-1})と共振器モードが一致した際に準位の分裂が観測され、760 cm^{-1} の Rabi 分裂エネルギーを有する振動強結合状態であることが明らかとなった。となっており、系の物性変調が期待できる振動強結合状態であることが明らかとなった。

電気化学交流インピーダンス計測により、電気化学特性に関して検討を行った。CaF_2 窓板を利用してマイクロ流路を作成したサンプルとミラー面を有する共振器型マイクロ流路において、水と共振条件を有する同一のセル定数とした上で、電気化学交流インピーダンス法により検討を行ったところ、イオン伝導度に由来する抵抗が減少することが等価回路解析から明らかとなった。さらに共振器型マイクロ流路においても共振器の厚みを制御しながら、電気化学特性に関して共振器特性の与える影響に関して検討を行ったところ、共振器モードに依存して最大でイオン伝導度が 15 倍程度向上することが明らかとなり、それに付随して誘電率の変化が観測された。さらに種々の検討からプロトンのイオン種に対して特異な挙動であることが見いだされた。

共振器を用いた振動強結合による水のプロトンダイナミクス制御を通じたイオン伝導制御の指針が示された。

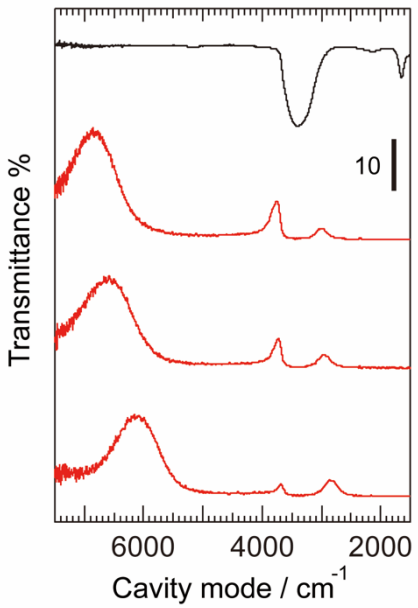


Figure. IR transmission spectra of water (black) and water in cavity (red) by detuning the cavity mode. From top to bottom, cavity mode frequency was detuned at 3420 cm^{-1}, 3300 cm^{-1} and 3050 cm^{-1}.

(1) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *submitted*.
(2) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *to be submitted*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション1（一般講演1）

座長:田村 真治(大阪大学)

2021年9月8日(水) 10:45 〜 11:30 L会場(S12) (N304)

主催：化学センサ研究会Zoomはこちら

[1L01] ZnOナノロッドの VOC検知特性と応答メカニズムの検討

○愼改 豪[1]、古賀 佳菜子[1]、川浪 弘貴[1]、ボップル マティアス[2]、中村 有水[1]、猪股 雄介[1]、バルサン ニコライ[2]、木田 徹也[1] （1. 熊本大学、2. チュービンゲン大学）

10:45 〜 11:00

[1L02] 酸化スズナノシートの常温結晶化・ファセット制御とガスセンサ応用

○増田 佳丈[1]、崔 弼圭[1]、金 奎成[1]、伊藤 敏雄[1] （1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所）

11:00 〜 11:15

[1L03] 超音波噴霧法による高感度 VOC検知用多孔質酸化スズ系粒子の調製

○渡来 壮一朗[1]、上田 太郎[1]、鎌田 海[1]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1L01

ZnO ナノロッドの VOC 検知特性と応答メカニズムの検討

○愼改 豪[1]、 古賀 佳菜子[1]、 川浪 弘貴[1]、 ボップル マティアス[2]、 中村 有水[3]、 猪股 雄介[3]、
バルサン ニコライ[2]、 木田 徹也[3]（熊大院自然[1]、チュービンゲン大[2]、熊大院先端[3]）

A Study on the VOC Detection Mechanism of ZnO Nanorods
Takeshi Shinkai[1] Kanako Koga[1] Koki Kawanami[1] Matthias Böpple[2] Yusui Nakamura[1] Yusuke Inomata[1]
Nicolae Barsan[2] and Tetsuya Kida[1] (Kumamoto Univ[1], University of Tübingen[2])

１．目的

半導体ガスセンサは日本生まれの重要技術であり，その利用分野は多岐にわたる．その原理は，材料表面に負電荷吸着した酸素種と被検ガスが反応した際に生じる抵抗値の変化を利用してガスを検出する[1]．ナノ材料を使用し，吸着酸素と被検ガスとの反応性や，ガス拡散性を最大化することで高感度化が見込める[2]．本研究では、ガス拡散性に優れた垂直配向 ZnO ナノロッド膜を作製し，その構造最適化を行うことで，特定の VOC に対する高い応答特性を達成した．このガス検知メカニズムを明らかにするため，DRIFTS 測定により，エタノール流気下での ZnO ナノロッド表面の吸着種を分析した．また，ZnO ナノロッドの結晶面に着目し，主要なガス応答界面である m 面(10-10)の ZnO 単結晶をミスト CVD 法により作製し，そのガス応答特性評価を行なった．

２．実験

まず，ホットソープ法によって種結晶となる単分散 ZnO ナノ結晶（5~10 nm）を合成した．白金櫛形電極を取り付けたアルミナ基板上に ZnO ナノ結晶を積層させ，90 ℃の水熱条件下にて ZnO ナノロッドを垂直成長させた．これをガスセンサ素子とし，300 ℃において電気抵抗値測定を行い，センサ感度を算出（センサ感度 S = 空気中での抵抗値 Rg / 被検ガス中での抵抗値 Ra）した．続いて DRIFT 測定によって，ZnO ナノ結晶と ZnO ナノロッドの，300 ℃エタノール雰囲気下における吸着種を分析した．さらに，ミスト CVD 法を用いて，ZnO ナノロッドの主露出面である m 面の ZnO 結晶膜をサファイア基板上に作製した．その基板をガスセンサ素子として，電気抵抗値測定を行ない，m 結晶面の応答特性を評価した．

３．結果および考察

SEM, XRD, 電子線回折パターンより，合成した ZnO ナノロッド側面は m 面(10-10)，頂点は c 面(0001)であり，基板に対して垂直配向していることを確認した．**Fig. 1** に種々のガスに対する ZnO ナノロッドのセンサ感度を示す．空気中 ppm レベルのエタノール及びアセトン下において，抵抗値が 100 倍近く変化した．高湿度下で感度は減少するものの，依然として高い値を示している．ZnO ナノ結晶を用いて同様の測定を行なった結果と比較すると，アセトンとエタノールに対する感度が 10 倍近く増加した．DRIFTS 測定を行なった結果，エタノール流気下において，ZnO ナノ結晶と ZnO ナノロッド表面では異なる吸着物に起因するピークが確認された．この結果を受けて，m 面上でのエタノールの部分酸化及び完全酸化が，ガス拡散性に優れた構造によって促進され，センサ応答に影響を与えた可能性が示唆された．また，m 面 ZnO 単結晶を用いてガス応答特性を評価した結果，応答の値は小さかったものの，アセトンとエタノールに対して選択的な応答を示した．粒界の無い単結晶がガスセンサ特性を有することから，m 面が応答に寄与しているのは明らかである．以上の結果より，ナノロッドの特異な応答特性は，ナノロッド垂直成長膜における m 面の高い表面積及び，ガス反応性に起因すると結論できる．

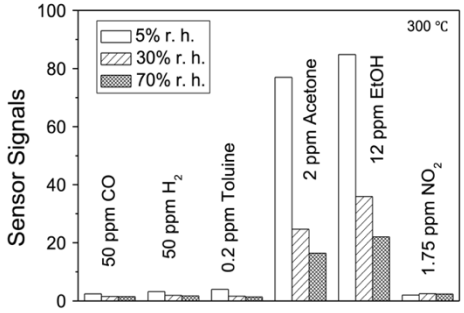


Fig.1 The sensor signals of ZnO nanorods

[1] N. Barsan *et al*., *Journal of Electroceramics* **7**, 143 (2001)
[2] T. Kida *et al*., *J. Phys. Chem. C* **117**, 17574 (2013)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L02

酸化スズナノシートの常温結晶化・ファセット制御とガスセンサ応用

○増田 佳丈[1]，崔　弼圭[1]，金　奎成[1]，伊藤 敏雄[1]（産総研[1]）

Cold Crystallization and Facet Control of Tin Oxide Nanosheets and its Application to Gas Sensors
Yoshitake Masuda,[1] Pil Gyu Choi,[1] Kyusung Kim,[1] and Toshio Itoh [1] (AIST[1])

１．目的

水溶液中での結晶化および形態制御により開発された｛101｝面呈示 SnO_2 ナノシート集積膜はシート間に多くの空隙を持つとともに、基板垂直方向に向かってシート密度が減少する傾斜構造を有している。熱力学的に準安定な｛101｝面においては、O イオンはブリッジ構造を形成して Sn イオンと結合している。この O イオンは乖離しやすいこと等が報告されており、O イオンの反応性がセンサ特性に影響を与えることが考えられる。ガスセンサへの適用を図るとともに、SnO_2 ナノシートの有するガスセンシングへの影響を検討した。常温結晶化、形態制御、および結晶面制御に関する知見は、センサを始め、様々なデバイスへの展開が期待される。

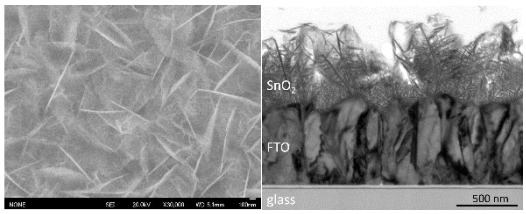


Fig. 1. (Left) SEM image and (Right) TEM image of SnO_2 nanosheet-assembled film.

２．実験

フッ化スズ（SnF_2）水溶液（25 mM）に、FTO 透明導電膜を 90 ℃にて 24 時間浸漬しナノシート集積膜を作製するとともに、透過型電子顕微鏡等により評価した（図１）[1]。さらに、酸化スズ粒子膜（Pt, Au, Pd 各 1 wt%含有）へのナノシート修飾の有無によるガスセンシングへの影響を評価した[2]。

３．結果および考察

[SnO_2 ナノシート集積膜]　酸化スズの最安定結晶面は{110}面であるが、ナノシートにおいては広い{101}面を有していることが示された。この{101}面は準安定面であり、{101}面よりも高い表面エネルギーであることから、通常は結晶の表面エネルギーを低下させるために露出しにくい結晶面である。SnO_2 ナノシートのモデルを示す（図２）[1]。広い｛101｝面を有するとともに、側面は 4 面の｛110｝面から構成されると考えられる。

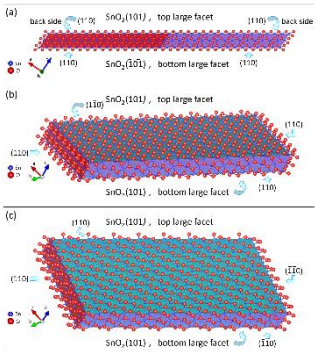


Fig. 2. Structure model of SnO_2 nanosheet.

[ガスセンシング] 酸化スズ粒子膜（Pt, Au, Pd 各 1 wt%含有）へのナノシート修飾の有無によるガスセンシングへの影響を評価した[2]。溶液への 20 分間の浸漬にて表面変性を行った構造膜においては、対象としたノナナール分子の濃度範囲（0.1～10 ppm）の低濃度域では大きな差が見られない一方、10 ppm においてセンサ応答値の増加が見られた（図３a）。6 時間浸漬にて表面をナノシートで覆った構造膜においては、駆動温度を 300 ℃とした際に、濃度範囲（0.1～10 ppm）の全域において、センサ応答値が増加した（図３b）。DFT の理論計算等により、熱力学的に準安定な｛101｝面においては O イオンが乖離しやすいことや分子の吸着エネルギーがガスセンサに適していること（例 : NO）等が報告されており、CO[3]、エタノール[4]、アセトン[4]、NO[5]、NO_2[5]、湿度[5]を対象としたセンサとして｛110｝面よりも適していること等が報告されている。ナノシートからなる構造膜について、アセトンガス[6]、アルカンガス[7]、アルケンガス等を対象としたセンサ特性を検討した。

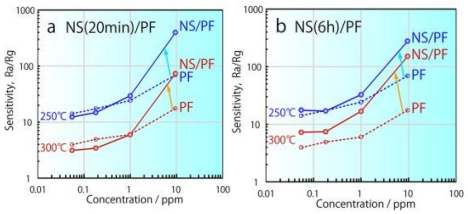


Fig. 3. Sensitivity of SnO_2 nanosheet-type sensor for nonanal molecules.

(1) Y. Masuda, *Sci. Rep.*, **11**, 11304 (2021).
(2) Y. Masuda, T. Itoh, W. Shin, K. Kato, *Sci. Rep.*, **5**, 10122 (2015).
(3) H. Zakaryan, V. Aroutiounian, *Sensors and Transducers*, **212**, 50-56 (2017).
(4) A. A. Abokifa, K. Haddad, J. Fortner, C. S. Lo, P. Biswas, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 2053-2066 (2018).
(5) C. Jiang, G. Zhang, Y. Wu, L. Li, K. Shi, *Cryst. Eng. Comm.*, **14**, 2739-2747 (2012).
(6) K. Kim, P. G. Choi, T. Itoh, Y. Masuda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 51637-51644 (2020).
(7) P. G. Choi, N. Izu, N. Shirahata, Y. Masuda, *ACS Applied Nano Materials*, **2**, 1820-1827 (2019).

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）の委託業務（JPNP19005）の結果得られたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L03

超音波噴霧法による高感度 VOC 検知用多孔質酸化スズ系粒子の調製

○渡来壮一朗，上田太郎，鎌田 海，兵頭健生，清水康博（長崎大院工）

Preparation of Porous Tin Oxide Particles for Highly Sensitive VOC Detection Using Ultrasonic Spray Pyrolysis

Soichiro Torai, Taro Ueda, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu
(Nagasaki Univ.)

１．目的

揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds, VOCs）は，頭痛，めまいなどに代表されるシックハウス症候群の原因物質の 1 つであることから，極微量の残留 VOCs をその場で検知できる技術が必要とされる．半導体センサのガス検知特性は，ガス感応膜の細孔構造や組成の制御により改善できると考えられる．我々の研究室でも，これまで，超音波照射により直径が約 28–70 nm 程度の PMMA をテンプレートとして用い，それに応じたサイズの多孔質構造をセンサ材料に付与し，NO_2 検知特性を改善してきた [1–5]．そこで本研究では，超音波噴霧法により細孔径を制御した多孔質 SnO_2 球状粒子を調製するとともに，これに CuO を担持した多孔質 SnO_2 球状粒子を調製し，VOC 応答特性を改善することを目的とした．

２．実験

2.1 PMMA 微粒子の合成

所定量のメタクリル酸メチル (MMA) モノマー，開始剤の過硫酸アンモニウムおよび界面活性剤のラウリル硫酸ナトリウム (SLS, $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$) をイオン交換水に加え，超音波ホモジナイザー (19.5 kHz ± 1 kHz) で 30 分間超音波を直接照射（液温：60°C）することで，PMMA 微粒子懸濁液を調製した．

2.2 前駆体溶液の調製と超音波噴霧熱分解

得られた PMMA 微粒子懸濁液と四塩化スズ，塩化銅水溶液を所定の割合で混合することで，前駆体溶液を得た.これらの溶液を超音波噴霧 (2.4 MHz) により電気炉内(炉心温度: 1100°C)へ導入し熱分解することで，CuO 担持 SnO_2 球状粒子（pr-*x*CuO/SnO_2, *x*: CuO 添加量 (wt%)）を調製した．また，CuO を担持しない多孔質 SnO_2 球状粒子 (pr-SnO_2)，PMMA を添加していない通常の SnO_2 球状粒子 (c-SnO_2) も作製した．

2.3 応答特性評価

得られた粒子をくし型白金電極（電極間隔: 約 200 μm）付きアルミナ基板にスクリーン印刷し，550°C で 5 時間熱処理してセンサ素子を作製した．それらのセンサ素子の各種 VOC ガス（アセトン，トルエン）に対する応答特性を空気中で測定した．なお，ガス応答の大きさは，被検ガス導入から 10 分後の抵抗 (R_g) と空気中の抵抗 (R_a) との比 (R_a/R_g) と定義した．

３．結果および考察

調製した PMMA 微粒子の粒径を動的光散乱法により評価したところ，30 分間超音波を直接照射することで，均一な粒径 (ca. 70 nm) の PMMA 微粒子が得られることがわかった．c-SnO_2, pr-SnO_2 および pr-*2.0*CuO/SnO_2 粒子を SEM 観察した結果から，粒子はすべて球状であったが，c-SnO_2 粒子は緻密であるのに対して，pr-SnO_2, pr-*2.0*CuO/SnO_2 粒子には PMMA 微粒子の形状に由来する発達した球状細孔の含まれることがわかった. c-SnO_2, pr-SnO_2 および pr-*2.0*CuO/SnO_2 粒子の細孔分布および XRD スペクトルの結果から, pr-SnO_2 粒子は約 20–30 nm の発達した細孔を有し, 細孔の大きさは SEM 観察の結果とほぼ等しいことも確認できた．一方，c-SnO_2 粒子には発達した細孔は存在せず，pr-SnO_2 および pr-*2.0*CuO/SnO_2 粒子に比べて，大きな結晶子径と小さな比表面積を示すことを確認した．

c-SnO_2，pr-SnO_2 および pr-*x*CuO/SnO_2 センサの応答特性を評価したところ，すべてのセンサのベース抵抗値は温度上昇とともに低下した．また，多孔質化により抵抗値は減少すること，pr-SnO_2 に CuO を担持することで抵抗値が増加すること，その抵抗値は CuO 担持量の増加とともにさらに大きくなることが確認できた．これは，n 型酸化物である SnO_2 と p 型酸化物の CuO が接触したことで空乏層が形成したためと考えられる．pr-SnO_2 センサは，c-SnO_2 センサよりも測定した温度範囲で，より大きなアセトンおよびトルエン応答を示した．これは，SnO_2 の多孔質化によるガス拡散性の向上と，高比表面積化によるガス反応場の増加が寄与したためと考えている．また，pr-SnO_2 に CuO を担持することでさらに応答値は増加し，アセトンでは，$x = 1.0$, トルエンでは，$x = 2.0$ で最大値を示した．ただし，アセトン応答は 350°C で最大であったのに対して，トルエン応答は作動温度が低いほど大きい値（300°C で最大）を示した．

（参考文献）

(1) T. Hyodo, H. Inoue, H. Motomura, K. Matsuo, T. Hashishin, J. Tamaki, Y. Shimizu, and M. Egashira, *Sens. Actuators B*, **150**, 265 (2010), (2) T. Hyodo, S. Furuno, E. Fujii, K. Matsuo, S. Motokucho, K. Kojio, and Y. Shimizu, *Sens. Actuators B*, **187**, 492 (2013), (3) T. Hyodo, E. Fujii, K. Ishida, T. Ueda, and Y. Shimizu, Sens. Actuators B, **244**, 992 (2017), (4) T. Ueda, K. Ishida, K. Kamada, T. Hyodo, Y. Shimizu, *Front. Mater.*, **6**, 81 (2019), (5) T. Ueda, I. Boehme, T. Hyodo, Y. Shimizu, U. Weimar, and N. Barsan, *Chemosensors*, **8**, 72 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション2（一般講演2）

座長:上田 太郎(長崎大学)

2021年9月8日(水) 11:30 〜 12:15 L会場(S12) (N304)

主催：化学センサ研究会Zoomはこちら

[1L04] 紫外線照射下における ZnOナノロッドのガス検知特性

○古賀 佳菜子[1]、愼改 豪[1]、猪股 雄介[1]、木田 徹也[1] （1. 熊本大学）

11:30 〜 11:45

[1L05] *In situ* DRIFT測定による Ptドープ SnO_2のエタノールセンシング機構の解析

○猪股 雄介[1]、増本 圭吾[1]、堂山 太輝[1]、愼改 豪[1]、木田 徹也[1] （1. 熊本大学）

11:45 〜 12:00

[1L06] 回路基板から発生するガスの検出による異常発熱検知

○西川 亜希子[1]、河口 智博[1]、池町 委成[1] （1. フィガロ技研株式会社）

12:00 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1L04

紫外線照射下における ZnO ナノロッドのガス検知特性

○古賀佳菜子[1]，愼改豪[1]，猪股雄介[1]，木田徹也[1]（熊本大[1]）

Gas Detction Properties of ZnO Nanorods under UV Irradiation
Kanako Koga,[1] Takeshi Shinkai,[1] Yusuke Inomata[1] and Tetsuya Kida[1] (Kumamoto Univ.[1])

１．目的

半導体式ガスセンサは金属酸化物表面へのガスの吸着や酸化反応による電気抵抗変化を利用してガスの種類や濃度を検知する．小型化が容易で，大量生産が可能であるという利点を持つ．一方で，センサ表面への酸素の可逆的な吸着および反応には 300℃程度の高温が必要であり，長期作動によるセンサの劣化や，電池駆動が難しいという大きな欠点がある．本研究では，センサの低温作動化を目指し UV 照射による表面反応の促進を検討した．酸化物半導体においては，そのバンドギャップエネルギーを超える UV 光の照射により励起キャリアを発生させることができ，電気抵抗の低減と励起キャリアによる可燃性ガスとの反応促進が期待できる．本研究では，ZnO ナノロッドにおけるガス感度の UV 増感作用について詳細に調べた。さらにガス応答性を高めるために，ナノロッドへの新しい貴金属担持法の開発も行った。

２．実験

ZnO ナノロッドの種結晶となる ZnO ナノ結晶をホットソープ法で合成した．金櫛型電極を取り付けたアルミナ基板上に ZnO ナノ結晶を 1500 rpm のスピンコーティングで堆積，350℃で焼結させ，その後 90 ℃の水熱条件下にて ZnO ナノロッドを垂直成長させ、センサとした．このセンサと直列につないだ基準抵抗に 4 V の直流電圧を印可し，基準抵抗に印可される電圧を測定することで，センサの電気抵抗変化をモニターした．センサ感度は，空気中と被験ガス中における抵抗値の差 (センサ感度 S = 被験ガス中での抵抗値 Rg /空気中での抵抗値 Ra) から算出した．被験ガスとしてエタノール 50 ppm を用いた．光源としては Xe ランプ（300W）を用い，AM1.5G 疑似太陽光をセンサに照射した．以下の手法で貴金属担持を行った．蒸留水中にて，白金錯体（H_2PtCl_6）とホスホリルエタノールアミンを混合し，ホスホン酸配位子のアミン末端に塩化白金イオンを配位させた．次に ZnO ナノロッド膜をこの溶液に 5 時間浸漬し，350℃に加熱して白金を担持した．

３．結果および考察

XRD 測定により，ZnO が 001 面に配向していることを確認した．また，TEM 観察より ZnO ナノロッド上に 2 nm の Pt ナノ粒子が高分散に担持されていることがわかった．Fig.1 に，100 から 350℃におけるエタノール 50 ppm に対する ZnO ナノロッドの感度を示す．250℃以下ではセンサ応答が検出されなかったが，UV 照射下ではセンサ感度が 100℃においても発現した．特に 250℃では紫外線照射の影響が最大となり，感度は約 25 倍に増加した．一方で，250℃で CO 1000 ppm に対しても測定を行ったが，紫外線による感度増感作用は 2 倍程度と小さかった．従って本センサは，エタノールに対する選択性があることが示唆された． Fig.2 に Pt/ZnO センサのエタノール 50 ppm に対する感度を示す．特に低温においてＵＶ照射による顕著な増感作用が観察され，感度は 150℃で 800 と非常に大きくなった．また，この際の最適温度 150℃では，CO や H_2 に対しては感度が 10 以下と非常に小さく，エタノールに対する高い選択性を有することが分かった．従って，励起正孔とエタノールの反応が主として抵抗値の減少に寄与したと考えられる。また，エタノールに対する良好な選択性は，ガス拡散性に優れた特異なナノロッド構造も効いている可能性がある．

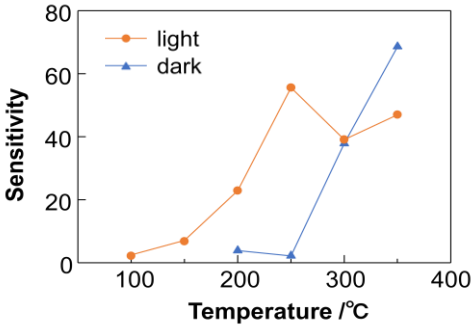


Fig.1 The sensitivity to ethanol of ZnO nanorods sensor.

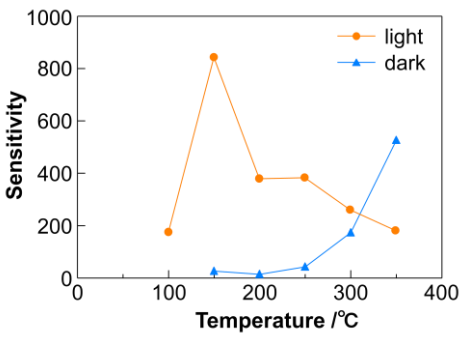


Fig.2 The sensitivity to ethanol of Pt/ZnO nanorods sensor.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L05

In situ DRIFT 測定による Pt ドープ SnO_2 のエタノールセンシング機構の解析

○猪股 雄介[1]、増本 圭吾[1]、堂山 太輝[1]、慎改 豪[1]、木田 徹也[1] (1. 熊本大)

In Situ DRIFTS Studies on Ethanol Sensing Mechanism of Pt-Doped SnO_2

Yusuke Inomata,[1] Keigo Masumoto,[1] Hiroki Douyama,[1] Takeshi Shinkai [1] and Tetsuya Kida [1] (Kumamoto Univ.[1])

1．目的

半導体ガスセンサは ppm-ppt レベルのガス成分を定量検知可能な技術として，可燃性ガスやにおい検知に用いられている．n 型金属酸化物半導体である酸化スズ (SnO_2) は，その表面吸着酸素の脱離により，量論性の表面と比較し表面電気伝導度が 2 桁以上上昇することから，ガスセンシング材料として広く用いられている．これまで SnO_2 への貴金属の添加により，可燃性ガスに対する検知感度が増大することが知られている．一方，貴金属添加によるガスセンサ材料表面での可燃性ガスの酸化機構・表面状態の変化とセンサ感度との関係は完全には理解されていない．本研究では，*in situ* DRIFT 分光法 (拡散反射フーリエ変換赤外分光法) を用いて，Pt ドープ SnO_2 のエタノールに対するガスセンシング特性と材料表面でのエタノール酸化機構との関係の解明を目的とした．

2．実験

1 wt% Pt-SnO_2 および SnO_2 ナノ結晶はホットソープ法によって合成した．センサ素子は金櫛形電極を有するアルミナ基板上にスクリーンプリント法によりセンサ材料を塗布し作製した．作製したセンサ素子のエタノールガス検知特性は，4 V の直流電圧を印加し，100 ppm EtOH/air 流通下での基準抵抗の電気抵抗値変化測定によって評価した．*In situ* DRIFT スペクトルはセンサ材料粉末 (40 mg) を空気流通下で前処理 (450°C, 45 min) 後，100 ppm EtOH/ air 流通下で MCT 検出器により測定した．

3．結果および考察

1 wt% Pt-SnO_2 は，tetragonal rutile SnO_2 の XRD パターンのみを示し，Pt は SnO_2 中の Sn サイトを置換し，格子内に存在することが示唆された．100-400°C の温度域で 1 wt% Pt-SnO_2 および SnO_2 のエタノールガス (100 ppm) に対する応答を測定したところ (***Figure 1a***)，1 wt% Pt-SnO_2 では SnO_2 ナノ結晶と比較し，約 1.8 倍大きい最大感度 ($S = 1.12\times10^3$) を示し，Pt ドープによる増感作用が認められた．1wt% Pt-SnO_2 および SnO_2 ナノ結晶の EtOH/air 流通下での *in situ* DRIFT スペクトル測定から (***Figure 1b and 1c***)，各サンプルともにセンサ応答を示した 100-300°C では 3720 cm^{-1} 付近に hydroxy (-OH) 由来のピークの減少が確認された.[1] エタノール酸化の中間体生成物 (ethoxide, $CH_3CH_2O^-$; acetate, CH_3COO^-; η^2-aldehyde, η^2-CH_3CHO) の IR ピークは Pt の有無・測定温度で異なり，反応機構が異なることが示唆された.[1] さらに 3500-1000 cm^{-1} に $Sn^{4+}\rightarrow Sn^{2+}$ への還元に由来したブロードな IR ピークの増大が観測された (100-300°C).[1] 1 wt% Pt-SnO_2 ではこのピーク変化が SnO_2 より大きく，より還元状態にあることから SnO_2 と比較し高いセンサ感度，すなわちより大きい電気抵抗の減少を示すと考えられる．

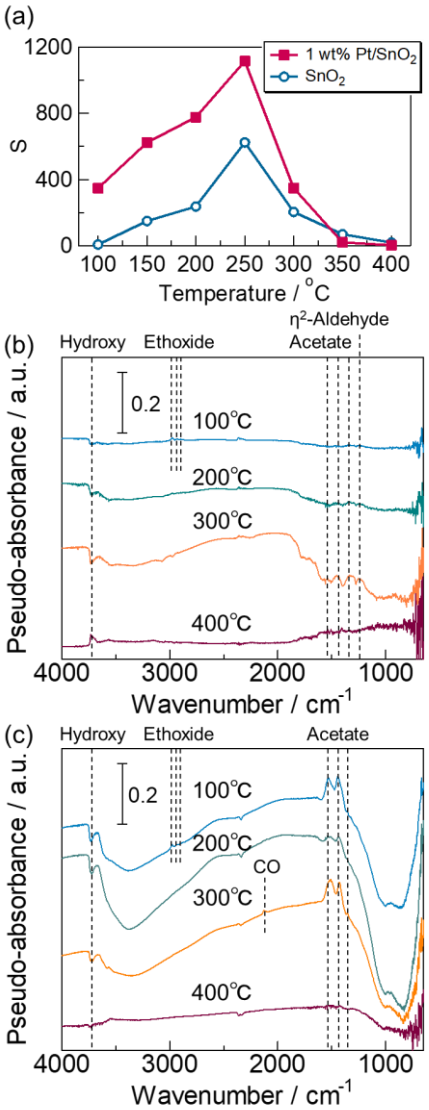


Fig. 1 (a) Sensor responses of 1 wt% Pt-SnO_2 and SnO_2 to EtOH (100 ppm) as a function of temperature. *In situ* DRIFT spectra of (b) non-doped SnO_2 and (c) 1 wt% Pt-SnO_2 powders during 100 ppm EtOH/air exposure at 100-400°C. The spectra were recorded in 0.5 h after EtOH/air was introduced.

(1) J. V. Ochoa, C, Trevisanut, J-M. M. Millet, G, Busca and F. Cavani, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 23908−23918 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L06

回路基板から発生するガスの検出による異常発熱検知

〇西川　亜希子，池町　委成，河口　智博（フィガロ技研株式会社）

FEASIBILITY STUDY OF MOS TYPE SENSORS FOR DETECTING GASES, GENERATED FROM ABNORMALY HEATED CIRCUIT BOARDS

Akiko Nishikawa, Tomonari Ikemachi, and Tomohiro Kawaguchi (Figaro Engineering Inc.)

１．目的

IoT 普及による電気製品の高機能化と小型化により、電子回路基板の高密度化が進んでいる。このような高密度基板は長期の使用や熱の蓄積等によって品質劣化のリスクが高く、時には火災へと発展するケースもある。本研究では、電子回路基板が異常発熱した際に発生する臭気成分 [1] を半導体式ガスセンサで検知することを試み、基板が発煙発火する前の初期異常段階で検知できる可能性を見出したので報告する。

２．実験

検討は①基板揮発ガスの分析、②センサ材料系の選定、③基板揮発ガスの発生挙動とセンサ応答確認の手順にて行った。①では 表面処理の異なる 5 種の回路基板（FR-4：15 mm×15 mm）をそれぞれ活性炭吸着材と一緒にサンプル管に入れ、250 ℃で 10 分間加熱によって発生臭気をサンプリングした後、溶媒抽出法を用いて GS-MS にて定性分析を行った。②センサ材料系の選定では Pd/SnO_2 系、Fe/SnO_2 系、Ru/WO_3 系センサ材料について、代表的な基板揮発ガスに対するガス感度をそれぞれ異なる駆動温度で調査した。また、③の試験においては、密閉容器内でライン幅 1 mm、ライン長 50 mm、銅厚 35 μ m の回路パターンに 12 A の過電流を印加し、回路パターン外観状態変化とガスセンサの応答を同時観察した。

３．結果および考察

①の分析に用いた基板材料は全て同じであったが、検出されたガスはサンプル種毎に大きく異なった。これは 250 ℃といった比較的低温では、基板よりもその表面に塗布されているレジスト材やフラックス材からの揮発成分が支配的に発生したためと考えられる。なお、検出されたガス種はアルコール類、アミド類、脂肪酸類、ケトン類、芳香族類に大きく分類することができた。②の感度調査において、評価条件中で上記ガス種を最もバランス良く検出できたのは 430℃駆動させた Ru/WO_3 系材料であった。一般的に回路基板に使用されるフラックス材やレジスト材は多種多様であり、詳細成分も明らかにされないケースが多い。従い、本用途向けガスセンサにおいては、特異的な高感度性よりも感度の均一性が求められる。そこで、③の基板加熱試験では最も良好な特性を示した Ru/WO3 系センサを 430 ℃で駆動させ、過電流印加時の回路パターン状態変化とセンサ抵抗値の変化挙動を観察した。結果を Fig.1 に示す。電流印加直後からセンサ抵抗値 (Rs) の低下が確認され、発熱したパターンから何らかのガスが発生していることが確認された。電流印加後 4 分経過した時点でセンサ抵抗値は初期値の約 1/10 にまで低下したが、この時点ではパターンの外観に大きな変化は見られず、発煙発火も確認されなかった。約 7 分経過した時点で容器を解放したところ、容器内部では強いにおいが発生していたことを確認した。また、このとき回路パターンの中央は黒く変色していた。以上の結果より、密閉空間あるいは臭気発生源付近にセンサが設置されていれば、発煙や発火が発生するよりもかなり初期の段階で、回路基板の異常発熱をガスセンサで検出できる可能性が示唆された。現在、普及している広域（室内）監視型の煙検知システムよりも、大幅に早いタイミングでの異常検知が可能となるため、例えば、回路基板上にガスセンサとその信号によって作動する電源遮断回路を実装することで、事故被害を最小限に抑えるといった活用が期待される。

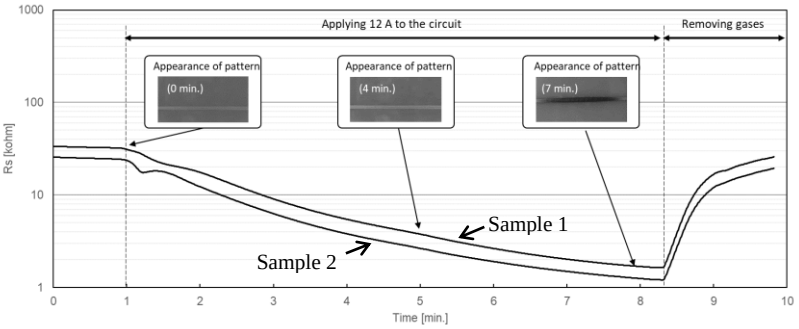


Fig. 1 Sensor resistance behavior of Ru/WO_3 based sensor and visual change of the circuit pattern during applying 12 A to the circuit.

(1) 北口久雄，*JETI*，**50**，51-54 (2002).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S 12. 化学センサの新展開

セッション3（特別講演1）

座長:清水 康博(長崎大学)

2021年9月8日(水) 14:15 〜 15:00 L会場(S12) (N304)

主催：化学センサ研究会Zoomはこちら

[1L07] MEMSガスセンサの開発と応用展開

○谷口 卓史[1] （1. 新コスモス電機株式会社）

14:15 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1L07

MEMS ガスセンサの開発と応用展開

○谷口卓史[1]（新コスモス電機株式会社[1]）

Developments and Applications of MEMS Gas Sensors

Takafumi Taniguchi[1] (New Cosmos Electric Co., Ltd.[1])

１．目的

弊社の主力センサである熱線型半導体式（CH）ガスセンサは[1]、低濃度領域でのガス感度が大きく、ガス選択性にも優れる為、家庭用から携帯用、工業用まで幅広いガス検知製品に搭載されている。

近年、家庭用ガス警報器においては、ガスセンサの消費電力が大きく、AC100V 電源が必要な為、設置場所の制約や電源コードが美観を損ねるという課題があり、電池駆動による警報器のコードレス化が求められている。そこで、我々は独自の CH センサに MEMS 技術を応用[2]し、超低消費電力技術と長期信頼性を確立し、MEMS-CH メタンセンサを搭載した世界初となる家庭用電池式都市ガス警報器の発売に至った[3]。また、更なる展開として、LP ガス、水素、VOC 等を検知対象とする MEMS-CH センサの開発を行っており、本発表ではそれらについても報告する。

２．実験

各種 MEMS-CH センサ素子は、Si 基板上に形成された 100μm 角の Pt ヒーター兼電極上に、厚さ数十 μm の半導体厚膜を焼結することで作製した。MEMS 基板は熱エネルギーロスを低減出来る熱絶縁構造とする為、素子裏面の Si をエッチング除去した中空構造とした。また L 字型構造とすることで熱耐久性が飛躍的に向上した。MEMS-CH メタンセンサ素子は二層構造とした。一層目はガス感応層として、Pt ヒーター兼電極上に酸化スズ層を形成し、二層目は触媒層として、Pd を担持したアルミナ系材料を形成した。センサ出力特性の評価は、評価対象センサをブリッジ回路の 1 辺に組み込み、測定した。ガス感度（ΔV）は、ガス中での出力（Vgas）と大気中での出力（Vair）の差（ΔV = Vgas - Vair）で定義した。

３．結果および考察

MEMS-CH メタンセンサ素子は、MEMS 技術の適用により、センサ素子体積の大幅な小型化が実現し、メタン検知に適切な素子温度である 500℃付近まで、30 ミリ秒程度で昇温出来るため、パルス駆動が可能となり、約 100μW の低消費電力を達成した。また、メタン感度が高く、優れたメタン選択性を有する。これは触媒層の Pd 触媒が機能し、干渉ガスを選択的に燃焼しているためと考えられる。また、9 年以上の長期間の動作においてもガス感度は安定に推移している。更に、家庭用ガス警報器が設置される環境は、低温低湿から高温高湿まで、また、エタノールやシロキサン等の様々な VOC が存在する為、そのような過酷環境を想定した試験においても安定に動作する事を検証し、2015 年に本センサを搭載した世界初となる家庭用電池式都市ガス警報器の発売に至った。

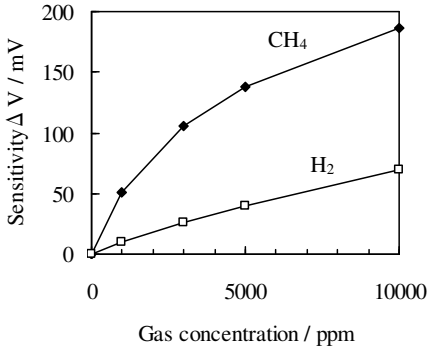


Fig. 1 Gas sensitivity curves of methane gas sensor to methane and hydrogen.

我々は、このメタンセンサ開発で実現した超低消費電力技術を応用展開し、LP ガスや水素、VOC 等を検知対象とする MEMS-CH ガスセンサの開発を進めている。検知対象となるガス種に合わせて、センサ素子の構成や触媒材料、素子温度等を最適化することで、各種高選択性センサが得られてきている。

1）A. Katsuki and K. Fukui, *Sensors and Actuators B*: *Chemical* **52**, 30-37 (1998).
2）D. Briand and J. Courbat, *Micromachined semiconductor gas sensors, in Semiconductor Gas Sensors (Second Edition),* 413-464 (2020).
3）Available online (in Japanese): http://www.osakagas.co.jp/company/press/pr_2015/1222923_15658.html

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション4（一般講演3）

座長:木田 徹也(熊本大学)

2021年9月8日(水) 15:15 〜 16:00 L会場(S12) (N304)

主催：化学センサ研究会Zoomはこちら

[1L08] 混合ガス中における多孔質ガラスガス検出チップの反応性評価

○浅沼 光吾[1]、丸尾 容子[1] （1. 東北工業大学）

15:15 〜 15:30

[1L09] 光ファイバ型水素センサの光伝搬損失特性の改善

○石飛 亘[1]、臼杵 大地[1]、岡崎 慎司[1]、西島 喜明[1]、荒川 太郎[1]、水谷 忠均[2]、丸 祐介[3] （1. 横浜国立大学大学院、2. 国立研究法人　宇宙航空研究開発機構研究開発部門、3. 国立研究法人　宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所　）

15:30 〜 15:45

[1L10] 多孔質ガラスとニトロフェニルヒドラジン化合物を用いたアセトン検出チップの研究III ー時間差分による連続測定ー

○渡部 聡大[1]、伊藤 幸大[1]、丸尾 容子[1] （1. 東北工業大学大学院）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1L08

混合ガス中における多孔質ガラス検出チップの反応性評価

○浅沼光吾，丸尾容子（東北工大工）

Evaluation of The Reactivity of Porous Glass Detection Chips in Nitrogen– or Air–Based Two Component Gases

Kohgo Asanuma, and Yasuko Yamada Maruo (Tohoku Inst. Tech.)

１．目的

特定疾患との関連性が報告されている呼気中の複数ガス成分を同時に測定する手段として GC-MS やセンサガスクロマトグラフを用いた方法がある。これらの方法は高精度での分析が可能であるが、予防医学や健康管理を目的とする個人での使用を考慮した場合に現実的な検出法とはいえない。我々は多孔質ガラスを基板とした一ガス成分の検出可能なパッシブ型の窒素酸化物及びアセトンガス検出チップを開発し [1–3]、ppb – ppm オーダーの感度を有する簡易分析法を考案した。本研究ではアセトン及び NOx 検出チップを複合的に用いた呼気中アセトン及び NO の同時分析の可能性について検討したので報告する。

２．実験

2.1 多孔質ガラス検出チップの作製

NO/NO_2 変換チップは、エタノールを溶媒とした 3.3×10^{-3} mol L^{-1} PTIO 溶液に多孔質ガラスを浸漬後、窒素（N_2）気流下で 12 時間以上乾燥し作製した [1]。NO_2 検出チップはアルコールを溶媒とした 2.5×10^{-3} mol L^{-1} N,N-ジメチル-1-ナフチルアミン及び 2.0×10^{-2} mol L^{-1} スルファニルアミドの混合溶液を [2]、アセトン検出チップは、1.3×10^{-3} mol L^{-1} 4-ニトロフェニルヒドラジン及び 4.7×10^{-3} mol L^{-1} HCl 溶液 [3]を含浸溶液とし、NO/NO_2 変換チップと同様の方法で作製した。

2.2 曝露雰囲気の作製及び曝露実験方法

曝露雰囲気は N_2、空気雰囲気、アセトン及び NO または NO_2 を混合した空気雰囲気を用いた。アセトン及び NO 混合雰囲気はスマートバッグに N_2 または乾燥空気を加え、任意の体積の 102 ppm NO/N_2 ガス及びアセトン水溶液（$1.0 – 10.2 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}）を加え気化させ調製した。また H_2O を加え気化させ、雰囲気相対湿度を 40 – 50%とした。曝露実験はスマートバッグに曝露雰囲気を 1 – 1.5 L 分注し、所望の時間チップを雰囲気中に吊るし行った。検出チップの吸光度は紫外可視分光光度計(U–4100、HITACHI)を、雰囲気中のアセトン濃度はセンサガスクロマトグラフ（SGEA–P3–A、NISSHA）を用いて測定した。

３．結果および考察

アセトン濃度 5.3 ppm のとき、多孔質ガラスは 120 分で 35 ± 2 %、NOx 検出チップは 135 分で 76 ± 2 %のアセトンを吸着し、その後平衡に達した。NOx 検出チップのアセトン吸着量は多孔質ガラスに対し 2.2 倍多かった。NOx 検出チップは 2 種類のチップを同時に曝露しており、5.3 ppm アセトン雰囲気中での多孔質ガラス 1 枚と検出チップ 1 枚あたりの吸着量に差はないと考えられる。図 1 に 1.1 ppm のアセトン雰囲気にアセトンまたは NOx 検出チップを曝露したときのアセトン濃度比（$[Acetone]_t/[Acetone]_0$）と曝露時間の関係を示す。NOx 検出チップは 30 分以降で吸着量が平衡に達し 32 ± 3 %となった。アセトン検出チップは 210 分以降で平衡となり 77 %のアセトンを吸着した。アセトン及び NOx 検出チップを同時に曝露した場合、90 分で雰囲気中の 95%のアセトンは各チップに吸着すると考えられる。NOx 検出チップへ吸着したアセトンは空気中で脱離することが判っており、アセトン検出チップへの吸着によるアセトン濃度の減少とともに NOx 検出チップに吸着していたアセトンは脱離すると考えられる。したがって、NOx 検出チップを併用した測定においても、NOx 検出チップへの吸着によるアセトン検出チップの反応量への影響はないと考えられる。

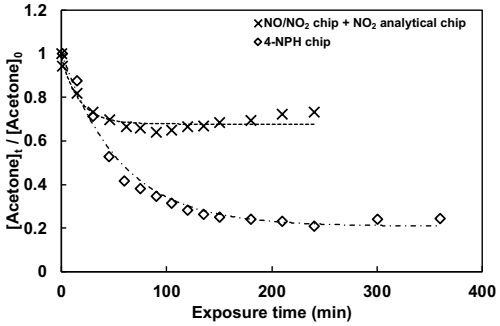


Fig.1 Relationship between the $[Acetone]_t/[Acetone]_0$ in the exposure atmosphere and the exposure time, when acetone detection chip or NOx detection chips were exposed.

謝辞

本研究は日本科学協会の笹川科学研究助成による助成を受けたものである。関連の方々に深く感謝します。

(1) K. Asanuma et al., *Microchem. J.*, **151**, 104251 (2019).
(2) K. Asanuma et al, *Sens. Actuators Reports*, **2**, 100019 (2020).
(3) K. Ito et al., *Microchem. J.*, **159**, 105428 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L09

光ファイバ型水素センサの伝搬損失特性の改善

○石飛亘 [1]，臼杵大地 [1]，岡崎慎司 [1]，西島喜明 [1]，荒川太郎 [1]，
丸祐介 [2]，水谷忠均 [3]（横国大 [1]，宇宙航空研究開発機構 [2,3]）

Improvement of propagation loss characteristics of optical fiber hydrogen sensor

Ishitobi Wataru [1], Usuki Taichi [1], Shinji Okazaki [1], Nishijima Yoshiaki[1], Arakawa Taro [1], Maru Yusuke [2], Mizutani Tadahito[3], (Yokohama National Univ.,[1] JAXA.[2], JAXA ISAS[3])

1. 目的

様々な再生可能エネルギーにより水を水素に変換すれば、二次エネルギーとして自然エネルギーを遠隔輸送できるので、水素はクリーンなエネルギーキャリアとして近年注目されている。さらに、水素はエネルギーに生み出す過程において、最終的に生成される物質は水のみであり、環境汚染物質などは排出されない。その反面、着火エネルギーが小さく、アセチレンに次いで 2 番目に燃焼範囲が広いという 2 つの危険な性質を有し、無色透明・無臭であるため、大量の水素を安全に取り扱うためには漏洩検知システムは必要不可欠といえる。しかし、水素エネルギーシステムの普及が進んでいる一方で、既存のセンサシステムではコスト面などから大型の水素インフラの漏洩検知を低コストで実現することは難しいものと考えられる。そこで、広範囲に及ぶ空間的領域における水素漏洩を安価かつ簡便に捉えることのできる光ファイバ型の水素センサに注目した。本発表ではファイバセンサの光伝送損失特性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

プラスチッククラッド石英コアファイバを使用し、水素感応クラッドを固定化するため、有機溶剤を用いてクラッドの除去を行った。白金触媒を担持した酸化タングステン膜を水素感応膜として用い、その作製は、ゾルゲル法により行った。むき出しのコアにゾルゲル溶液を塗布して、1 時間程度、乾燥させたのちに空気雰囲気下で、1 時間 500℃で焼成することでセンサを作成した。ファイバをガスチャンバー内に設置し、純水素を曝露して測定した光量を空気雰囲気下における伝搬光量と比較した。なお、水素濃度は 99.99vol.%のものを使用した。

3. 結果及び考察

長さ1mのデバイスを作成し実験を行ったところ、伝搬損失が非常に大きくセンサとしては十分に機能しなかった。また感応膜本来の応答とは逆の変化が生じ、水素に応答して吸光度が増える結果となった。伝搬光量の変化については最大約 40%増という結果が得られた上に応答速度、復帰速度に関しても良好であったが、本試験では 99.99vol.%の水素を用いており、1%では水素に対する応答性は全く見らなかった。この実験では酸化タングステン薄膜でのプレコートが存在するため、膜表層部での反応にとどまり内部まで反応が進行しなかったことも十分に考えられる。酸化タングステン薄膜によるプレコートは、ファイバ自体の強化を目的としていたが、伝搬光量は薄膜なしに比べて 3 分の 1 に減少し、強度の変化も感じられなかった。しかしプレコート後、および光学研磨後の成膜時、水素暴露時における変化量は増加したため、成膜の均一性が応答感度に関与しているのではないかと考えられる。

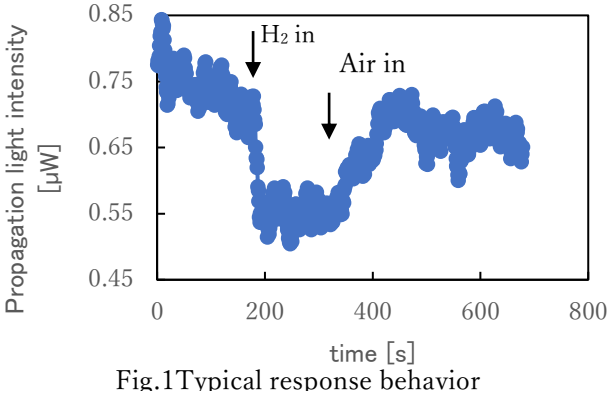


Fig.1Typical response behavior

次に、30ｃｍほどのデバイスで実験を行った結果を Fig.1 に示す。この実験ではプレコート無しで行った。最大約 32%の変化がみられ、復帰応答後も約 3%程度の減少に抑えられた。続いて、同デバイスにおいて繰り返し再現性について調査したところ、2 回目までは再現性が高いが、徐々に反応速度が落ちてゆく様子が観察され、反応速度の低下も応答/復帰ともに見られた。

最後に感応膜を塗布する前、塗布した後乾燥させた状態、そして焼成後の 3 点について空気中の伝搬光量の比較を行った。結果は順に 38.2μW, 219nW, 442nW となった。感応膜塗布後は、塩化物などが除去されていないために屈折率の低下を引き起こしているからだと考えられ、焼成後の増加については結晶化の進行が考えられ、表面のわずかな凹凸が減少していると推測される。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L10

多孔質ガラスとニトロフェニルヒドラジン化合物を用いたアセトン検出チップの研究Ⅲ —時間差分による連続測定—

○渡部聡大[1]，伊藤幸大[1]，丸尾容子[1]（東北工大院工[1]）

Analytical chip for detection of acetone using a porous glass and nitrophenylhydrazine compounds III
-Continuous measurement by time difference -
Sota Watanabe, Kodai Ito, and Yasuko Y. Maruo (Tohoku Inst. Tech.)

１．目的

呼気中のアセトンはインスリン不足に関連する糖尿病性ケトアシドーシスが原因で増加し、健常者より糖尿病患者の呼気中に高濃度で含まれる [1]。そのため、呼気アセトン分析は血液検査の代替として使用できる非侵襲的な糖尿病モニタリング方法として期待されており、研究が進められている。そこで私たちは、多孔質ガラスと 2-ニトロフェニルヒドラジン(2-NPH)を用いてアセトン検出チップを作製した。本研究では、2-NPH とアセトンとの反応生成物であるアセトン-2-ニトロフェニルヒドラジン(A-2-NPH)の安定性評価を行い、生成物の蓄積特性を利用し吸光度の時間差分値を用いた連続測定の可能性を検討した。

２．実験

分析チップの基板として 8 mm × 8 mm × 1 mm の多孔質ガラス (Vycor#7930, コーニング株式会社)を使用した。分析チップの作製は 2-NPH 濃度が 1.26×10^{-3} mol L^{-1}、HCl 濃度が 9.32×10^{-2} mol L^{-1} の含浸溶液 25 mL に多孔質ガラスを 3 時間浸漬させ、その後窒素雰囲気で乾燥し作製した。2 L または 30 L の乾燥窒素が入ったサンプリングバッグにアセトン希釈溶液とイオン交換水を入れ、任意濃度(1.19−9.93 ppm)のアセトン雰囲気を作製した(25℃、相対湿度 50%)。曝露実験はガラス管内にチップを入れ、小型ポンプを用いて 0.05 L min^{-1} の流量でアセトン雰囲気を任意時間曝露させて、曝露前後の吸収スペクトルを測定した。チップは曝露後 1 時間 30 分室内雰囲気で静置させ、再度曝露を行うことで、時間差分による連続測定を行った。吸光度の測定は紫外可視近赤外分光光度計(V-770, 日本分光株式会社)を用いて 200−2000 nm の波長範囲で測定を行った。

３．結果および考察

アセトン雰囲気へ曝露前の分析チップは 354 nm に吸収極大を有し、曝露後は 446 nm に新たな吸収ピークが現れることが判った。この結果から、354 nm における吸収は 2-NPH によるもので、 446 nm における吸収はアセトンと 2-NPH の反応生成物である A-2-NPH によるものだと考えられる。流量 0.05 L min^{-1} で 2.65 ppm のアセトン雰囲気に繰り返し曝露させた結果、446 nm の吸光度が蓄積的に増加しており、446 nm の吸光度の変化量が一定であることがわかった。また、1 時間 30 分静置させた後も生成物である A-2-NPH の吸光度は変化がなかったため安定で存在していると考えられる。これらのことより、生成物の蓄積特性を利用し吸光度の時間差分値を用いることで連続測定が可能であることが示唆された。次にアセトン濃度を変化させ曝露させた結果、446 nm における吸光度差と曝露アセトン濃度との間には正の相関があり、流量 0.05 L min^{-1}、曝露時間 20 分の時のアセトン濃度算出式は(1)式で表されることが明らかになった。

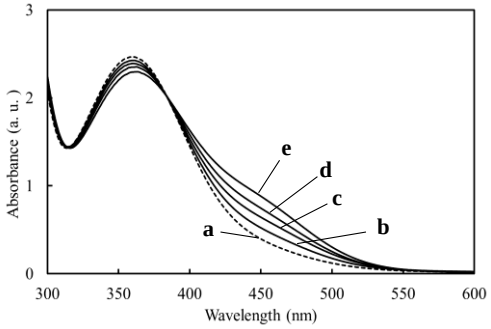


Fig. 1 Change in absorption spectra when repeated exposure. (a: before exposure, b: first, c: second, d: third, e: fourth)

$$[\mathrm{Acetone}]_0 = \frac{\Delta \mathrm{Abs}_{446}}{\mathrm{Abs}_{354}} \times \frac{1}{0.0131} \qquad (1)$$

謝辞
この研究は JST A-step (JPMJIM19AM)の助成を受けなされたものです。関係の方々に深く感謝いたします。

(1) D. Samudrala, et al., *Obesity*, **22**, 980-983 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S 12. 化学センサの新展開

セッション5（一般講演4）

座長:岡崎 慎司(横浜国立大学)

2021年9月8日(水) 16:00 〜 16:30 L会場(S12) (N304)

主催：化学センサ研究会Zoomはこちら

[1L11] プラセオジム部分置換酸化セリウムを検知極に用いた YSZセンサのトルエン応答特性

○上田 太郎[1]、Defferriere Thomas[2]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1]、Tuller L. Harry[2] （1. 長崎大学、2. Massachusetts Institute of Technology）

16:00 〜 16:15

[1L12] 固体電解質水素センサを用いた水蒸気判定

○常吉 孝治[1]、岩井 翔[1]、奥山 勇治[2] （1. 株式会社TYK、2. 宮崎大学）

16:15 〜 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1L11
プラセオジム部分置換酸化セリウムを検知極に用いた YSZ センサのトルエン応答特性

○上田太郎[1]，Thomas Defferriere[2]，兵頭健生[2]，清水康博[2]，Harry L. Tuller[2]（長崎大院工[1]，MIT[2]）

Toluene-Sensing Properties of YSZ-Based Gas Sensors Attached with Pr-Doped Ceria as a Sensing Electrode

Taro Ueda[1], Thomas Defferriere[2], Takeo Hyodo[1], Yasuhiro Shimizu[1], and Harry L. Tuller[2]
(Nagasaki Univ.[1], MIT[2])

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[1,2]．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 検知極を組み合わせたガスセンサがトルエンに良好な応答をすることを報告している[3]．また最近，スピンコート法で薄膜検知極（膜厚: 30–100 nm）を作製しそのトルエン応答特性を評価したところ，CeO_2 の添加量が大きな場合に，応答値は検知極膜厚の増加とともに増加することを報告した[4,5]．CeO_2 には酸素イオン伝導性があるため，検知極は電子とイオンがともに伝導可能であることが想定される．したがって，検知極内にも反応場 (Au/CeO_2/gas) が形成されてトルエンの電気化学的酸化反応が進行するため，それが電位応答に影響することが示唆された．本研究では，CeO_2 に Pr を部分置換することで電子とイオンの混合導電性が向上することに着目し[6]，これを検知極とした YSZ センサについて，検知極の膜厚がトルエン応答値に与える影響を評価した．得られた結果から，検知極/ガスの反応界面がセンサ応答に及ぼす影響を考察した．

２．実験

共沈法によって Pr を 10 mol% 置換固溶した CeO_2（$Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_2$，以降 PCO と表記）粉末を作製し，これを 1000 kgf/cm^2 で等方圧プレス後 1500°C で焼結することで PCO 焼結体（直径: 25 mm）を作製した．PCO 検知極 (SE; 4×8 mm^2) はパルスレーザーデポジション法により単結晶 YSZ（8 mol% Y_2O_3 置換 ZrO_2; 面方位: (001); MTI）基板に製膜した．基板は真空チャンバー内で 250°C に加熱し，1×10^{-3} Pa に減圧後，30 Pa となるように O_2 を導入した．248 nm の KrF エキシマレーザー（出力: 150 mJ）を，x 回 (x: 750, 1500, 3000, 10 Hz) PCO 焼結体に照射し PCO(x) SE を成膜した．YSZ 基板の裏側に Pt ペーストを塗布し対極 (CE; 4×8 mm^2) 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素子（PCO(x)センサ）を作製した．センサ素子のトルエン (5–50 ppm) に対する応答は，乾燥空気中，作動温度 450–600°C で評価した．応答値 (ΔE) は，空気中と空気希釈トルエン中での起電力差 ($E_{Air} - E_{Toluene}$) で定義した．

３．結果および考察

PCO(x) SE の断面を SEM 観察した結果から，いずれも多孔質で柱状構造の検知極が作製できた．膜厚はターゲットに照射したレーザー回数の増加に比例して増加し，550–2200 nm に制御できることがわかった．PCO(x) SE (x: 750, 3000) の AFM 観察の結果から，表面の平均荒さは 8.69 nm (x: 750) および 13.8 nm (x: 3000) であることも確認した．レーザー照射開始時に，YSZ 表面に PCO の核が形成され，その粒子上に PCO 粒子が逐次積層された結果，柱状で，表面に近づくほど逆円錐形の構造が得られたと考えられる．なお，PCO(*1500*) の XRD スペクトルより，立方晶の PCO が製膜されていることがわかった．

PCO(x) センサのトルエンに対する応答特性（作動温度: 500°C）を評価したところ，いずれのセンサもガスを合成空気から 5 ppm トルエンに切り替えると電位が負の方向に変化し，トルエン濃度の増加に伴って電位はより大きく負の方向に変化した．また，検知極の膜厚が大きいほど，より大きな電位変化を示した．これらセンサの 50 ppm トルエンに対する応答値の温度依存性を比較すると，PCO(*750*) および PCO(*1500*) センサの応答値は，作動温度 450°C の場合は PCO(*3000*) センサと比較して非常に小さいが，作動温度とともに増加した．一方，PCO(*3000*) センサの応答値は 500°C の場合に最大値を示した．ただし，いずれの温度においても，PCO(*3000*) センサは最大の応答値を示した．

センサ応答に寄与する電極の反応場が YSZ 表面上の三相界面（検知極/YSZ/ガス）のみであれば，検知極の厚さの増加は，この界面に到達するトルエン濃度を低下させる．そのため，検知極膜厚の増加に伴い応答値は減少するはずである．したがって，膜厚が大きいほど応答値が増加したのは，PCO/ガスの反応界面で電気化学反応が進行しており，この界面で生じた混成電位がセンサ応答に寄与したためと考えられる．また，電極反応場の長さはセンサ応答特性の向上に大きく影響することが示唆された．

（参考文献）

(1) S. Hiyama, *Chemical Sensors*, **33**(B), 13 (2017), (2) I.-D. Kim et al., *Sens. Actuators B*, **223**, 301 (2016), (3) T. Ueda et al., *Sens. Actuators B*, **252**, 268 (2017), (4) T. Ueda et al., *Chem. Sens.*, **36**(A), 1 (2020), (5) N. Oide et al., *Anal. Sci.*, **36**, 287 (2020), (6) S. R. Bishop et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 10165 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L12

固体電解質水素センサを用いた水蒸気判定

○常吉孝治[1]，岩井　翔[1]，奥山　勇治[2]（TYK[1]，宮崎大[2]）

WATER VAPOR MEASUREMENT USING A SOLID ELECTROLYTE HYDROGEN SENSOR
Koji Tsuneyoshi,[1] Tsubasa Iwai,[1] and Yuji Okuyama[2] (TYK Corp.,[1] Miyazaki Univ.[2])

１．目的

機能性耐火物やセラミックスなどの成形技術のひとつに鋳込み成形がある．乾燥工程で発生する水蒸気に，原料中の成分が反応して発生するアンモニアやタールなどが含まれる場合，例えば乾燥判定で湿度計や露点計などを用いると計器の故障や精度低下が起こり，測定することが困難である．そこで本研究では，窒化炉など高濃度のアンモニアガス雰囲気に直接曝しても精度よく水素を連続測定できるプロトン伝導性セラミックスを用いた水素センサ[1]を用いて，前記耐火物の乾燥時の水蒸気判定に応用できるかを検討した．

２．実験

実験には，$SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$を電解質としたタンマン管型のセラミックスセンサ素子を使用した．素子内外にPtを焼きつけて電極を形成し，内外の水素濃度差により発生する起電力を測定した．室温環境下でプロトン伝導性を発現させるため素子内部に小型のヒーターを内蔵し，温調器を用いて素子内側温度を 560℃に保持した．このセンサを管状路に配置し，センサ内部には基準ガスとして水素 1%のガスを導入，素子外側の測定部である管状路側（測定雰囲気）には窒素ガスを導入し，ガスボンベから直接センサ部に導入した場合（dry-N_2）と，バブリングして導入した場合(wet-N_2)とを比較した．また，合わせて空気を管路に導入した場合（normal-air）と，バブリングして導入した場合(wet-air)を比較した．

３．結果および考察

まず，水素 10%→1%→0.1%→0.01%/窒素バランスの混合ガスを順に導入したところ，図 1 に示すようにNernst の式にほぼ従った高い応答性と安定性を有した起電力を示した．次に，窒素ガスを導入した場合にはdry から wet に切り替えた際, 100mV 程度の起電力の大きな変化を記録した（図 2）．プロトン伝導性セラミックスを用いた水素濃淡電池式のセンサにおいて，測定側の水素濃度を固定したままで水蒸気濃度を変化させた場合に起電力への影響がないことから[2], 今回の実験結果ではバブリングにより測定側の水蒸気濃度の上昇によって平衡反応により水素濃度が上昇し，起電力の上昇が起こったと考えられる[3]．また，実験室内の空気を導入した場合も，H_2O バブリング空気に切り替えた際に起電力の上昇を確認した．以上の結果から，プロトン伝導性セラミックスを用いた実用化センサを水蒸気や乾燥判定に用いる応用展開が出来ることが示唆された．

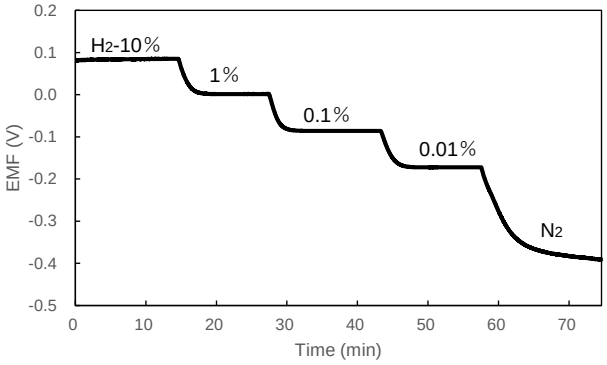


Fig.1 EMF response to the change in hydrogen pressure.

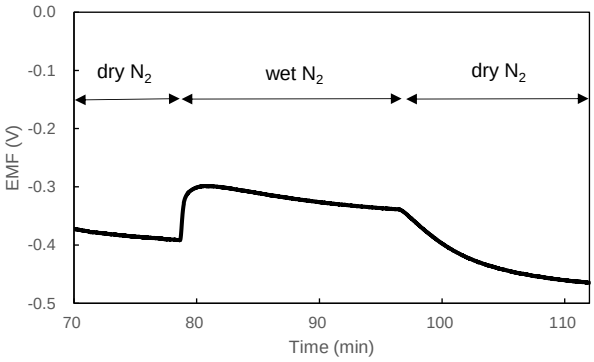


Fig.2 EMF response to the change in water vapor pressure.

(1) K. Tsuneyoshi, *Industrial Heating*, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **56**, 6 (2019).
(2) J. Bao, H. Ohno, Y. Okuyama, N. Fukatsu, N. Kurita, *Materials Transactions*, **53**, 4(2012).
(3) H. Iwahara, H. Uchida, J. Kondo, *Journal of Applied Electrochemistry*, **13**, (1983).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

セッション6（一般講演5）

座長:増田 佳丈

2021年9月8日(水) 16:30 ～ 17:00 L会場(S12) (N304)

主催：化学センサ研究会Zoomはこちら

[1L13] $Na_3Mg(PO_4)(CO_3)$を母体とする検出補助極を用いた固体電解質型 CO_2ガスセンサ

○田村 真治[1]、吉川 航暉[1]、今中 信人[1] （1. 大阪大学）

16:30 ～ 16:45

[1L14] 多孔質 NASICON厚膜を用いた低温作動型センサの CO応答特性

○小川 友隆[1]、上田 太郎[1]、鎌田 海[1]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

1L13

$Na_3Mg(PO_4)(CO_3)$を母体とする検出補助極を用いた固体電解質型CO_2ガスセンサ

○田村真治、吉川航暉、今中信人 （阪大院工）

Solid Electrolyte Type CO_2 Gas Sensor with $Na_3Mg(PO_4)(CO_3)$-based Auxiliary Sensing Electrode

Shinji Tamura, Koki Yoshikawa, and Nobuhito Imanaka (Osaka Univ.)

１．目的

代表的な温室効果ガスである二酸化炭素（CO_2）の排出量削減は世界共通の課題であり、本課題解決のためには個々の排出源でCO_2ガス濃度を監視計測できる小型センサの開発が重要となる。これまで当研究室ではAl^{3+}イオン伝導体$(Al_{0.2}Zr_{0.8})_{20/19}Nb(PO_4)_3$および$O^{2-}$イオン伝導体$(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$を組み合わせ、検出補助極に$0.5(0.8La_2O_2SO_4\text{-}0.2Li_2CO_3)+0.5(Nd_{0.47}Ba_{0.12}Li_{0.29})_2O_{0.94}CO_3$を用いた固体電解質型センサが湿潤雰囲気下においても優れたCO_2ガス検出特性を示すことを報告している[1]が、センサの作動には500℃以上あり、さらなる作動温度の低温化が望まれる。そこで本研究では、更なる低温作動化を目指し、$(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$に変えて$La_{10}Si_{5.8}Mg_{0.2}O_{26.8}$[2]を用い、さらに、新規な検出補助極として$0.9Na_3Mg(PO_4)(CO_3)\text{-}0.1(0.5Li_2CO_3+0.5BaCO_3)$を$(Al_{0.2}Zr_{0.8})_{20/19}Nb(PO_4)_3$と組み合わせたセンサの$CO_2$ガス検出特性を調べた。

２．実験

水熱合成法により合成した$Na_3Mg(PO_4)(CO_3)$に所定量のLi_2CO_3および$BaCO_3$を混合し、100% CO_2ガス流通下、500℃で12時間焼成することにより$0.9Na_3Mg(PO_4)(CO_3)$–$0.1(0.5Li_2CO_3+0.5BaCO_3)$を得た。センサ素子は、$(Al_{0.2}Zr_{0.8})_{20/19}Nb(PO_4)_3$および$La_{10}Si_{5.8}Mg_{0.2}O_{26.8}$ペレットを重ね合わせ、側面を無機接着剤で覆うことにより密着させた後、エチレングリコールに分散させた$0.9Na_3Mg(PO_4)(CO_3)$–$0.1(0.5Li_2CO_3+0.5BaCO_3)$を$(Al_{0.2}Zr_{0.8})_{20/19}Nb(PO_4)_3$上に塗布し、300℃で1時間、乾燥空気中で熱処理することで作製した。センサ測定は400℃にてCO_2ガス濃度を1000～4000 ppmの範囲で行った。その際、O_2分圧およびガス総流量は一定とした。

３．結果および考察

Fig. 1に本センサの400℃、4.2 vol% H_2O（30℃での飽和水蒸気濃度に相当）共存下におけるCO_2ガスに対する応答曲線を示す。本センサはCO_2ガス濃度の上昇とともに起電力値が減少し、濃度を元に戻すと起電力値も元の値に戻ることから、高湿潤雰囲気下においてもCO_2ガス濃度を可逆的かつ連続的に測定できることがわかった。また、本センサのCO_2ガス濃度変化に対する50%応答時間は、測定セル内のガス置換時間も含め、約2分であった。

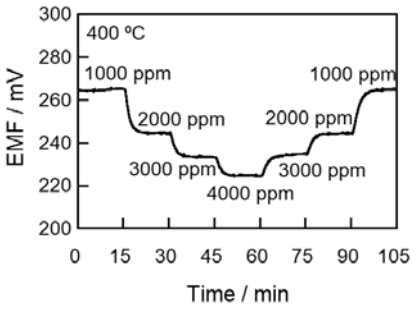


Fig. 1 A response curve for the sensor with the $0.9Na_3Mg(PO_4)(CO_3)$–$0.1(0.5Li_2CO_3+0.5BaCO_3)$ under humid (4.2 vol% H_2O) atmosphere.

Fig. 2に乾燥および湿潤（4.2 vol% H_2O）雰囲気下におけるセンサ起電力値のCO_2ガス濃度依存性を示す。いずれの雰囲気下においても起電力値とCO_2ガス濃度の対数との間に直線的な関係が認められ、グラフの傾きから算出される反応電子数はそれぞれ乾燥雰囲気で2.03 、湿潤雰囲気で1.98であり、理論反応電子数（n＝2.00）とよく一致した。また、各CO_2濃度に対する起電力値が一致したことから、本センサは水蒸気の影響を受けずCO_2ガス濃度を精度よく検出できることがわかった。さらに、本センサは測定開始から110日経過後も、CO_2ガス濃度変化に対して安定かつ理論応答を示すことが明らかとなった。

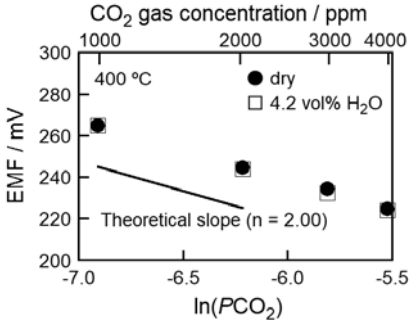


Fig. 2 The CO_2 gas concentration dependence of the sensor EMF for the sensor with the $0.9Na_3Mg(PO_4)(CO_3)$–$0.1(0.5Li_2CO_3+0.5BaCO_3)$ in dry and humid (4.2 vol% H_2O) atmospheres.

以上のことから、検出補助極に$0.9Na_3Mg(PO_4)(CO_3)$–$0.1(0.5Li_2CO_3+0.5BaCO_3)$を用いたセンサは、400℃において長期間安定に$CO_2$濃度を計測できることが明らかとなった。

参考文献

1) S. Tamura et al., *Sens. Actuators B*, **108**, 359 (2005).
2) H. Yoshioka et al., *Solid State Ionics*, **179**, 2165 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L14

多孔質 NASICON 厚膜を用いた低温作動型センサの CO 応答特性

○小川友隆，上田太郎，鎌田 海，兵頭健生，清水康博（長崎大院工）

CO-Response Properties of Low-Temperature Operable Sensors Using a Porous NASICON Thick Film

Tomotaka Ogawa, Taro Ueda, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu
(Graduate School of Engineering, Nagasaki University)

１．目的

一酸化炭素 (CO) は無色無臭で人体に有毒なガスであるため，より低濃度かつ迅速に CO を検知できる高感度 CO センサが必要とされている．我々は，Na^+イオン伝導性を示す NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) を固体電解質として用いた電気化学式ガスセンサについて，金属酸化物 (Bi_2O_3, CeO_2) を添加した Pt 電極を検知極に用いることで，氷点下でも良好な CO 応答を示すこと，添加する酸化物により CO 応答の向きが変化すること（Bi_2O_3：正，CeO_2：負）を報告した [1–3]．本研究では，より簡便に小型センサを作製するために，検知極および対極をアルミナ基板上にスクリーン印刷した上に多孔質な NASICON 層を取り付けたセンサを作製し，その CO 応答特性を評価した．Pt 検知極に添加した金属酸化物の種類や NASICON 膜の作製温度，測定前のエージング処理が CO 応答特性に与える影響を明らかにするとともに，その応答メカニズムを解明することを目的とした．

２．実験

金属酸化物 (MO: Bi_2O_3, Cr_2O_3, CeO_2) を 15 wt%添加した Pt ペースト（TR-7907，田中貴金属製）および純粋な Pt ペーストをスクリーン印刷法により，アルミナ基板 (1×1 cm^2) の表面に電極として塗布し，それぞれ検知極および対極 (1×4 mm^2) として用いた．次に，NASICON とグリセリンを 2:1（重量比）で混ぜたペーストを，両電極を含む基板表面に 2 度塗布したのち，700–900°C で 0.5 h 熱処理することでセンサ素子（Pt(MO)/Pt-*T*，*T*: 作製温度 (700–900°C)）を得た．合成空気中で熱処理 (400°C, 1.0 h) したのち，場合により，合成空気希釈の 3,000 ppm CO 中でエージング処理 (400°C, 0.5 h) した．エージング処理したセンサは，センサ名の語尾に a を付記した．それらのセンサ素子の 300 ppm CO に対する応答特性（30°C あるいは−10°C）を合成空気中で評価した．応答値 (ΔE) は，被検ガス (CO) 中の起電力 (E_{CO}) とベースガス中の起電力 (E_{base}) との差と定義した．

３．結果および考察

30°C での Pt(Bi_2O_3)/Pt-*T* および Pt(Bi_2O_3)/Pt-*T*a の 300 ppm CO に対する特性評価は，エージング処理を行っていない場合，Pt(Bi_2O_3)/Pt-*700* の E_{base} は−110 mV 程度であったが，*T* が高くなるにつれて E_{base} が低下した．空気中に CO を導入すると，Pt(Bi_2O_3)/Pt-*T* の起電力はすべて正の方向に変化した．そのなかで，Pt(Bi_2O_3)/Pt-*700* および Pt(Bi_2O_3)/Pt-*800* は比較的安定に作動した（ΔE: それぞれ+91, +96 mV）．エージング処理を施した場合，Pt(Bi_2O_3)/Pt-*700*a の E_{base} は−150 mV 程度であり，*T* が高くなるにつれて E_{base} が増加した．また，Pt(Bi_2O_3)/Pt-*T*a もすべて正方向に応答すること，エージング処理を施すことで応答値が改善することが確認できた．なかでも，Pt(Bi_2O_3)/Pt-*900* は他のセンサ素子と比べて E_{base} と E_{CO} がともに安定し，ΔE も大きかった (+189 mV).

30°C での Pt(Cr_2O_3)/Pt-*T* および Pt(Cr_2O_3)/Pt-*T*a の 300 ppm CO に対する特性評価は，エージング処理操作を行っていない場合，Pt(Cr_2O_3)/Pt-*700* の E_{base} は+30 mV 程度であったが，*T* が高くなるにつれて E_{base} が低下した．空気中に CO を導入すると，いずれのセンサも起電力が正の方向に変化した．そのなかで，Pt(Cr_2O_3)/Pt-*700* は比較的安定に作動し，ΔE も大きかった (+238 mV)．Pt(Cr_2O_3)/Pt-*700*a の E_{base} も+30 mV 程度であったが，*T* が高くなるにつれて E_{base} が増加した．また，空気中に CO を導入すると，いずれの Pt(Cr_2O_3)/Pt-*T*a も起電力が正の方向に変化した．さらに，Pt(Cr_2O_3)/Pt-*700*a, Pt(Cr_2O_3)/Pt-*800*a の応答値は Pt(Cr_2O_3)/Pt-*900*a に比べて大きかった（ΔE: それぞれ+304, +314 mV）．

Pt(CeO_2)/Pt-*T* および Pt(CeO_2)/Pt-*T*a の 300 ppm CO に対する特性を 30°C で評価したところ，E_{base} は *T* やエージングの有無に対して規則的に変化しなかったが，空気中に CO を導入するとすべての Pt(CeO_2)/Pt-*T* の起電力が負の方向に変化した．そのなかで，Pt(CeO_2)/Pt-800 は最も大きな ΔE を示した (−177 mV)．なお，これらのセンサはすべて，エージング処理を施すと ΔE が減少した．このように，添加する MO の種類，*T* やエージング処理の有無が E_{base} と ΔE の値に大きく影響を与えることがわかった．

これらセンサの応答特性を−10°C でも測定したところ，氷点下にも関わらず，比較的良好な CO 応答をすることを確認した．詳細は当日報告する．

（参考文献）

(1) 竹田浩崇ら, *Chemical Sensors*, **29**, 82 (2013), (2) H. Takeda et al., *Electrochimica Acta*, **155**, 8 (2015), (3) T. Ueda et al., *Electrochemistry*, **85**, 174 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション7（特別講演2）

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

2021年9月9日(木) 10:00 〜 10:30 L会場(S12) (N304)

主催：化学センサ研究会Zoomはこちら

[2L01] 表面電気化学を駆使した高感度分析法及び新規炭素系電極触媒の開発と実分析への応用

○松浦 宏昭[1]（1. 埼玉工業大学）

10:00 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2L01

表面電気化学を駆使した高感度分析法及び新規炭素系電極触媒の開発と実分析への応用

〇松浦宏昭（埼玉工大工）

Development of highly sensitive analytical methods with novel carbon electrode materials fabricated by surface electrochemical techniques and their practical applications

Hiroaki Matsuura (Saitama Institute of Technology)

１．緒言

分析種の濃度変化を直接電気信号として取り出すことができる電気化学センサは、可搬型から定置型まで対応できる環境の守備範囲がとても広い。また、センサのハード面での簡便性も加わり、これまで数多くの電気化学センサが開発され、実用化に至っている。筆者は、電気化学センサの研究において、電気化学反応を進行させる電極の表面構造を設計・活用し、従来の電気化学分析法の特長と組み合わせることにより、新たな電気化学センサを創案してきた。本講演では、それら電気化学センサについて紹介させて頂く。

２．電解法による炭素材料の表面改質とその電極反応の機能

筆者の研究チームでは、電解法により窒素原子等から構成される各種官能基群を表面導入した炭素電極を電気化学センサの検知電極に適用することを進めている。筆者が開発している表面改質法は、電解液中に溶解させた化学種の電解反応により発生するラジカル等の活性種が、電極として使用した炭素材料そのものと反応する現象を応用し、新たな炭素電極を作り出すものである。例えば、カルバミン酸アンモニウムが含まれる電解液中でグラッシーカーボンを電解酸化することで、1 級アミンを主体とした含窒素官能基の電解導入について報告されている。そこでこの手法を活用して作製した電極（アミノ化電極）を利用することで、ヒドロキノンとカテコールの同時分離計測が可能なセンサや亜硝酸イオンのセンサの開発を行った。また最近では、アミノ化電極を用いた二酸化塩素の電気化学特性が従来のグラッシーカーボン電極のそれよりも向上する知見を得て、センサに展開できることを実証した。また、化学センサの更なる高感度化に向けて筆者は、上述の含窒素官能基群を含む炭素電極の表面に白金ナノ粒子を電析させることで、含窒素官能基群と白金ナノ粒子がコラボレーションした複合構造を有する触媒活性点の構築に成功し、白金ナノ粒子の表面密着性が向上する結果を得ており、化学センサの安定性向上に大きく寄与する知見であるといえる。このような特長を利用して、開発した電極を亜硫酸イオンや水素分子の電気化学分析に適用できることを報告した。

３．定電位クーロメトリーによる無機物質の絶対量分析法の開発

定電位クーロメトリーは、分析種を直接電極で電解することで得られる電気量から物質量を求める電気化学測定法である。この手法は、天秤で試料の重量を直接量る重量分析法と同じ絶対量分析法でもある。したがって、検量線が不要で物質量が測定できる方法であり、原理的には他の重量分析法よりもはるかに高精度な分析ができる。これら特長を活かし、分析種の全量電解が可能なカーボンフェルトを用いるクーロメトリー方式の測定法が提案されている。筆者は、新たな社会ニーズの要求に応えるセンサ開発を進めてきた中で、バッチインジェクションクーロメトリー(BIC)の研究開発とその実用化を進めている。筆者のグループでは、BIC の検知電極にアミノ化を施したカーボンフェルト電極を適用し、電解液中にメディエーターを必要としない有効塩素や亜硝酸イオンの絶対量分析法を開発した。また、上述の白金ナノ粒子を電析させた含窒素カーボンフェルト電極を BIC の検知電極に活用することで、30 秒以内に溶存水素が測定できる定電位クーロメトリックセンサを開発した。本方法では、市販の水素水中の経時的な水素濃度に関する評価や、測定の手軽さから可搬型センサとしての利用が期待できる。このため、本分析手法では、検知電極の種類を替えることで多くの分析種に対応したセンサ構築が可能である。また、溶液中の試料濃度が刻々と変化する不安定な試料であっても、迅速な全量電解を達成することで高精度な測定ができる。加えて、試料の正確な濃度を決めるため、標準試料濃度の補正係数（ファクター：f）を決定する簡便な分析手法としても適用できる。

４．結言

本稿で紹介させて頂いた各々の研究開発は、長きにわたり、あるときは集中して、そしてあるときは断続的に進めてきた。水谷文雄先生から化学センサの研究教育指導を受けて学位を取得し、理研計器（株）に就職した。2011 年 10 月に埼玉工業大学に着任した当初、内山俊一先生と協業しながら大学教員として研究活動を開始した。その後、おぼつかない足取りで独り立ちしたのが 6 年程前で、以来、電気化学センサに加えて、炭素材料やエネルギー電気化学分野へと研究対象を拡大してきた。そして、それら異なる分野の研究も、元の技術といえば化学センサ研究で得たものであった。今後も、今までの研究のバックグラウンドを大切にして、新たな研究の種を探すために実験して、研究室の学生とイノベーションの扉を開きたいと考えている。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S 12. 化学センサの新展開

セッション8（一般講演6）

座長:南 豪(東京大学)

2021年9月9日(木) 10:45 ～ 11:45 L会場(S12) (N304)

主催：化学センサ研究会Zoomはこちら

[2L02] プルシアンブルー類似体を利用した全固体型カリウムイオン選択性電極

○石原 研太[1]、多々良 涼一[1]、高山 利治[2]、武居 祐子[2]、松井 貴弘[2]、栗林 伴幸[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. KOA株式会社）

10:45 ～ 11:00

[2L03] 無機インサーション材料を用いたキャリブレーションフリー全固体型イオンセンサーチップ開発

○小島 順子[1,3]、内山 兼一[1]、 垣内 隆[2]、吉田 裕美[3] （1. シスメックス株式会社、2. pH計測科学ラボラトリー、3. 京都工芸繊維大学）

11:00 ～ 11:15

[2L04] 単層グラフェン電極を用いたカリウムイオン検出

○児島 彩笑[1]、上野 祐子[1] （1. 中央大学）

11:15 ～ 11:30

[2L05] 白金・ステンレス鋼電極対を用いた残留塩素センサ開発

○小寺 菜津美[1]、岡崎 慎司[1]、氏家 俊太郎[1]、吉田 和之[1]、関 咲音[1]、五明 智夫[2]、田中 義人[2]、西松 佑紀乃[2]、櫻庭 庄平[3]、黒田 真行[3]、市川 豊[3] （1. 横浜国立大学、2. 愛知時計電機、3. 東京都水道局）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2L02

プルシアンブルー類似体を利用した全固体型カリウムイオン選択性電極

○石原研太 [1]，多々良涼一 [1]，高山利治 [2]，武居祐子 [2]，松井貴弘 [2]，
栗林伴幸 [2]，駒場慎一 [1]（東京理科大 [1]，KOA 株式会社 [2]）

All-Solid-State Potassium Ion Selective Electrodes Using Prussian Blue Analogues
Kenta Ishihara,[1] Ryoichi Tatara,[1] Toshiharu Takayama,[2] Yuko Takei,[2] Takahiro Matsui,[2]
Tomoyuki Kuribayashi[2] and Shinichi Komaba[1] (Tokyo University of Science,[1] KOA Corporation[2])

１．目的

イオン選択性電極（Ion-Selective Electrode: ISE）は、膜電位に由来する電位応答から溶液中の特定イオンを簡便に定量できるデバイスであり、環境・医療などの分野で用いられている。一般的な ISE はイオン感応膜、内部液および内部参照極から構成されている。近年では ISE の小型化のために、内部液と内部参照極を使用しない全固体型の ISE が研究されており、過去には電極基板にイオン感応膜（Ion-Selective Membrane: ISM）を直接被覆した Direct-Contact（DC）型の ISE が提案されている。しかし、DC-ISE は内部参照極がないことから頻繁な校正が必要で電極抵抗も大きいため、電位安定性が低いことが問題である。発表者らは種々のインサーション材料に内部液と内部参照極の機能を担わせることで、安定した電極電位を示す二層積層型の全固体イオン選択性電極の開発を進めてきた [1]。最近では、二酸化マンガンとポリアリルアミンを複合したアニオンインサーション材料を用いた硝酸イオン選択性電極や [2]、カチオンインサーション材料であるプルシアンブルー（$KFe[Fe(CN)_6]$: KFeFe）を用いたカリウムイオン選択性電極を報告している [3]。本発表では電子伝導性に乏しい KFeFe を用いた複合電極の電子伝導性をより向上させるために、カチオンインサーション材料に適した導電材を探索し、電極の高性能化を図った。

２．実験

プルシアンブルーはフェロシアン化カリウム水溶液と $FeCl_3$ 水溶液から液相沈殿法によって合成した [4]。電極は以下の手順により作製した。プルシアンブルー、導電剤（アセチレンブラック（AB）またはマルチウォールカーボンナノチューブ（MWCNT））およびバインダー（ポリフッ化ビニリデン）を *N*-メチルピロリドン中に分散したスラリーを直径 1 mm の白金電極基盤上に滴下、乾燥した。次に 0.01 M の KCl 水溶液に 1 日間浸漬し、コンディショニングした。その上に K イオノフォア（Bis[(benzo-15-crown-5)-4-methyl]pimelate）、膜溶媒（*o*-Nitrophenyl Octyl Ether）、アニオン排除剤（Potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate）および膜マトリクス（Polyvinyl chloride）を含む THF 溶液を滴下、乾燥することで二層膜電極を作製した。

３．結果および考察

Figure 1 に Pt/AB-KFeFe/K^+-ISM 電極および Pt/MWCNT-KFeFe/K^+-ISM 電極を異なる濃度の KCl 水溶液中にて電極電位測定し、得られた検量線を示す。作製した Pt/AB-KFeFe/K^+-ISM 電極の検量線は 56.6 mV/dec.の勾配を示したのに対し、Pt/MWCNT-KFeFe/K^+-ISM 電極は 57.4 mV/dec.と、ネルンスト式より得られる理論値の 59.2 mV/dec.により近い勾配が得られた。導電性の高い MWCNT を導電材として利用することで、合材電極内の電子伝導性が向上し、プルシアンブルーの酸化還元に基づく電子の授受が容易となるため、合材電極のイオン応答性が向上したと考えられる。

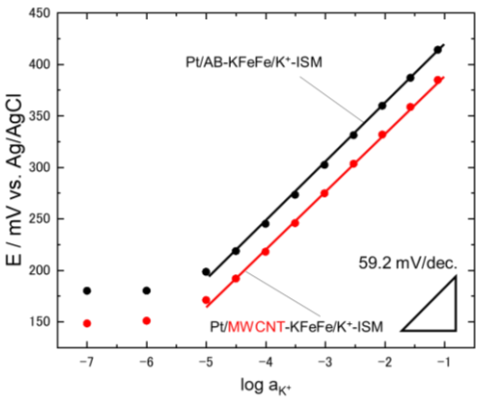


Fig. 1 Potentiometric response of the Pt/AB-KFeFe/K^+-ISM and Pt/MWCNT-KFeFe/K^+-ISM at various K^+ activities.

(1) S. Komaba *et al.*, *Analyst*, **142**, 3857–3866 (2017).
(2) K. Tsuchiya, S. Komaba *et al.*, *Electrochimica Acta*, **389**, 138749 (2021).
(3) K. Tsuchiya, S. Komaba *et al.*, 第 62 回化学センサ研究会, No. 33 (2017).
(4) X. Bie, S. Komaba *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4325–4330 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L03

無機インサーション材料を用いたキャリブレーションフリー全固体型イオンセンサチップ開発

○小島　順子[1]，内山　兼一[1]，垣内　隆[2]，吉田　裕美[3]
（シスメックス株式会社[1]、pH 計測科学ラボラトリー[2]、京都工芸繊維大学[3]）

Development of calibration-free All-Solid-State ion sensor chip with inorganic insertion material paste

Junko Kojima[1,3], Kenichi Uchiyama[1], Takashi Kakiuchi[2] and Yumi Yoshida[3]
(Sysmex Corp.,[1] pH Science and Technology Laboratory[2], Kyoto Institute of Technology[3])

１．目的

従来型のイオン選択性電極および参照電極は内部溶液をもつためサイズや保存性などに制限があり，近年では全固体型イオンセンサの開発が進められてきている．内部溶液の代わりに導電性高分子やカーボン素材を内部固体層に使用した研究が多くあるものの，センサ間の作製再現性が低く，ポテンショメトリー方式のイオンセンサにおけるキャリブレーションフリー測定の実現の壁となってきた．本研究では，内部固体層として無機インサーション材料と固体電解質を含むペーストを用いて，カリウムイオン選択性電極（K^+-ISE）[1] とイオン液体含有膜参照電極（IL-RE）[2] を組み合わせたイオンセンサチップを作製し，血清測定性能について検証した[2]．

２．実験

インサーション材料ペースト（Insertion material paste，IMP）を Pt 電極上に静電塗布にて塗布乾燥させて，IMP 層を作製した．K^+-ISE では, バリノマイシン, ポリ塩化ビニル, tris(2-ethylhexyl) phosphate, potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate を含むテトラヒドロフラン (THF) 溶液を IMP 層上に塗布乾燥させてイオン選択膜を作製した．IL-RE ではポリ塩化ビニル, tris(2-ethylhexyl) phosphate，イオン液体 tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide を含む THF 溶液を IMP 層上に塗布乾燥させてイオン液体膜を作製した．

３．結果

作製した 8 つの IL-RE を用いて, 乾燥状態から 10 mmol dm^{-3} KCl, 140 mmol dm^{-3} NaCl 溶液を測定した電位応答波形を図 1 に示す．8 つのセンサ間の電位の標準偏差（SD）は，測定開始 3 分後の電位において± 0.6 mV となり，非常に良好な作製再現性が得られた。次に，ディスポ―ザブルセンサとして，キャリブレーションフリー測定が可能かどうか確認するため、事前にキャリブレーションしていない乾燥状態のセンサを用いて血清を測定した（図 2）．それぞれの溶液に対して 3 つ，計 15 個のセンサを用いた．各溶液における電位 SD は± 0.2–2.2 mV と非常に良好であり，測定性能はアメリカのクリニカルラボでの測定基準 CFR § 493.931 を満足した．開発したイオンセンサチップは，参照極と作用極に同一の内部固体層を印刷により作製可能で，様々なイオン選択膜にも対応できることから，大量生産に適した全固体型イオンセンサとして有望である．

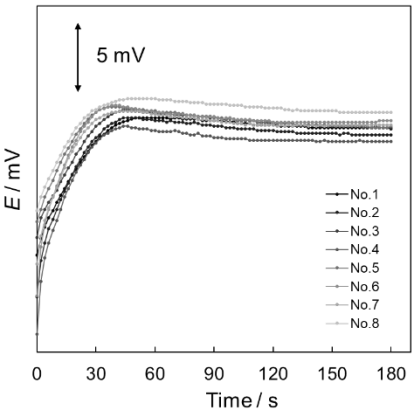


Fig. 1. Potential response-time curves as measured by eight IL-REs (No. 1–8)[2]. The potential *E* was measured vs. an Ag/AgCl (saturated KCl) reference electrode.

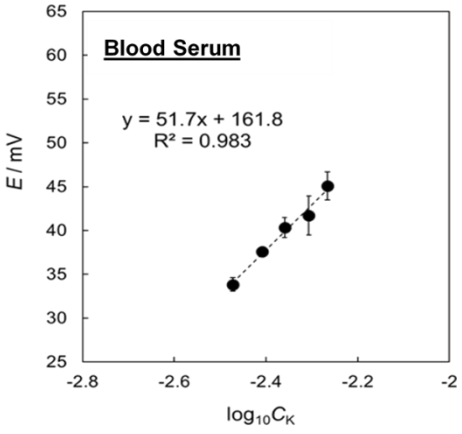


Fig. 2. Blood serum measurement performance of the ion sensor chips[2]. The potential *E* was measured with fifteen ion sensor chips. C_{K+}: K^+ concentration (mol dm^{-3}).

(1) J. Kojima, K. Uchiyama, Y. Yoshida, *Electrochimica Acta*, 373 (2021)
(2) J. Kojima, K. Uchiyama, Y. Yoshida, submitted to *Sensors and Actuators B*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L04

単層グラフェン電極を用いたカリウムイオン検出

○児島彩笑，上野祐子（中央大学）

Detection of Potassium Ion by Monolayer Graphene Electrode

Sae Kojima and Yuko Ueno (Chuo Univ.)

１．目的

金属 - 炭素構造の特性の第一原理計算による理論的モデリングから、グラフェンは、カリウムイオン(K^+)やナトリウムイオン(Na^+)に対して高い吸着相互作用を示すことが知られている [1]。この吸着相互作用が、溶液中の化学反応にどのように影響するか調べるため、本研究では、単層グラフェン電極を用いた電気化学測定における、試料溶液中の K^+および Na^+濃度の影響を調べた。その結果、代表的な酸化還元種であるフェロセンの酸化還元電流値は、K^+濃度の増加によって減少することを確認した。一方、金電極やグラッシーカーボン電極は K^+濃度に対する依存性を示さないことが分かった。この単層グラフェン電極に特徴的な性質を利用して K^+の定量が可能なことを示したので、報告する。

２．実験

カバーガラスを基板とした自作グラフェン電極を 4 枚作成した [2]。比較電極として、AUE 金電極(3 mm, BAS Inc. Au 電極)、PFCE 3 カーボン電極(3 mm, BAS Inc. GC 電極)を使用した。試料溶液は、水溶性の(フェロセニルメチル)トリメチルアンモニウムブロミド($C_{14}H_{20}BrFeN$, FcTAB)を濃度 1 mM に調製して用いた。溶媒には電解質として0.1 M NaCl を使用し、KCl の終濃度がそれぞれ、0 M,1 nM, 1 μM,1 mM,1 M になるように添加した。評価方法は、サイクリックボルタンメトリー法(CV)を使用した。

３．結果および考察

ピーク電流値を比較すると、K^+濃度が高いほど、酸化、還元どちらも電流値が小さくなることが分かった。特に還元ピークでは、その差が顕著に現れた。K^+濃度による酸化還元電流値の変化は、参照として用いた Au 電極や GC 電極では観測されなかった。すなわち、K^+濃度が高いほど、グラフェン表面に K^+が多く吸着し、FcTAB の電極表面への拡散の障害となり、特に還元反応では、$[FcTAB]^{+1}$ と K^+の電荷反発があるため、吸着 K^+による反応妨害が顕著に表れたと考えられる。

グラフェン電極、Au 電極、GC 電極を用いた $[FcTAB]^{0/+1}$ の CV 測定から得られた還元ピーク電流値を K^+濃度に対してプロットし、回帰直線を求めて検量線を作成した(Fig.1)。その結果、Au 電極、GC 電極では K^+濃度との相関がほとんど無いのに対し、グラフェン電極では K^+濃度に対して高い相関を示し（相関係数 = 0.91）、高感度に変化することが分かった。以上から、グラフェンの K^+吸着と考えられる K^+濃度依存性が確認され、この特徴を用いて K^+濃度の定量が可能なことが示された。

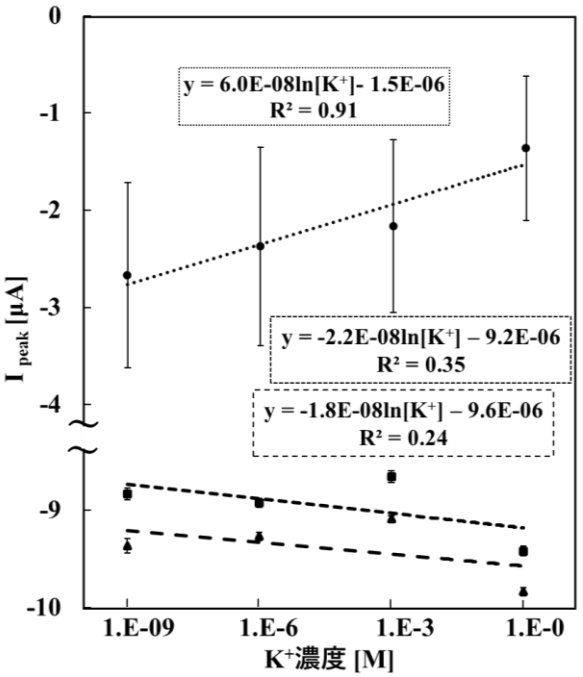


Fig.1 Calibration plots of reduction peak current vs. log concentration of K^+

(1) A. Lugo-Solis et al. *Phys. Rev.* **76**, 235431(2007).
(2) Y. Ueno et al. *Sens. Mater.* **31**, 1157-1165(2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L05
白金・ステンレス電極対を用いた残留塩素センサの開発

○小寺　菜津美[1]、　岡崎　慎司[1]、　氏家　俊太郎[1]、　吉田　和幸[1]、　関　咲音[1]、
五明　智夫[2]、　田中　善人[2]、　西松　佑紀乃[2]、
黒田　真行[3]、　市川　豊[3]、　櫻庭　庄平[3]（横国大[1]，愛知時計電機[2]，東京都水道局[3]）

Development of a residual chlorine sensor using platinum-stainless steel electrode couple.
Natsumi Kodera [1],Shinji Okazaki [1],Shuntaroh Ujiie [1], Kazuyuki Yoshida [1], Sakine Seki [1], Tomoo Gomei [2], Yoshito Tanaka [2], Yukino Nishimatsu [2], Masayuki Kuroda [3], Yutaka Ichikawa [3], Shohei Sakuraba [3]
(Yokohama National Univ.,[1] Aichi tokei denki co., ltd.[2], Bureau of Waterworks Tokyo Metropolitan Government [3])

１．目的

我が国の水道水は水道法により塩素消毒が義務付けられており、給水栓での残留塩素濃度が定められているが、連続計測が可能なセンサは大型・高価である。本研究では、低コスト、低消費電力かつインラインで計測が可能な全固体型残留塩素センサに着目した。従来技術では、アンペロメトリー型の手法が主流であり、電力供給が必要となるが、残留塩素に対して応答性が異なり、かつそれ以外の水質因子には同期応答する２つの金属電極を用い、その電位差をセンサ出力とするポテンショメトリック型センサの開発を目指した。電位差の測定であるために電力をほぼ消費することなく、参照電極も不要である点が利点である。発表者らによるこれまでの研究により、残留塩素に対する感度の高い Pt を検知極として、感度の低い SUS316 を補償極として組み合わせることが最適であることが分かった。本発表では、SUS316 の比較材料として SUS316L を実験に使用し、新たな電極の組み合わせの可能性を評価・検討した結果を報告する。

２．実験

試料溶液として蒸留水に水道主成分を添加した模擬水道水を調整した。作用極は SUS316 及び SUS316L、参照電極には飽和 Ag|AgCl 電極を使用し、電極電位をポテンショスタットで測定した。実験中、溶液は撹拌子で常時撹拌した。

３．結果および考察

残留塩素応答の結果を Fig.1 に示す。実験前に 3 日間電極を溶液に浸漬させ、電位を安定化させた。次亜塩素酸ナトリウムを模擬水道水に加え、ほぼ定常状態になる 5 分後に電位を測定し、濃度 0～1.0mg/L において自然電位と残留塩素濃度の関係を調べた。残留塩素濃度 1 mg/L あたりの電位変化は、SUS316 で 30 mV 程度、SUS316L で数 mV 程度であり、残留塩素に対する感度に違いが見られた。SUS316L の感度が SUS316 より低いので、補償電極としては適しているものと考えられる。

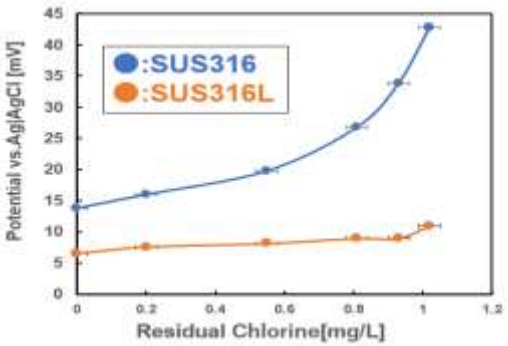


Fig.1 Residual chlorine responses of SUS316 and SUS316L electrode

pH 依存性評価実験の結果を Fig.2 に示す。実験前に 3 日間電極を溶液に浸漬させ、電位を安定化させた。安定化後は 0.05M 硫酸及び 0.1M 水酸化ナトリウムを用いて pH 調整を行った。pH は 5 から 9 に徐々に変化させた後、9 から 5 に変化させ、電位を測定した。実験は２往復行った。両金属電極とも自然電位と pH の間に良好な直線関係が得られた。pH 依存性としては、SUS316 で約-20 mV/pH、SUS316L で約-10 mV/pH であった。

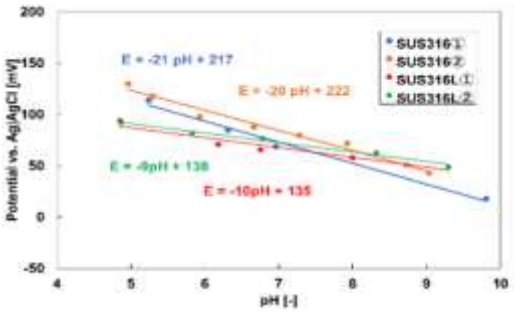


Fig.2 pH dependance of SUS316 and SUS316L

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S 12. 化学センサの新展開

セッション9（特別講演3）

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

2021年9月9日(木) 11:45 〜 12:15 L会場(S12) (N304)

主催：化学センサ研究会Zoomはこちら

[2L06] バイオ材料の特性を活用した高感度電気化学バイオセンサシステムの開発

○有本 聡[1] （1. パナソニック (株)）

11:45 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

2L06

バイオ材料の特性を活用した高感度電気化学バイオセンサシステムの開発

○有本 聡（パナソニック(株)）

Development of Highly-Sensitive Electrochemical Biosensing Systems Utilizing the Characteristics of Biomaterials

Satoshi Arimoto (Panasonic Corporation)

１．目的

バイオセンサを設計する上で、ターゲット分子の特性に応じて材料および検出方法を選定することは非常に重要である。筆者はこれまでに、電気化学を軸に、材料化学や画像処理など異分野の技術を融合深化させ、新たなバイオセンサの原理に基づくセンシング技術を開発してきた。また、センサの用途に合わせたデバイスの設計など、実用化に向けた様々な技術課題を超えるべく、イオン液体が持つユニークな特性を活用し、ドライ型免疫センサ系への応用に取り組んできた。講演では、抗体や酵素、DNA アプタマなど種々のバイオ材料の特性を活用した高感度測定システムの開発を中心に、これまでの研究足跡について紹介する。本稿では代表事例として、ドライ型高感度測定デバイスの開発[(1)] について述べる。

２．実験

メタクリル酸メチルポリマーを氷冷しながらアセトンに溶解した。1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライドを含んだ 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドをアセトン溶液に添加した。リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) 中で電解研磨したキャビティ状の銀電極の表面を覆うように滴下後、真空中でアセトンを乾燥し、ゲル被覆電極を得た。Fig.1 は、絶縁性のポリイミド樹脂を用いた電極基板および、測定システムを示す。この基板に、ゲル被覆電極、くし形作用電極、参照極および対極を貼付した。くし形電極は、一般的なリソグラフィーによって作製した金 (Au、Line/Space = 1/1 μm、150 対) である。

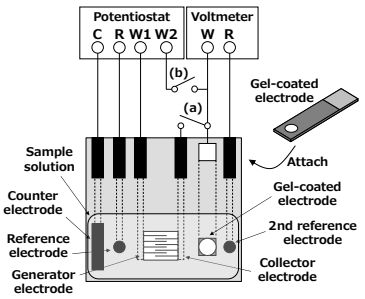


Fig.1 Schematic illustration of measuring system.

３．結果および考察

基板上の全電極を被覆するようにサンプル液を 30 μL 滴下した。この状態で、スイッチ(a)を接続し、コレクタ極／ゲル被覆電極の電位が安定するまで静置し、その電位 (電圧計の表示値) を初期電位とした。次にスイッチ(b)も接続し、ジェネレータ極に 0.4 V (vs. Ag/AgCl)、コレクタ極／ゲル被覆電極に上記の初期電位を 60 秒間印加して反応系を定常化した。この間、くし形電極間には、フェロセンカルボン酸のレドックスサイクルが形成される。

次に、ジェネレータ極には引き続き 0.4 V を印加した状態のまま、スイッチ(b)のみを切断した。このとき、レドックスサイクルを維持するため、ゲル被覆電極からスイッチ(a)を経由してコレクタ極に電子が供給される。この電荷の移動により、ゲル被覆電極の電位は正側にシフトする。この時のゲル被覆電極の電位変化を 180 秒間モニタリングした結果を Fig.2 に示す。時折、スイッチングによるノイズが生じるが、各濃度において、電位は時間に対してほぼ直線的に変化した。また、本測定の濃度域では、コレクタ極に供給された電子は全て、ゲル被覆電極の充電電流から賄われており、塩化銀の析出は確認されなかった。一部、サブ nM の領域で測定誤差は存在したが、ドライ系および単段階での測定において、従来と同等の測定感度を実現した。

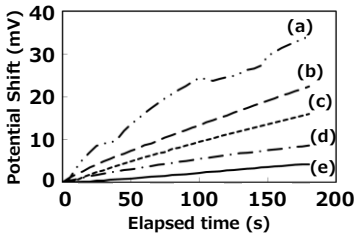


Fig.2 Potential shifts of the gel-coated electrode taken in PBS containing (a)10nM, (b)1nM, (c)100pM, (d)10pM and (e)1pM of ferrocenecarboxylic acid as a function of the elapsed time.

(1) S. Arimoto, A. Kamei, T. Yasukawa, F. Mizutani, T. Yoshioka, *Electrochim. Acta,* **108**, 776-780 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S 12. 化学センサの新展開

セッション10（特別講演4）

座長:田中 剛(東京農工大学)

2021年9月9日(木) 13:30 〜 14:15 L会場(S12) (N304)

主催：化学センサ研究会Zoomはこちら

[2L07] 表面修飾カーボン薄膜電極の電気化学特性と分析への応用

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

13:30 〜 14:15

©公益社団法人 電気化学会

2L07

表面修飾カーボン薄膜電極の電気化学特性と分析への応用

○丹羽　修[1]、太田　早紀[1]、高橋　将太[1]、芝　駿介[2]、鎌田　智之[3]、加藤　大[3]
（埼玉工大[1]、愛媛大[2]、産総研[3]）

Electrochemical Properties of Surface Modified Carbon Film Electrodes and Their Analytical Applications

Osamu Niwa[1], Saki Ohta[1], Shota Takahashi[1], Shunsuke Shiba[2], Tomoyuki Kamata[3] and Dai Kato[3]
(Saitama Institute of Technology[1], Ehime University[2], AIST[3])

１．目的

我々は、高活性の電気化学分析用の電極として窒素やフッ素をドープしたスパッタカーボン薄膜電極の開発を行ってきた。また、金属とカーボンの共スパッタを行うことで金属ナノ粒子(NPs)が埋め込まれたカーボン薄膜を作製した[1)]。作製した電極は、平坦な構造のため、充電電流や残余電流が小さく高い S/N 比が得られるためセンサや分析応用に適している。本報告では、異元素をドープしたカーボン薄膜や金属 NPs を修飾したカーボン薄膜電極の構造、特性、及び電気化学分析への応用について紹介する。

２．実験、結果および考察

2.1 窒素ドープカーボン薄膜電極

カーボン薄膜は、アンバランストマグネトロン（UBM）スパッタ法で作製した。窒素ドープは主に窒素やアンモニアガスによるプラズマ処理で行った。窒素化したカーボン膜電極では、酸素の還元や電気化学活性な生体分子の過電圧が低下する。また、アンモニアプラズマ処理したカーボン薄膜電極では、100 mg/mL の高濃度の牛血清アルブミン（BSA）存在下で 1 mM の$[Fe(CN)_6]^{3-}$の測定を行うと、未処理のカーボン薄膜で 0.8 V 以上のピークセパレーション（ΔE）増加が起こるのに対して、窒素化カーボン膜電極では僅かなΔE増加しか起こらず、蛋白質の吸着が大幅に抑制されることを確認した[2)]。

2.2 金属ナノ粒子修飾カーボン薄膜電極

我々は、金属とカーボンを共スパッタすることで、金属ナノ粒子（NPs）がその一部が表面に露出した形で埋め込まれたカーボン薄膜電極を実現した。更に電析法を組み合わせて選択的に NPs 上のみに更に金属を電析することでナノ粒子のサイズや表面積を自在に調整し、電極への還元濃縮速度の遅い Se^{4+}イオンの陽極ストリッピング分析の高感度化を達成した[3)]。また、ニッケルナノ粒子（NiNPs）を電析した窒素化カーボン膜では NiNPs 表面の水酸化物の酸化還元サイクルが窒素化していないカーボン膜に形成した NiNPs より速く（Fig.1 (a, b)）、アルカリ水溶液中でオリゴ糖をより高感度に検出できることを見出した（Fig.1 (c)）[4)]。以上の様に、金属 NPs の電極触媒活性が電極表面の置換基によって大きく向上できることが確認された。

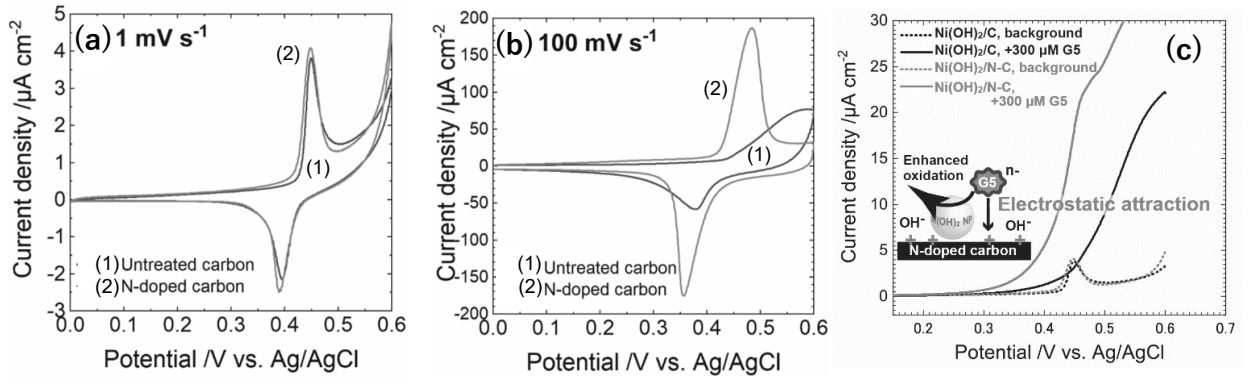


Fig.1 CVs of $Ni(OH)_2$ formation at untreated carbon film electrode (1) and nitrogen doped carbon film electrodes (2) both modified with NiNPs. The potential scan rates are (a) 1mV/s and (c) 100 mV/s. (c) Comparison of oligosaccharide oxidation in alkaline solution with electrodes (1) and (2)

(1) O. Niwa, S. Ohta, S. Takahashi, Z. Zhang, T. Kamata, D. Kato, S. Shiba, *Anal. Sci*., **37**, 37 (2021).
(2) S. Ohta, S. Shiba, T. Yajima, T. Kamata, D. Kato and O. Niwa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **32**, 523 (2019).
(3) S. Shiba, S. Takahashi, T. Kamata, H. Hachiya, D. Kato, O. Niwa, *Sensors and Materials*. **31**, 1135 (2019).
(4) S. Shiba, S. Ohta, K. Ohtani, S. Takahashi, D. Kato, O. Niwa, *RSC Advances,* **11**, 13311 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S 12. 化学センサの新展開

セッション11（一般講演7）

座長:吉見 靖男(芝浦工業大学)

2021年9月9日(木) 14:15 〜 15:00 L会場(S12) (N304)

主催：化学センサ研究会Zoomはこちら

[2L08] 非対称な電場形成を利用したサイズの異なる異種細胞の融合

○小野原 郁海[1]、鈴木 雅登[1]、磯崎 勇志[2]、湊元 幹太[2]、冨田 昌弘[2]、安川 智之[1] （1. 兵庫県立大学、2. 三重大学）

14:15 〜 14:30

[2L09] 熱力学的解析による DNAマイクロアレイのシグナリングプローブ設計

○宇野 晴香[1]、武内 日陽里[1]、田口 朋之[2]、蓼沼 崇[2]、平川 祐子[2]、吉野 知子[1]、前田 義昌[1]、松永 是[1]、田中 剛[1] （1. 東京農工大院工、2. 横河電機株式会社）

14:30 〜 14:45

[2L10] 電気化学回路による自立的マイクロフルイディクデバイスの構築

○椎名 瞳[1]、馬 成睿[1]、 昊[1]、丁 翰林[1]、鈴木 博章[1] （1. 筑波大学）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2L08

非対称な電場形成を利用したサイズの異なる異種細胞の融合

○小野原郁海[1]，鈴木雅登[1]，磯崎勇志[2]，湊元幹太[2]，冨田昌弘[2]，安川智之[1]
（兵庫県大[1]，三重大[2]）

Development of a microwell device for electrofusion of cells with different sizes
Ikumi Onohara,[1] Masato Suzuki,[1] Yushi Isozaki,[2] Kanta Tsumoto,[2] Masahiro Tomita,[2] and Tomoyuki Yasukawa[1]
(Univ. of Hyogo,[1] Mie Univ.[2])

１．目的

抗体分泌能を持つＢ細胞と，増殖能を持つミエローマ細胞の融合によって創出されるハイブリドーマ細胞は，モノクローナル抗体の作製に利用されている．細胞の融合には，polyethylene glycol (PEG) 法，ウイルスを介した方法，電気パルス法などがある．電気パルスの印加は，細胞膜へ微細孔の一過的な形成を促す．その孔の修復のために，隣接した細胞も含んだリン脂質の再構成が起き細胞が融合する．外部電場によって誘起される細胞膜上の誘導膜電位の大きさは細胞半径に依存する [1]．よって，同じ電場中では，直径が大きい細胞ほど誘導膜電位は大きくなり容易に破裂する．そのため，均一電場中では大きさの異なる細胞の融合は困難である．本研究では，異種細胞をペアリングさせた状態で急峻な電場勾配を形成させる電極デバイスを作製した．このデバイスを用いて，サイズが異なる脾臓細胞（7 μm）とミエローマ細胞（15 μm）を融合させた．

２．実験

ITO（Indium-Tin-Oxide）くし型電極（電極幅：60 μm，電極間距離：37 μm）間にフォトレジストで長方形状のマイクロウェル（20×67 μm，高さ 20 μm）を作製し，スペーサ（厚さ 60 μm）を介してマイクロバンド電極（電極幅：15 μm，電極間距離：82 μm）を対向させた（図 1A）．Rabbit Serum Albumin を抗原として感作したマウス脾臓から脾臓細胞を単離した．脾臓細胞懸濁液，及びミエローマ細胞懸濁液をデバイスへ導入して，電極（Ⅰ）及び（Ⅱ）へ交流電圧を印加し，細胞をウェル内に捕捉した．次にパルス幅 10 μsec の電気パルスを電極（Ⅱ）に印加した．電圧を印加していない電極は接地した．

３．結果および考察

電場シミュレーションの結果を図 1A に示した．電極（Ⅰ）・（Ⅲ）を接地し，電極（Ⅱ）に 10 V の電圧を印加した．電場計算の結果，電極（Ⅱ）の縁がウェル内で最大の電場強度を示し，電極（Ⅰ）に向かって電場強度が減少した（図 1A）．電極（Ⅲ）の配置によって，電極（Ⅱ）と電極（Ⅲ）の間でも電場が形成され，電極（Ⅰ）と電極（Ⅱ）の電場強度が不均一になる．この電場強度の不均一性を利用し，細胞の位置選択的な配置と，電気パルスの導入を行った．交流電圧の印加により，脾臓細胞，ミエローマ細胞をウェルへ捕捉した（図 1C-a）．電極（Ⅱ）へ電圧 13 V の電気パルスの印加した（図 1C-b）．その結果，6 分後に脾臓細胞とミエローマ細胞がひょうたん型に変形し（図 1C-c），10 分後に完全に融合した（図 1C-d）．脾臓細胞とミエローマ細胞が逆に配置された場合，融合は見られなかった．

(1) Jeltsch, E., Zimmermann, U., *Bioelectrochem. Bioenerg.* **6**: 349-384 (1979)

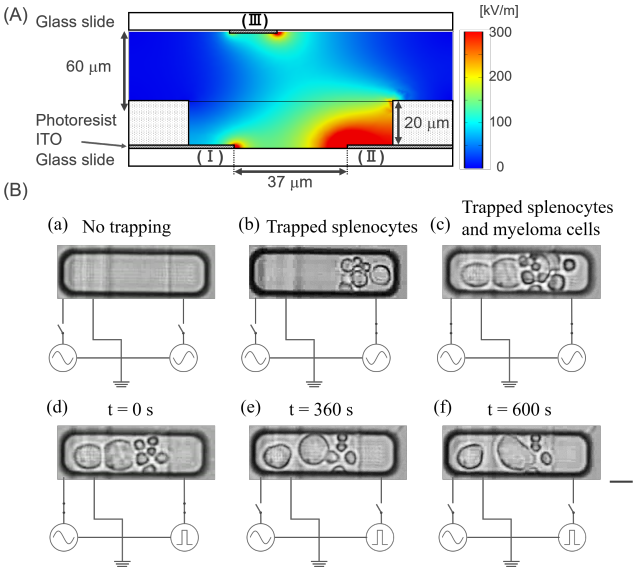


Fig. 1. (A) Cross-sectional view of a microwell device with three electrodes. Spatial distribution of electric fields in the microwell was calculated by applying 10 V to the electrode II. (B) Sequential images of splenocytes and myeloma cells trapped in a microwell. (a) Before trapping. (b) Arrangement of splenocytes on the right side of the microwell by applying AC voltage to the right electrode. (c) Myeloma cells were trapped in the microwell by applying AC voltage to the electrodes at both sides. Photographs (d) immidiately, (e) 360 sec, and (f) 600 sec after applying an electric pulse (13 V, 10 μsec) to the right electrode. Bar scale is 10 μm.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L09

熱力学的解析による DNA マイクロアレイのシグナリングプローブ設計

○宇野晴香[1]，武内日陽里[1]，田口朋之[2]，蓼沼　崇[2]，平川祐子[2]，吉野知子[1]，前田義昌[1]，松永　是[1]，田中　剛[1]（東京農工大院工[1]，横河電機株式会社[2]）

Design of Signaling Probes for DNA Microarray by Thermodynamic Analysis
Haruka Uno,[1] Hiyori Takeuchi,[1] Tomoyuki Taguchi,[2] Takashi Tadenuma,[2] Yuko Hirakawa,[2] Tomoko Yoshino,[1] Yoshiaki Maeda,[1] Tadashi Matsunaga,[1] and Tsuyoshi Tanaka[1] (Tokyo Univ. of Agriculture and Technology,[1] Yokogawa Electric Corporation[2])

１．目的

飲食料品などの製造現場において、微生物検査は重要な技術である。従来は培養法による微生物種の判別が公定法として採用されているが、検出には熟練した技術と時間を要する。そのため簡便かつ迅速な微生物検査法の開発が求められており、1 日以内での検出が可能な遺伝子検査法は迅速な微生物検査法として注目されている。当研究グループでは、ハイスループットな遺伝子検査法として DNA マイクロアレイに着目し、シグナリングプローブ方式の DNA マイクロアレイを開発してきた。本デバイスを用いることで、標的核酸の増幅や蛍光標識、マイクロアレイの洗浄といった操作を省略した簡便な検出が可能となる。しかしながら、高感度なプローブの合理的設計指針の検討が不十分であり、実験的な試行により高性能なプローブを選抜しているのが現状である。そこで本研究では、シグナリングプローブ方式のマイクロアレイによる検出効率の向上を目指し、熱力学的解析によって高次構造の形成を抑制したプローブを設計する方法の確立を試みた。

２．実験

本研究で用いたシグナリングプローブは、蛍光プローブと消光プローブの 2 種類のプローブを一対として構成される。蛍光プローブにはシアニン系蛍光色素 Cy3 が修飾されており、消光プローブと部分的に相補的な消光配列を設計することで、蛍光プローブと消光プローブが部分的に二本鎖を形成するように設計している。また、消光プローブには消光分子 BHQ2 が修飾されており、標的核酸と相補的な検出配列を設計している。両プローブを基板上に近接させて固定化すると、Cy3 と BHQ2 が接近し、蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) によって Cy3 蛍光が消光される。ここに標的核酸を添加すると、消光プローブと標的核酸が優先的に二本鎖を形成し、その結果、Cy3 と BHQ2 の近接が解消し、Cy3 蛍光を検出することができる。

本原理を利用して、大腸菌 (*Escherichia. coli)* 5S rRNA 検出用シグナリングプローブを 4 種類 (SAP1、SAP2、SAP3、SAP2-4)設計し、NUPACK[1] を用いて熱力学的解析を行った。プローブは化学架橋剤を介してシクロオレフィンポリマー基板上に固定化し、80°C に加熱した後、0.1 N 水酸化ナトリウム含有ブロッキング液に 5 分浸漬することで未反応領域をブロッキングした。その後、熱水と冷水にそれぞれ 2 分浸漬することでマイクロアレイを作製した。*E. coli* より抽出した 5S rRNA を標的核酸としてマイクロアレイに添加し、60°C で 30 分間ハイブリダイゼーション反応を行った。その後、MB Biochip Reader[2] を用いて蛍光測定を行った。

３．結果および考察

SAP1、SAP2、SAP3 を用いてマイクロアレイを作製し、*E. coli* より抽出した total RNA を添加して検出を行った結果、全てのプローブで RNA 濃度に依存的な検出効率の増加を確認した。しかしながら、SAP2 は、SAP1、SAP3 よりも検出効率が低かった。3 種類のプローブに関して、NUPACK[1] による熱力学的解析によってプローブの高次構造の形成しやすさを評価したところ、SAP2 のみが高次構造を形成しやすいプローブであることが示唆された。熱力学的解析の結果を受けて、高次構造の形成を抑制したプローブである SAP2-4 を新たに設計した。SAP2 および SAP2-4 を用いてマイクロアレイを作製し、*E. coli* より抽出した 5S rRNA の検出を行った結果、SAP2 と比較して SAP2-4 は検出効率が約 5.4 倍に向上したことから、熱力学的解析に基づくシグナリングプローブ設計の有効性が示された。

(1) J. N. Zadeh, C. D. Steenberg, J. S. Bois, B. R. Wolfe, M. B. Pierce, A. R.Khan, R. M. Dirks, N. A. Pierce, *J Comput Chem*, **32**(1), 170-173 (2011)
(2) T. Mogi, K. Hatakeyama, T. Taguchi, H. Wake, T. Tanaami, M. Hosokawa, T. Tanaka, T. Matsunaga, *Biosens Bioelectron*, **26**, 1942-1946 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L10

電気化学回路による自立的マイクロフルイディクデバイスの構築

○椎名瞳[1]，馬成睿[1]，杨昊[1]，丁翰林[1]，鈴木博章[1]（筑波大[1]）
Fabrication of Autonomous Microfluidic Devices by Electrochemical Circuits
Hitomi Shiina, Chengrui Ma, Hao Yang, Hanlin Ding, and Hiroaki Suzuki (Univ. of Tsukuba)

1．目的

電気化学デバイスは，微小化，集積化，多機能化を進める上で有利であり，マイクロフルイディクスとの融合により，その可能性はさらに膨らんでくる．マイクロフルイディクデバイス中での送液は，外部のポンプ等により行われてきたが，化学／バイオセンシングで必要になる溶液の計量，混合，入替え等の操作をデバイス自体が自立的に行うことができれば，ポイントオブケア等への応用にも有用である．電気化学回路網による高度な送液システムの構築の試みについて述べる．

2．実験

デバイスは，電極を形成したガラス基板と，微小流路を形成した PDMS 基板から構成される．毛細管現象を制御するバルブは，ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム存在下でポリピロールを電解重合することにより形成した．また，水素バブルの生成・消滅による加圧・減圧を行う白金黒櫛型電極を形成した．これらの制御は，制御用流路中の亜鉛の酸化反応と連動させて行うことができる．

一例として，Fig. 1 に溶液の往復運動を行うデバイスを示す．中央の流路 (FC1) には白金黒櫛型電極を形成した．制御用流路 CF1 には亜鉛電極を形成し，これは上記の櫛型電極の片方に接続した．制御用流路 CF2 には白金電極を形成し，これも上記の櫛型電極の片方に接続した．まず，中央の FC1 に KCl/HCl 溶液を導入する．これは，その流路中に形成された疎水性バルブで停止する (Fig. 1A)．次に，KCl 溶液を CF1 に導入する．これが亜鉛電極を濡らすと，ここでは亜鉛の酸化が，これと接続した櫛型白金黒電極では，水素バブルが生成する (Fig. 1B)．これに伴う体積(圧力)変化により，FC1 の溶液は先に進む．この溶液がその流路末端の亜鉛電極を濡らすと，これと接続している CF2 のバルブが開き，硝酸銀溶液が流路に導入される (Fig. 1C)．これにより FC1 中の水素バブルが酸化・収縮し，その流路中の溶液は元に戻る (Fig. 1D)．このデバイスでは，溶液を 1 往復させるだけだが，別のユニットデバイスの CF1 にバルブ形成し，これを前のユニットの FC1 または CF2 に形成された亜鉛電極に接続すれば，前のデバイスの溶液の位置の変化に連動して，次のデバイスの動作を始めることができる．このような接続で，４ユニットを接続したデバイスも作製した．

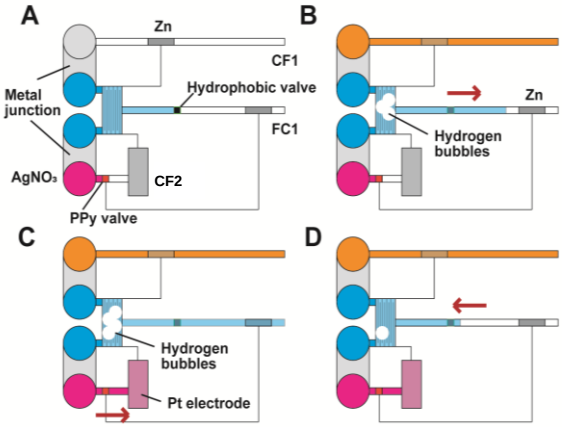


Fig. 1 Device for autonomous bidirectional movement of a solution.

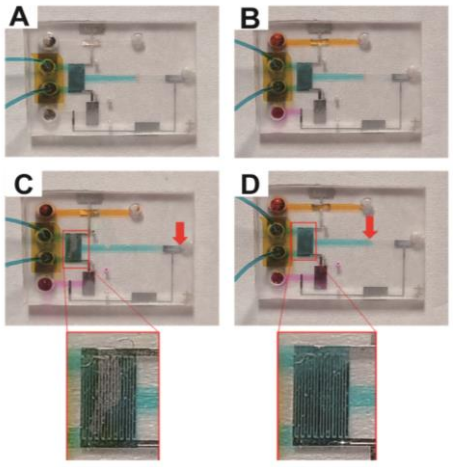


Fig. 2 Autonomous bidirectional movement of a solution. (A) A KCl/HCl solution is introduced into FC1 and is stopped at the valve. (B) A KCl solution is introduced into CF1. (C) Zinc is oxidized and the solution in CF1 moves forward. (D) A $AgNO_3$ solution is introduced into CF2, silver ions are reduced, and the solution in CF1 moves backward.

3．結果および考察

Fig. 2 に Fig. 1 に示したデバイスでの溶液の移動の様子を示す．人為的に行うのは CF1 への溶液の注入だけで，その後の溶液の移動は，チップのみで自立的に進行することが確認された．また，これを直列的に接続した４ユニットデバイスにおいても，共通の反応容器への順次溶液の注入・排出が認められた．

ここでは，溶液の往復運動について示したが，基本回路の組合せによっては，他の化学分析で必要な一連の操作を自立的に行うデバイスも可能である．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S 12. 化学センサの新展開

セッション12（一般講演8）

座長:上野 祐子(中央大学)

2021年9月9日(木) 15:15 〜 16:15 L会場(S12) (N304)

主催：化学センサ研究会Zoomはこちら

[2L11] 炭酸塩鉱物を用いた非酵素型グルコース酸化触媒の簡易合成

○若田部 拓也[1]、山際 清史[1,2] （1. 帝京科学大学大学院理工学研究科、2. 帝京科学大学生命環境学部）

15:15 〜 15:30

[2L12] 分子インプリント高分子カーボンペーストを利用した使い捨てチップ型 バンコマイシンセンサの開発

○Aaryashree Aaryashree[1]、海老澤 春希[1]、東 さやか[1]、幡野 明彦[1]、吉見 靖男[1] （1. 芝浦工業大学）

15:30 〜 15:45

[2L13] A Molecularly Imprinted Polymer for Atropine Detection and Its functionalized Organic Transistor-based Sensor

○周 奇[1]、南 豪[1] （1. 東京大学）

15:45 〜 16:00

[2L14] 血中の乳酸と ATPの濃度比による重症度診断のための電気化学センサーの開発

○九鬼 静香[1]、石田 晃彦[2]、真栄城 正寿[2]、谷 博文[2]、渡慶次 学[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

2L11

炭酸塩鉱物を用いた非酵素型グルコース酸化触媒の簡易合成

○若田部拓也[1]，山際清史[1,2]（帝京科学大院理工[1]，帝京科学大[2]）

Simple synthesis of non-enzymatic glucose-oxidizing catalysts using carbonate minerals
Takuya Wakatabe and Kiyofumi Yamagiwa (Teikyo University of Science)

１．目的

電気化学グルコースセンサは、グルコース酸化触媒として一般的に酵素が使用されるが、酵素は高コストであり、また化学的安定性が低いという課題が挙げられている。最近、CuO や MnO_2 などの遷移金属酸化物が安価で化学的安定性に優れる非酵素型触媒[1-3]として提案されているが、高活性触媒の合成には煩雑な調製プロセスを必要とする場合が多い。本研究では、天然の炭酸塩鉱物であるマラカイト（$Cu_2CO_3(OH)_2$）を触媒前駆体に用い、簡易な熱処理を施すことで非酵素型のグルコース酸化 CuO 触媒の合成を試みた。特に、マラカイトの熱処理温度が CuO の形成やグルコース酸化特性に与える影響を検討した。

２．実験

市販のマラカイト粉末（粒径: ~20 μm）を原料に用い、大気下で 300°C-700°C で 1 時間熱処理し、触媒を調製した。熱処理した粉末とカーボンペーストを混練したスラリーをカーボンペーパー（CP）にキャストし、乾燥したものを電極に用いた。電極の電気化学特性は、グルコースを含む NaOH 水溶液を用いたサイクリックボルタンメトリー（CV）およびクロノアンペロメトリー（CA）により評価した。また電気化学インピーダンス（EIS）測定から電極抵抗についての知見を得た。

３．結果および考察

X 線回折測定により、マラカイトは 400°C 以上の熱処理で CuO に変化することがわかった。また熱処理温度が高いほど、形成した CuO の結晶性は高くなった。Fig. 1(a)に、熱処理温度の異なるマラカイト由来 CuO 触媒を用いた電極のサイクリックボルタモグラムの比較を示す。~0.1 V (vs. Ag/AgCl)の電位からグルコース酸化に由来する酸化電流が顕著に見られ、特に 400°C 系は 0.6 V において~4 mA cm^{-2} の高い酸化電流密度が得られた。一方、500°C 以上の系では、前駆体の熱処理温度が高いほど酸化電流値は徐々に減少した。各電極の EIS 測定から得られたナイキストプロットの比較を Fig. 1(b)に示す。熱処理温度が高い CuO 触媒を用いた電極ほど、より大きい電極抵抗を示すことが示唆され、このことが特にグルコース酸化電流値の減少につながったと推測される。

前駆体の熱処理条件の違いにより、形成する CuO の粒子サイズや形態、またその結晶性および導電性が異なり、グルコース酸化の触媒特性にも影響すると考えられる。当日は、CA の測定結果やそれに基づいた検量線の作成、およびマラカイト由来 CuO 触媒におけるグルコース酸化機構の考察も含め、発表をする。

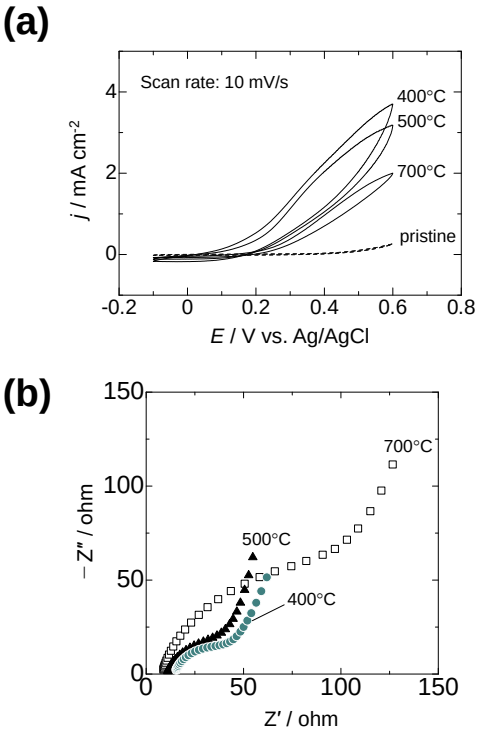


Fig. 1. (a) Cyclic voltammograms of each malachite-containing electrode (electrolyte: 0.1 M NaOH, 10 mM glucose) and (b) Nyquist plots (electrolyte: 0.1 M KCl, 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$. Frequency range: 10 Hz–10 kHz).

(1) Z. J. Zhuang, X. D. Su et al., *Analyst*, **133**, 126 (2008).
(2) K. Yamagiwa, T. Wakatabe et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, SCCA07 (2020).
(3) J. Chen, W. D. Zhang et al., *Electrochem. Commun.*, **10**, 1268 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

分子インプリント高分子カーボンペーストを利用した使い捨てチップ型バンコマイシンセンサの開発

○ Aaryashree[1]，海老澤 春希[1]，東 さやか[1]，幡野 明彦[2]，吉見 靖男[1]
（芝浦工大応用化学[1]，芝浦工大化学[2]）

A Disposable Vancomycin Sensor Using Molecularly Imprinted Carbon Paste on a Paper Chip
Aaryashree,[1] Haruki Ebisawa,[1] Sayaka Azuma, [1] Akihiko Hatano,[2] and Yasuo Yoshimi [1] (Department of Applied Chemistry, Shibaura Institute of Technology, Tokyo, Japan,[1] Department of Chemistry, Shibaura Institute of Technology, Saitama, Japan [2])

1. Introduction and Objective

Vancomycin (VCM) is the first-choice drug for the therapy of methicillin-resistant Staphylococcus aureus (MRSA) infection. However, VCM-resistant bacteria are a serious global concern and hence, the therapeutic drug monitoring (TDM) of VCM in the blood is important. Nonetheless, traditional TDM based on immunoassays place a financial and labor burden for hospitals. Therefore, a low-cost disposable sensor that can assess VCM content in blood with the same ease of use as a blood sugar sensor is required. In this work, we used a carbon paste electrode grafted with a molecularly imprinted polymer (MIP) and a paper platform to fabricate a VCM sensor. MIPs are a type of molecular recognition element that is made via simple radical copolymerization with the target as a template. We have discovered that redox current at a MIP-grafted carbon paste electrode is sensitive to the target [3].

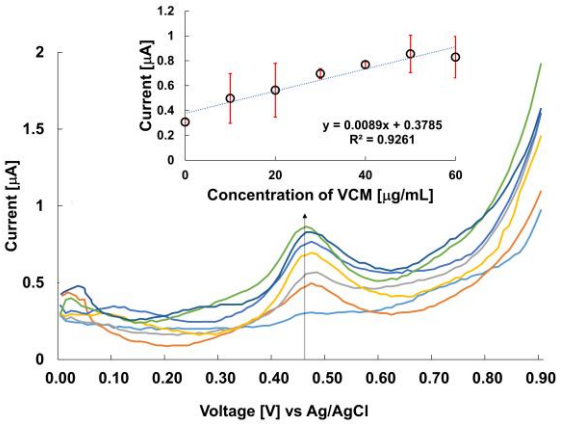


Fig. 1: The differential pulse voltammogram of VCM sensor measured at different concentrations. Inset shows the calibration curve at 0.47 V.

2. Experiment

For our experiment, we used a three-electrode paper chip with silver-ink wirings printed by inkjet printer. The dimensions of the working electrode, counter electrode and reference electrodes were 1.0 mm, 1.0 mm and 2.5 mm respectively. The chip had a circular sample-reservoir of diameter 10 mm. The electrodes and reservoir were cut on PET film using a CO_2 laser separately and then assembled.

VCM imprinted poly(methylene bisacrylamide-co-methacrylic acid-co-Allylaminocarboxypropyonic-3-ferrocene) was grafted on graphite particle surface by a procedure similar to our previous work [3], This grafted graphite was mixed with silicone oil to make a paste to use as the sensing material. Two of the holes of 1.0 mm diameter were each packed with grafted graphite and Ag/AgCl ink to act as the working electrode and reference electrode, respectively. The printed silver-ink of the third hole was used as it is for the counter electrode. We performed differential pulse voltammetry with a VCM sample solution (0-60 μgmL^{-1}) filled in the sample-reservoir.

3. Results and Considerations

The execution time of each voltammetry was less than 2 minutes. Fig. 1 shows the influence of the VCM concentration on the redox current at 0.47 V at the MIP-carbon paste electrode. It is quite evident from the figure that MIP responds linearly to the change in the VCM concentration. The dynamic range at the MIP electrode versus the concentration of VCM is seen in the range of 0-60 μgmL^{-1} (inset of Figure 1), which corresponds to the therapeutically effective vancomycin concentration level in plasma varying from 20 to 40 μgL^{-1} [4]. It is interesting to note that this result has been obtained on chip with “single-use”, i.e., one chip for each concentration. From the results of this study, it can be concluded that the proposed method is useful for quick and straightforward TDM to prevent both of the toxic side effects by overdose and the creation of antibacterial by underdose.

(1) Z.-K. Ye, et al, *PLoS One*, **8**, 10 (2013).
(2) K. Matsumoto, et al., *J. Infect. Chemother.*, **19**, 3, (2013)
(3) Y. Yoshimi, et al., *Sens. Actuators B Chem.*, **259** (2018)
(4) “UCSFMC Adult Vancomycin Dosing and Monitoring Recommendations.” *https://idmp.ucsf.edu*, 2018.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L13

A Molecularly Imprinted Polymer For Atropine Detection and Its Functionalized Organic Transistor-based Sensor

Qi Zhou and Tsuyoshi Minami (The Univ. of Tokyo)

1. Purpose

Atropine is one of the most widely-used essential medicines for treating heart and eye diseases approved by the World Health Organization, while its overdosing with injection by accident leads to poisoning and even death. The conventional methods (*e.g.*, HPLC and GC-MS) for detecting atropine are highly dependent on complicated devices and the skill of operators. Therefore, organic field-effect transistors (OFETs) can be a promising candidate as a facile sensor platform[1]. In addition, molecularly imprinted polymers (MIPs) possessing specific pores are known as the attractive technology for the highly selective detection of target molecules. Thus, we have developed an extended gate-type OFET functionalized with MIP which can achieve highly sensitive detection of atropine.

2. Experimental

First, we designed the MIP by DFT optimization with 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) and *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) (Fig. 1a). Then we employed an imprinted copolymer of these monomers cross-linked by *N*,*N*'-methylenebisacrylamide (Fig. 1b). The MIP shows chemical-stimuli responsivity mostly relying on the polymerized dimethylaminoethyl methacrylate unit. After the radical polymerization, the MIP was purified through dialysis in deionized water, followed by lyophilization. The obtained MIP was characterized by ^{1}H NMR, TG-DTA, DSC, and FE-SEM. Both the MIP and a non-imprinted copolymer (NIP) were functionalized on gold electrodes for comparing the adsorption ability to (*S*)-atropine by CV and DPV. Based on all characterization mentioned above, we decided to combine the MIP with the OFET for the detection of (*S*)-atropine and the selectivity test. The CV and DPV experiments were carried out in K_3FeCN_6 solution (5 mM) with KCl (100 mM) by a three-electrodes system (*i.e.*, the MIP or NIP electrode, Ag/AgCl and Pt wire as work, reference and counter electrode, respectively). The OFET was fabricated according to our previous report[1]. The fabricated OFET device was operated with drain-source voltage (V_{DS}) at −1 V and gate-source voltage (V_{GS}) swept from 0.5 V to –3 V.

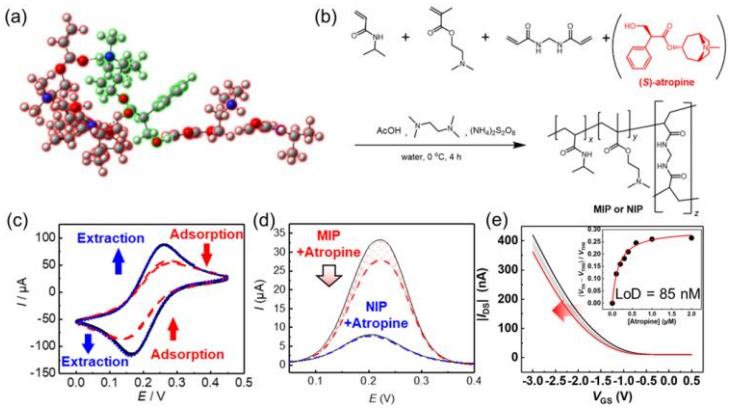


Fig. 1. (a) The DFT optimized molecular complex. (b) The synthetic scheme for the MIP and NIP. (c) The CV results of the MIP-electrode before adding (*S*)-atropine (black solid line), after incubating with (*S*)-atropine (red dashed line) and through extraction (blue dot line). (d) The DPV results of the MIP-electrode (upper black solid line/red dashed line) and the NIP-electrode (bottom black solid line/blue dashed line) with (*S*)-atropine (0-60 mM). (e) The transfer characteristics of the MIP-OFET upon the addition of (*S*)-atropine (0-2 μM). Inset: The titration isotherm of the atropine detection.

3. Results and Discussion

The CV results exhibited a decrease of peak current after the MIP-electrode incubated with (*S*)-atropine, while the peak current could recover after extracting (*S*)-atropine from the MIP (Fig. 1c). In addition, the DPV results showed a stepwise decrease of the peak current with increasing the concentration of (*S*)-atropine, whereas the peak current of NIP-electrode did not show obvious changes (Fig. 1d). Thus, we could confirm that the MIP response was derived from the specific pores rather than physical adsorption.

Next, we demonstrated the (*S*)-atropine detection using the MIP-modified OFET. The changes of transfer characteristics were observed upon the addition of (*S*)-atropine. The titration isotherm exhibited a saturation curve, and the limit of detection (LoD) was estimated to be 85 nM (Fig. 1e). The OFET response indicated that the MIP-OFET successfully detected atropine with high sensitivity.

Reference:

(1) Q. Zhou, M. Wang, S. Yagi, and T. Minami, *Nanoscale* **13**, 100 (2021) (**Inside Front Cover**).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L14

血中の乳酸と ATP の濃度比による重症度診断のための電気化学センサの開発

○九鬼静香[1]，石田晃彦[2]，真栄城正寿[2]，谷博文[2]，渡慶次学[2]（北大院総化[1]，北大院工[2]）

Development Of An Electrochemical Sensor For Diagnosing Severity
Using Blood Lactate / ATP Ratio As A Biomarker

Shizuka Kuki,[1] Akihiko Ishida,[2] Masatoshi Maeki,[2] Hirofumi Tani,[2] and Manabu Tokeshi[2]
(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.,[1] Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.[2])

１．目的

医療現場においてリアルタイムの定量的な重症度指標は，患者の状態を把握し，治療を進める上で重要である．徳島大学のグループは，血中の乳酸／アデノシン三リン酸（ATP）比を用いる新たな指標を提案した[1]．この指標によれば，従来とは異なりほぼリアルタイムで重症度が得られる．そこで，同グループと当研究室は，血中の ATP および乳酸を迅速かつ簡便に測定するセンサの開発を行ってきた．本センサは，酵素反応によって ATP と乳酸から生成した過酸化水素をそれぞれ電気化学的に測定する（Fig. 1）．本研究では，このセンサの医療現場での使用を想定し，次の２点に取り組んだ．第一に，2 成分測定に伴う電極の差替え，測定条件の設定，測定の実行と停止の省力化を目的とした．第二に，本センサでは，測定者は酵素反応時間の制御およびそのための反応停止剤の添加が必要である．そこで，この問題を解決する測定手法を検討した．

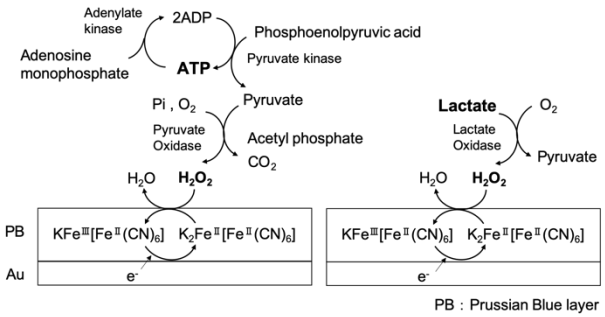


Fig.1 Schematic of the assay reaction of the proposed sensor.

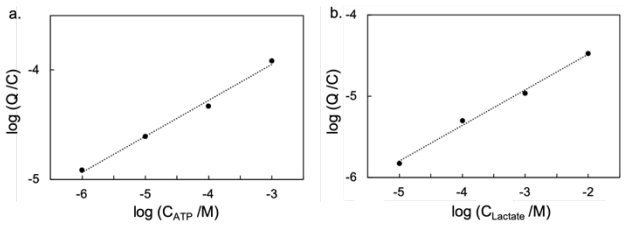


Fig. 2 Standard curves for (a) ATP and (b) lactate.

２．実験

1) センサチップ・電極の作製　微細加工技術によりポリスチレン基板に金薄膜電極を作製した．作用電極部に $FeCl_3$ と $K_3[Fe(CN)_6]$の等濃度混合液を滴下し，所定条件で電位を印加してプルシアンブルーを修飾した．参照電極部には銀／塩化銀インクを塗布した．配線の絶縁および反応液の保持のため貫通孔をもつ PDMS シートを基板に張り付け，センサチップ（50 mm× 15 mm）を得た．

2) ATP と乳酸の測定　ATP および乳酸を含む試料液に基質溶液および酵素溶液を加え，混合液を直ちに電極へ移したのち，所定電位で電流値を測定した．

３．結果および考察

電気化学測定を簡便かつ迅速に行うため 1 枚の基板上で 2 成分を同時に測定できるよう 2 電極系を統合したセンサチップを設計した．また，シーケンス制御により 1 台のポテンショスタットで 2 成分測定を行うため，マイコン，リレー，およびポテンショスタットからなる回路を設計した．このセンサチップおよび回路で電流応答を確認したところ，正常な応答が確認でき，測定手順・時間ともに自動化前の 1/3 に短縮された．

次に，測定手順の削減のため，酵素反応を電極上で行い，生成する過酸化水素を所定時間連続的に測定することで，反応と測定を同時に行う手法を検討した．そのために，ATP および乳酸ともに酵素反応の開始後直ちに電流測定を開始し，開始後 60 秒間の電流値の積算値（電気量）をシグナルとした．検量線を作成したところ，ATP および乳酸ともに血中濃度相当範囲で良好な直線性が得られた（Fig. 2）．これによって，当初の反応時間（ATP 70 秒，乳酸 180 秒）および関連操作が削減され，計 3 分で全測定が可能となった．現在，本センサの実用性を向上させるため，小型ポテンショスタットを採用することで，コンパクトでスタンドアローンな装置の構築を試みている．

(1) J. Chida, R. Ono, K. Yamane, M. Hiyoshi, M. Nishimura, M. Onodera, E. Nakataki, K.Shichijo, M. Matushita and H. Kido, *PLos One*, 2013, **8**, e60561.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

【一般学術講演】

電気化学基礎1（一般講演1）

座長:山本 雅博(甲南大学)

2021年9月8日(水) 09:45 〜 10:30 M会場(一般学術講演) (E306)

Zoomはこちら

[1M01] Al鋳物材の塩化物溶融塩へのアノード溶解における表面変化 (Surface changes of Al casting alloy after anodic dissolution in chloride molten salt)

○大宅 翔貴[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、布村 順司[2]、大谷 良行[2]、兒嶋 洋一[2] （1. 北海道大学大学院、2. 株式会社UACJ）

09:45 〜 10:00

[1M02] アノードガス循環型燃料電池による重水素同位体分離

○名合 虎之介[1]、古澤 宏一朗[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] （1. 北海道大学）

10:00 〜 10:15

[1M03] 酸化物コーティングによる表面電位のイオン移動に与える影響(1)

○水畑 穣[1,2]、鈴木 良将[1]、南山 達人[1]、篠原 史憲[1]、牧 秀志[1]、松井 雅樹[1] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学）

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1M01

Al 鋳物材の塩化物溶融塩へのアノード溶解における表面変化

○大宅翔貴[1]，松島永佳[1]，上田幹人[1]，布村順司[2]，大谷良行[2]，兒嶋洋一[2]
（北海道大[1]，株式会社 UACJ[2]）

Surface changes of Al casting alloy after anodic dissolution in chloride molten salt.
Shoki Oya,[1] Hisayoshi Matsushima,[1] Mikito Ueda,[1] Junji Munomura,[2] Yoshiyuki Ohya,[2] and Yoichi Kojima,[2](Hokkaido Univ.,[1] UACJ[2])

１．目的

使用済み Al 合金のリサイクルでは、鋳物やダイカストの原料として用いるカスケードリサイクルが主流であるが、この方法では品質の低下を伴う。そのため、カスケードリサイクルを繰り返すと不純物が蓄積されるため、リサイクルできないレベルのスクラップアルミニウムが排出されることになる。電解精製法をこのリサイクルに適用することで、合金添加元素を多く含む Al 鋳物材から純度の高いアルミニウムが電析する可能性がある。アルミニウムのリサイクルの際、除去しにくい元素の一つがケイ素である。これまでの研究結果より、ケイ素を多く含む Al 鋳物材を電解精製した場合、アノードの Al 鋳物材表面では、アルミニウムの溶解が優先的に進行するため、電解後ではケイ素が濃縮される事が確認された。しかし、深さ方向の溶解挙動はまだ不明であるため、本実験では、Al 鋳物材をアノードとした電解精製での各電解時間におけるアノード断面を調べ、表面で起こる溶解挙動を検討した。

２．実験

電解精製の電解液は $AlCl_3$、NaCl および KCl を 61：26：13 のモル比で混合した溶融塩を用い、実験温度は 150 ℃とした。電解槽内に配置されるアノードの Al 鋳物材には ADC12 合金（82.8 wt% Al -10.6 % Si -2.8 % Cu -1.3% Fe -0.9% Zn)、カソードに銅板を用い、電極面積は 2 cm^2 とした。電解精製実験は定電流で行い、電流密度は 10 mA cm^{-2}、電解時間は 20、30 および 50 時間行った。電解精製後のアノードは純水で洗浄後、冷間樹脂に埋め込み切断した。樹脂の切断面は、耐水研磨紙で研磨後にバフ研磨を行い、鏡面に仕上げた。それらの断面は、SEM および EDS で観察および元素分析を行った。

３．結果および考察

電解精製実験前と 50 時間の電解後のアノードの表面写真を Fig.1 に示す。この写真から電解前は光沢表面であったのが、電解後には光沢はなく、凹凸が確認できる表面になっている事がわかる。電解後の各アノード断面を SEM 観察したところ、表面から凹凸に見える部分は網目状になって繋がった層になっている事がわかった。電解時間が 20 時間から 50 時間に長くなるのに伴い、その網目状に見える層の厚さも増加する事がわかった。EDS 分析では、電解前の ADC12 合金における Al と Si の重量%の比は約 8：1 であったのに対し、網目状の部分では約 7：8 となり、Si が濃縮されている事がわかった。この網目状の層の深さ方向における Al と Si の濃度に大きな変化は認められず、電解中は網目状の層で Al が一定量残存しながら、より深い部分から Al の溶解反応が起こるものと考えられる。

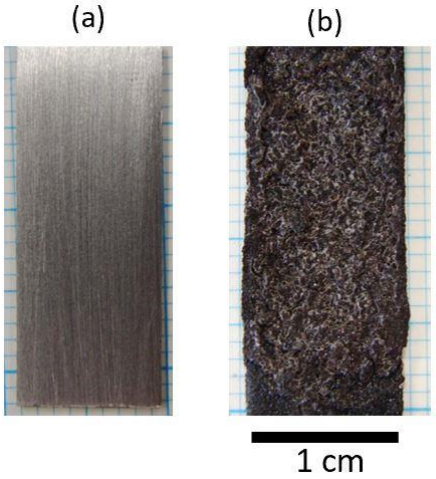


Fig. 1 Photographs of anode of (a) before electrorefining and (b) after 50h electrorefining.

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)の支援の下に行われたものである。関係者各位に謝意を表する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M02

アノードガス循環型燃料電池による重水素同位体分離

○名合虎之介，古澤宏一朗，松島永佳，上田幹人（北大）

Deuterium Isotope Separation by using anode gas circulation in fuel cell

Toranosuke Nago, Koichiro Furusawa, Hisayoshi Matsushima, and Mikito Ueda (Hokkaido Univ.)

１．目的

重水素(D)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。またフランスで建設されている実証核融合炉では、PME 型水電解を用いた水素同位体分離工場の併設も予定されている。水素同位体に関して、従来の工業プロセスでは低い分離性能や膨大なエネルギーを要することから、新たな手法が必要とされている。本研究では、燃料電池自動車に利用されている固体高分子型燃料電池(PEFC)に着目した。そこではアノードより排出される未反応水素ガスを再度循環する工夫が施され、高効率な水素ガスの利用が実現されている。本発表では、水素ガスを循環させた PEFC を使い、水素ガス利用率と同位体分離効果との関係を調べた。

２．実験

PEFC は JARI セル(電極面積:25 cm^2)を使い、触媒には白金を両電極に用いた。アノードには、混合ガスとして D_2 濃度が 10 at%となるように供給した。カソードには O_2 ガスを供給した。発電は室温で行い、可変抵抗器を用いて定出力電流(1.25A)とした。アノード循環ガス中に含まれる D 濃度を、四重極型質量分析計(QMS)で分析し、一方、カソードで生成される水分の D 濃度を赤外分光光度計(ATR-FTIR)で測定した。

３．結果および考察

Fig.1 に、QMS で測定した分離係数 α のグラフを示す。横軸は供給水素ガス量に対し、出力電流値から計算したガス消費量に対する割合を示す。PEFC では $\alpha>1$ となり、発電により排ガス中の D 濃度が減少し、その分離効果は燃料利用率に依存した。さらにガス循環を行うことで、その D への分離効果が顕著に増加することが分かった。FTIR より求められた生成水中の D 濃縮効果を Fig.2 に示す。ここで $\alpha>1$ は、生成中への D 濃縮を意味し、燃料利用率の増加と共に濃縮効果は小さくなった。これは、循環ガス中の D 濃度は発電反応により絶えず減少し、同時にそこから得られる水分の D 濃度も低下する。従って高いガス利用率では、D 濃度が希薄された生成水が多く発生するため、分離係数も小さくなったと考える。

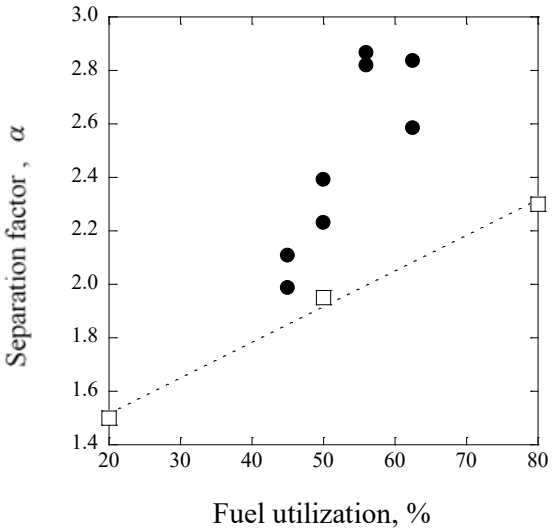


Fig.1 Separation factor *vs.* fuel utilization with (●) and without (□) gas circulation.

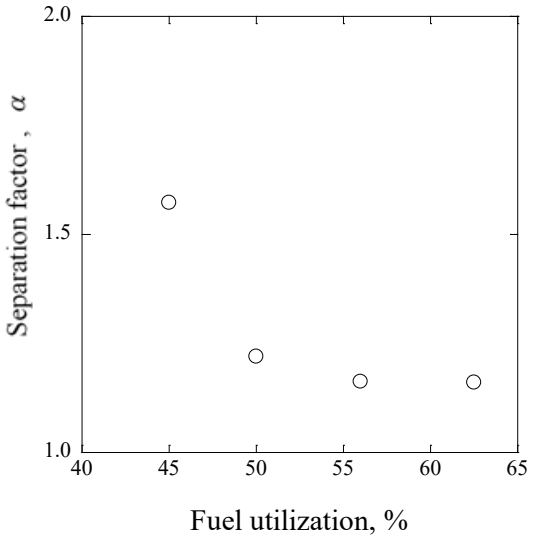


Fig.2 Separation factor vs. fuel utilization (sample; water produced at cathode).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M03

酸化物コーティングによる表面電位のイオン移動に与える影響(1)

○水畑 穣[1,2]、鈴木 良将(D2)[1]、南山 達人[1]、篠原 史憲[1]、牧 秀志[1]、松井 雅樹[1]
(1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学)

Effect of oxide coating on ion transfer of surface potential (1)
Minoru Mizuhata,[1,2] Yoshimasa Suzuki,[1] Tatsuto Minamiyama,[1] Fumikazu Shinohara,[1] Hideshi Maki,[1] Masaki Matsui[1]
(Kobe Univ.,[1] Jagiellonian Univ.[2])

１．目的

粉体の分散・凝集を支配する固体側の因子として表面電位による静電的相互作用と内部組成にも依存する Hamaker 定数に由来する van der Waals（分子間）相互作用が知られている。特に近接した粒子間では分子間相互作用の影響が相対的に増大し、その間隙に存在する分散媒である液体中の移動現象は極めて興味深い対象である。固液界面近傍のイオン移動は固液間の相互作用に影響を受けるが、これまでイオン移動に対する固体間相互作用の影響を論じた例はほとんどない。ゼータ電位は固相の組成により影響を受け、界面付近での二重層構造に依存するのに対し、内部組成も変化することによる分子間相互作用による影響を見いだすことは困難であった。そこで本研究では、固相表面近傍におけるイオン伝導に対する pH 依存性液相析出を検討するため、液相析出(LPD)法を用いた異種金属酸化物薄膜合成によって表面修飾した α-Al_2O_3 粒子を pH 2-13 に調整した 1:1 電解質と混合した系において電気伝導率測定を行った。

２．実験

WO_3, SiO_2,ZnO 薄膜調製用の LPD 母液および LPD 反応のフッ素補足材である H_3BO_3 を所定量加えた溶液に α-Al_2O_3 粉末を添加し、303 K で 6 時間 LPD 反応を行うことで各種酸化物でコートした α-Al_2O_3 試料を得た[1,2]。試料は TEM-EDX 観察、XRD 測定、ゼータ電位測定により評価した。続いて α-Al_2O_3 または LPD 反応後の粉末と pH を 1.0-6.0 に調整した 1 mol L^{-1} KCl 溶液を乳鉢混合し、52 MPa で加圧成型することで得たタブレット試料を用いて交流インピーダンス測定を行った。ここで、液相の固相からの影響を議論するため、液相総体積を固相総表面積で割ることで求められる「見かけの平均厚み」というパラメーターを導入し、混合時の液量は液膜厚みが 3-15 nm となるように調整した。

３．結果および考察

薄膜試料のゼータ電位測定結果から、表面修飾によって固体の電荷ゼロ点(pzc)は α-Al_2O_3 の pH 9.1 からそれぞれの酸化物薄膜の側へとシフトすることが確認され、固体組成を変化させずに固体表面電位のみを制御できる。各種金属酸化物薄膜を被覆した系について電気伝導率の活性化エネルギーを算出した結果を Fig. 1 に示した。この結果から、電気伝導率の活性化エネルギーはそれぞれの酸化物薄膜の電荷ゼロ点(pzc)において最小値を示すことが明らかとなった。また、それぞれの酸化物薄膜の pzc が高いものほど、pzc での活性化エネルギーが小さくなったことから、導電機構に電位決定イオンである H^+や OH^-が寄与せず、K^+や Cl^-のみが寄与している可能性が考えられる。この結果から電気二重層を構築する特異吸着イオンに依存するのではなく、固相近傍における固相と溶媒間によって誘起される構造により支持塩を構成するイオンが電気伝導の支配的要因となることが明らかとなった。

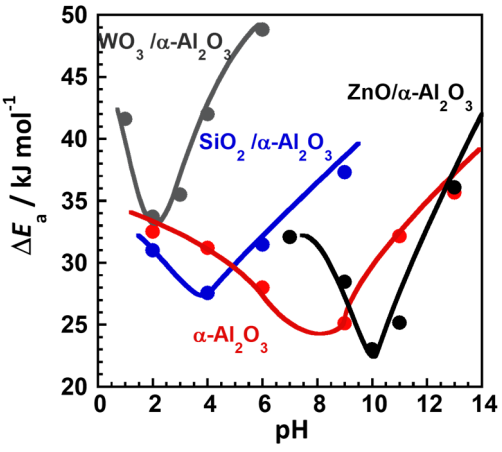


Fig.1. Variation of the apparent activation energy of electrical conductivity, ΔE_a, with pH for surface modified α-Al_2O_3 powder/ 1 mol L^{-1} KCl aqueous solution coexisting systems.

1) 南山達人，牧秀志，松井雅樹，水畑穣，日本化学会第 99 回春季年会，4I2-05, (2019)
2) 南山達人，牧秀志，松井雅樹，水畑穣，電気化学会第 87 回大会, 1J11(2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学基礎2（一般講演2）

座長:水畑 穣(神戸大学)

2021年9月8日(水) 10:45 ～ 11:30 M会場(一般学術講演) (E306)

Zoomはこちら

[1M04] 逆数の和の公式：導入と電気化学逐次反応系への応用

○山本 雅博[1]、加納 健司[2] （1. 甲南大学、2. 京都大学RISING2）

10:45 ～ 11:00

[1M05] $Li_{1.75}S$及び Li_2Sにおける Liの拡散機構と活性化障壁の第一原理計算

○橋本 貴史[1]、山本 雅博[2] （1. 甲南大学大学院　自然科学研究科　、2. 甲南大学　理工学部）

11:00 ～ 11:15

[1M06] 鉄の腐食電位の自発的振動現象

○櫻田 ゆり[1]、久下 晃雅[1]、向山 義治[1] （1. 東京電機大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1M04

逆数の和の公式：導入と電気化学逐次反応系への応用

○山本雅博[1]，加納健司[2]（甲南大[1]，京大[2]）

Reciprocal sum formula: derivation and application to electrochemical sequential reactions

Masahiro Yamamoto,[1] Kenji Kano[2] (Konan Univ.,[1] Kyoto Univ.[2])

１．目的

電気化学測定系では定常電流をつかうとその解析が容易になることが多い。本研究の目的は，微小電極や回転電極を用いた測定がその典型的な例である逐次反応型になる定常電流値の逆数の公式を演繹的に導きそれを一般化する方法を提案することである。

２．結果および考察

Oldham-Bond の電気化学の教科書[1]では，微小電極と回転電極系の定常電流 I を，反応速度項 I_{kin}，反応物の供給の項 I_{lim}，および生成物の除去の項 I_{rem} の３つの逐次反応にわけそれらを定式化して，３つの仮定の電流値が**逆数の和の式** $\frac{1}{I}=\frac{1}{I_{\mathrm{kin}}}+\frac{1}{I_{\mathrm{rem}}}+\frac{1}{I_{\mathrm{lim}}}$ が成立（あるいは近似的に成立）することを示した。いわば帰納的に示したことになる。（彼らは調和の式という命名をしているが，調和の式は $\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k}$ という式であり，逆数の和の公式(reciprocal sum formula)というのが正しい。）一方我々は，物理化学の教科書[2]で，ギブズエネルギー G と反応速度論の結合から以下の一般式を以下のように導いた。t は時間，ξ は反応進行度，$\Delta_{\mathrm{r}}G$ は化学反応のギブズエネルギー，V は体積，υ は反応速度，R は一般化された反応抵抗である。

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}=\Delta_{\mathrm{r}}GV\upsilon=R\upsilon,\Delta_{\mathrm{r}}G\equiv\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi},\upsilon\equiv\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t},R=\Delta_{\mathrm{r}}GV$$

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}=\sum\frac{\mathrm{d}G_i}{\mathrm{d}t}=\sum R_i\upsilon_i=\left(\sum R_i\right)\upsilon,\upsilon_i=\upsilon=\mathrm{const.}(\textit{steady state})$$

ここで，G は全反応にたいして,i は素反応に対して最後の式で υ を一定にして定常状態としている。今この逐次反応に律速段階を考えると，

$$R\cong R_j\gg R_{i\neq j},R\upsilon\cong R_j\upsilon_j,R_j\cong\frac{R\upsilon}{\upsilon_j}$$

$$R=\sum R_i\cong\sum\frac{R\upsilon}{\upsilon_i},1\cong\sum\frac{\upsilon}{\upsilon_i},\frac{1}{\upsilon}=\sum\frac{1}{\upsilon_i}$$

となり，最後の式が**逆数の和の式**となる。υ を各過程の電流値と見なせば Oldham らが導いた式と同じになる。ただし，あくまで定常な逐次反応で律速段階があるという仮定があることに注意が必要である。

逆数の和の公式はこれまでは，直列につながったキャパシターの場合に使われてきた。電荷を Q,電位を ϕ キャパシタンスを C とすると，直列につないだキャパシターは近似なしで以下のようになる。

$$Q=C\phi,\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=I=C\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t},\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{C}I,\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t}=\sum\frac{\mathrm{d}\phi_i}{\mathrm{d}t}=\sum\frac{1}{C_i}I_i=\left(\sum\frac{1}{C_i}\right)I$$

参考文献

(1) Keith Oldham, Jan Myland, Alan Bond, 2011 *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications,* Wiley.
(2) 加納健司, 山本雅博, 2017，楽しい物理化学1、講談社サイエンティフック

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M05

$Li_{1.75}S$ 及び Li_2S における Li の拡散機構と活性化障壁の第一原理計算

○橋本　貴史[1]，山本　雅博[2]（甲南大院自然[1]，甲南大理工[2]）

First-principles calculation of Li transfer path and activation barrier in $Li_{1.75}S$ and Li_2S
Takafumi Hashimoto,[1] and Masahiro Yamamoto[2] (Grad. School of Natural Sci. Konan Univ.,[1] Dept. of Chem. Konan Univ. [2])

１．目的

Li_2S は理論エネルギー密度が高いことから全固体リチウムイオン電池の電解質として使用が期待されている。一般的に Li_2S はイオン伝導度が低いと考えられているが，欠陥の導入などにより物性や組成を変化させることで，イオン伝導度の改善がなされている。上記のイオン伝導はアニオンが作る副格子内を Li が拡散することに起因すると考えられているが [1]，Li の拡散には様々な機構が考えられ，Li 欠陥を導入した $Li_{1.75}S$ 固体内の Li の拡散は明確には分かっていない。以上から本研究では，第一原理計算を用いて $Li_{1.75}S$ 固体内の Li 拡散における活性化障壁を調べ，拡散機構について Li_2S 結晶と比較し考察を行った。

２．実験

本研究では，第一原理計算 VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)計算プログラム [2] を使用した。逆蛍石型構造の Li_2S 結晶から Li を 1 個引き抜いた点欠陥を有する $Li_{1.75}S$ 固体の構造を VESTA(Visualization System for Electronic and Structural Analysis)[3] を用いて作成した。それについて構造最適化を行った後に，NEB(Nudged Elastic Band)法により，$Li_{1.75}S$ 固体の Li 拡散における活性化障壁の反応座標依存性について計算し，Li の拡散機構について Li_2S 結晶の場合と比較し，考察を行った。

３．結果および考察

Li_2S 結晶の計算結果から活性化障壁が最も低くなる Li の拡散経路は Fig.1 の path2 のようになった。Li が tetrahedral site から octahedral site に拡散する際に 1.042 eV の活性化障壁を要し，octahedral site 間の拡散では活性化障壁が最大になり 1.087 eV となった。Li_2S 結晶の実験値 [4] は 1.52 eV であり，計算値からは約 0.4 eV の違いがある。我々の今回の計算で，活性化障壁の低い拡散経路が存在し得ることを示した。また，tetrahedral site から octahedral site 側にエネルギー的に安定なサイトが存在し，新たな構造が存在し得ることを示した。一方で $Li_{1.75}S$ 固体は拡散する向きで 2 つの異なる活性化障壁があり，それぞれ 0.250 eV，0.356 eV となった。さらに固体を帯電させて計算した結果，0.383 eV となり拡散障壁が高くなった。今後は固体電解質として注目されている α-Li_3PS_4 について同様の計算を行い拡散経路の考察を行う予定である。

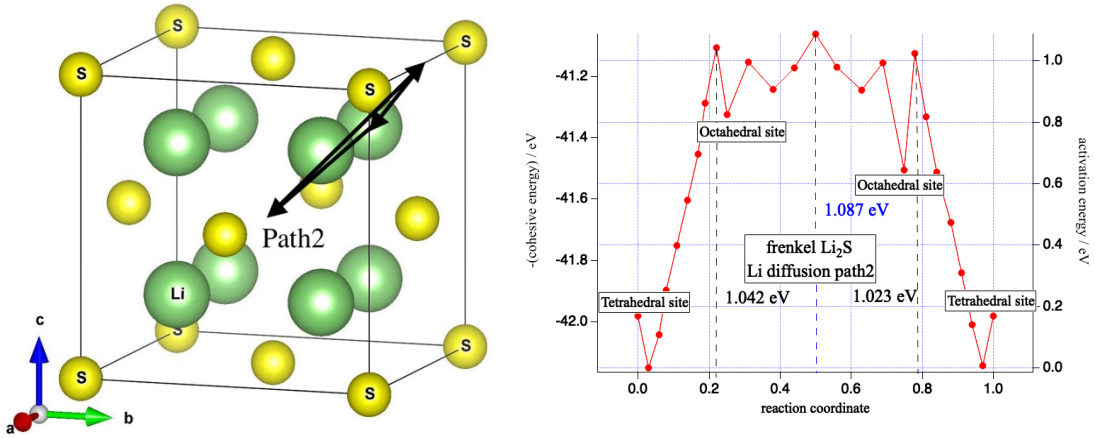


Fig.1 Li_2S 結晶の活性化エネルギーが最小となる Li 拡散経路と活性化エネルギー図

参考文献

(1)米村雅雄　日本結晶学会誌 **57**,79-86 (2015)
(2) G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15-50 (1996).
(3) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr*. **44**, 1272-1276 (2011).
(4) F. Altorfer, W. Biihrer, I. Andersonb et al. *Physica B* **180 & 181** (1992) 795-797

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M06

鉄の腐食電位の自発的振動現象

○櫻田ゆり[1]，久下晃雅[1]，向山義治[1]（東京電機大学[1]）

Corrosion potential oscillation of iron in nitric acid

Yuri Sakurada,[1] Terumasa Kuge,[1] Yoshiharu Mukouyama[1] (Tokyo Denki University[1])

１．目的

鉄は希硝酸中では激しく気体を発生しながら溶解する。一方，濃硝酸中では表面が不働態被膜で覆われ溶解が起こらない。ここで，濃硝酸に少量の水を添加すると，不働態被膜の形成とその破壊が交互に繰り返されながら鉄の溶解が進行することが知られている[1]。この現象は，鉄の腐食電位の自発的な振動として，また，気泡の発生量の周期的な変動として観測される。この鉄－硝酸系の振動は，簡単な操作により発現させることができるだけでなく，振動の様子を容易に観察できるため，代表的な化学振動反応であるBelousov-Zhabotinsky反応のように，様々な方面から注目されることが期待される。また，振動の発現は正と負のフィードバック機構が鉄－硝酸系に自ずと備わっていることを意味しており，この系は非線形ダイナミクスの観点から興味深い。そこで，本研究は振動の発現メカニズムを明らかにすることを目的とした。

２．実験

三電極方式を用いて鉄－硝酸系の室温における電気化学的特性を調べた。作用極には鉄線(長さ 7 mm，直径 0.50 mm)，基準電極には水銀/硫酸水銀電極，対極には炭素棒を用いた。溶液は 10 M 硝酸とした。

３．結果および考察

電気化学測定の結果を Fig. 1 に示す。電位規制下では，0.35 V より低い電位で還元電流が観測される(Fig. 1a)。これは，鉄電極上での硝酸イオンの還元反応（1 式）によるものと考えられる。

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O \qquad (1)$$

0.35 V より高い電位では，鉄が不働態化しているために電流がほとんど流れない。ただし，0.5 V 付近において酸化電流の振動が発現する。これは，鉄の不働態化と活性溶解（2 式）が周期的に進行しているためと考えられる。

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (2)$$

一方，電流規制下では，0 ~ -20 mA において電位の振動が発現する(Fig. 1b)。0.35 V を跨いで電位が振動することから，振動の低電位側では硝酸イオンの還元反応が進行していることが分かる。また，電流振動が発現することから類推すると，電位振動の高電位側では鉄の活性溶解（2 式）が進行していると考えられる。電流を 0 mA にすると腐食電位の自発的な振動が観測される(Fig. 1c)。この振動の発現条件や腐食電位と気泡の発生量の関係を詳しく調べたところ，腐食電位の振動は電流規制下で発現する振動と本質的に同じものであることが分かった。

一般的に電気化学振動現象は，負性微分抵抗 (Negative differential resistance, NDR)の働きによって発現する。したがって，腐食電位の振動にも NDR が関与していると考えられる。発表では，この考えに基づき振動発現のメカニズムを説明する。

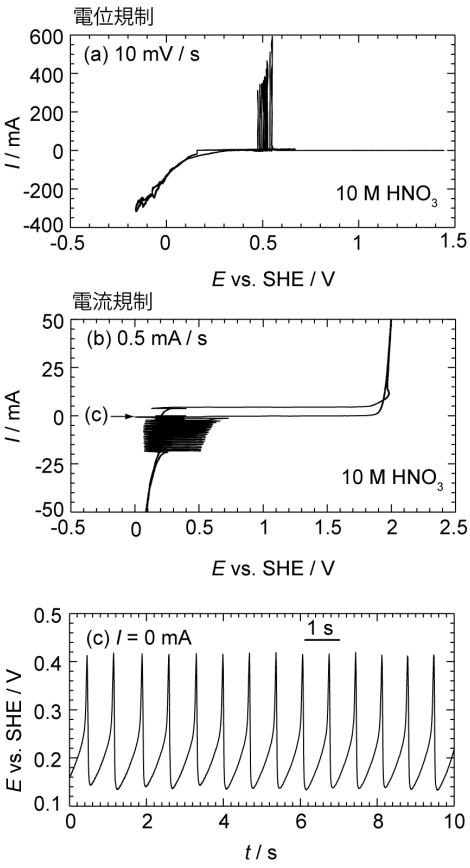


Fig. 1 Current (I)-potential (E) curves for a Fe-wire electrode in 10 M HNO_3 solution, measured under (a) potential-controlled conditions and (b) current-controlled conditions. (c) Time course of corrosion potential of the Fe electrode.

４．参考文献

[1] 石渡信吾，清水郁人，渡辺慎介，*日本物理学会講演概要集*, **56.1.2**, 265 (2001).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学基礎3（一般講演3）

座長:向山 義治(東京電機大学)

2021年9月8日(水) 11:30 〜 12:15 M会場(一般学術講演) (E306)

Zoomはこちら

[1M07] 高磁場のもとでの銅の酸化還元反応におけるイオン空孔の対消滅

○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]（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）

11:30 〜 11:45

[1M08] 高磁場の下でのフェリシアンイオン・フェロシアンイオン酸化還元反応におけるイオン空孔の対消滅

○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[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）

11:45 〜 12:00

[1M09] 垂直 MHD流れにおけるイオン空孔由来のマイクロバブルクラスターと水素発生反応による水素バブルの運動と形状の違い

高木 智士[1]、浅田 隆志[1]、○押切 剛伸[2]、三浦 誠[3]、森本 良一[4]、杉山 敦史[5,6,7]、茂木 巖[8]、青柿 良一[9]（1. 福島大学大学院共生システム理工学研究科、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 北海道職業能力開発大学校、4. 埼玉県産業技術総合センター、5. 吉野電化工業株式会社、6. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、7. 物質・材料研究機構、8. 東北大学金属材料研究所、9. 職業能力開発総合大学校）

12:00 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1M07

高磁場のもとでの銅の酸化還元反応におけるイオン空孔の対消滅

○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[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]，
JST-ERATO 物質･材料研究機構[9]，Univ. of Queensland[10]，職業大[11]）

Pair Annihilation of Ionic Vacancies in a Copper Redox Reaction under a High Magnetic Field
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], JST-ERATO, National Institute for Materials Science[9], Univ. of Queensland[10], Polytechnic Univ.[11])

１．目的　電極反応の電子移動における運動量と電荷保存則からイオン空孔が溶液中で生成する．生成直後の胚空孔はエネルギー的に不安定であり溶媒和により安定化する．この時生成する溶媒和エネルギーは空孔核内に蓄積される．したがって高磁場中で符号の異なる一対のイオン空孔を衝突させると，イオン空孔は対消滅して溶媒和エネルギーを熱として放出すると考えられる．ここでは銅の酸化還元反応で生成する二価のイオン空孔による対消滅過程について解説する．

２．理論　図１に溶媒和したイオン空孔の構造を示す．すなわち分極した溶媒分子に囲まれた 0.1nm 程度の真空の空孔核で構成され，そして 10^{-10} 秒程度の溶媒分子同士の衝突時間に比べて極めて長い１秒程度の自然寿命を持っている.移動に際して真空の空孔核は消滅と生成を繰り返すにもかかわらず，このように長い寿命を持つことができるのはイオン空孔が他の溶媒分子と相互作用をしない等エントロピー粒子だからといえる．したがって溶液中にも関わらずイオン空孔の運動は気体分子運動論で記述される．そこで，高磁場を用いて媒体である溶液をイオン空孔のドリフト速度よりずっと大きな速度で動かすことによりイオン空孔同士を衝突させることが可能となる．同じ電極上で生成する同一符号のイオン空孔の 1:1 衝突では合体により生成する粒子はエネルギー的に不安定であり直ちに元の空孔に分解するため，両者は反対方向へ飛び去る（図 2a 弾性衝突）．一方，異なる電極上で生成する異なる符号のイオン空孔の 1:1 衝突では，分極電荷の中和は光速で進行し~10^{-15}秒で起こるのに対して，空孔核の崩壊ははるかに遅い~10^{-10}秒で起こるために，蓄積された溶媒和エネルギーは熱として溶液中に放出される（図 2b 対消滅）．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．

$$V_{2-} + V_{2+} \rightarrow \text{Null} + \gamma_{col} Q_{ann} \qquad (1)$$

ここで γ_{col} は衝突効率，Q_{ann} はモル発熱量であり一対の空孔 1 モルが持つ溶媒和エネルギー410 kJmol^{-1} に等しい．ローレンツ力により溶液を流動させ容器内壁でイオン空孔を衝突させる循環型 MHD 電極による熱量測定から，理論値に等しい実測値が得られた．

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（202012-HMKPC-0017）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).

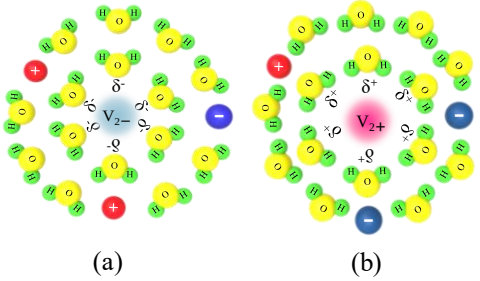


Fig. 1. Ionic vacancy.
(a) negative vacancy;
(b) positive vacancy.

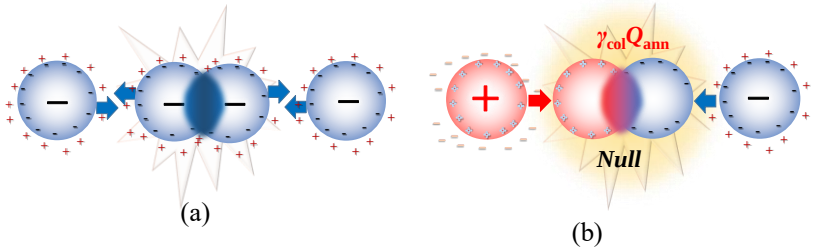


Fig. 2. One on one collision of ionic vacancies
(a) Vacancies with the same sign; (b) Vacancies with opposite signs.
⊖, negative vacancy; ⊕, positive vacancy; ○, neutral vacancy core.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M08

高磁場の下でのフェリシアンイオン・フェロシアンイオン酸化還元反応における イオン空孔の対消滅

○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]，物質･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]，ﾎﾟﾘﾃｸｾﾝﾀｰ君津[7]，東北大金研[8]，Univ. of Queensland[9]，職業大[10]）

Pair Annihilation of Ionic Vacancies in a Ferricyanide/Ferrocyanide Redox Reaction under a High Magnetic Field

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]
([1]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] The Univ. of Queensland,[9] Polytechnic Univ.[10])

１．目的　イオン空孔は電極反応の電子移動に伴う運動量と電荷の保存則に従って溶液中で生成する[1]．生成直後のイオン空孔はエネルギー的に不安定であり溶媒和により直ちに安定化する．その際，空孔核内に溶媒和エネルギーが蓄積される．そこで高磁場中で符号の異なる一対のイオン空孔を衝突させると，電荷の中和による対消滅が生じるとともに，この溶媒和エネルギーは反応熱として溶液中に放出される．ここではフェリシアン・フェロシアンイオンの酸化還元反応で生成する一価のイオン空孔による対消滅について解説する．

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．

$$[Fe(CN)]_6^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)]_6^{4-} + V_- \quad (\text{カソードでの反応}) \qquad (1)$$

$$[Fe(CN)]_6^{4-} - e^- \rightarrow [Fe(CN)]_6^{3-} + V_+ \quad (\text{アノードでの反応}) \qquad (2)$$

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反応熱として放出する．

$$V_- + V_- \rightarrow \text{Null} + \gamma_{col} Q_{ann} \qquad (3)$$

ここでγ_{col}は衝突効率，Q_{ann}が溶媒和エネルギー由来のモル反応熱で，その値は空孔サイズによって変わる．一価の空孔核半径が二価空孔の半分程度であるため，予想される値は二価の場合の 1/4 の値（112 kJ mol^{-1}），またγ_{col}は二価空孔の 1/4 に減少するため，結果として二価空孔より 1 桁小さい値（平均 25 kJ mol^{-1}）[2]の反応熱となる．またイオン空孔は溶媒分子と相互作用をしないために（等エントロピー粒子），溶液中を理想気体分子として運動する．この性質により，高磁場を用いてカソードとアノードで生成する符号の異なるイオン空孔を衝突させる電極が開発された（循環型 MHD 電極）．イオン空孔は溶媒和で生じる空孔核と反対符号を持つイオンの雲に包まれている．従って対消滅における衝突過程ではこのイオンの雲同士のクーロン相互作用が重要な働きをする．そこで対消滅の衝突に際して働くクーロン力について理論計算を行った．

イオンの雲の外側では溶媒分子の熱運動により電気力線がゼロになる．そこでイオン空孔が離れている場合には図 1 に示すように空孔は独立に存在する．しかしながら，イオンの雲が重なり合うまで接近すると，図 2 に示すように電気力線が引き合うようになり，衝突が加速される．最後に空孔核同士が接触すると，電荷の中和が光速で進行する結果（$\approx 10^{-15}$ s），図 3 に示す様に一対の中性の空孔核だけが取り残される．この空孔核は分子運動によってゆっくりと崩壊する（$\approx 10^{-10}$ s）．その際に内蔵した溶媒和エネルギーが放出される．一価の空孔は半径が小さく，しばしばイオンの雲の厚みより小さくなる．この場合イオンの衝突半径はイオンの雲の厚みに大きく依存するため，衝突効率の向上にはイオンの雲の厚み制御が大変重要となる．

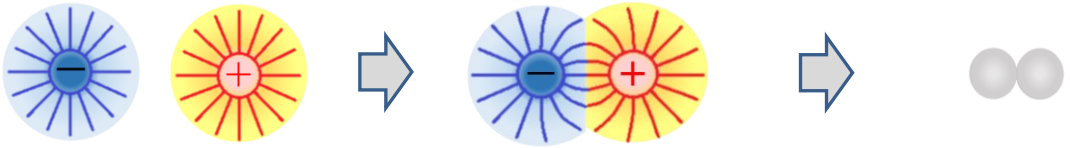


Fig. 1 Independently isolated.　Fig. 2 Attracted by electric force lines.　Fig. 3 Electrically neutralized.

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（20H0052）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). https://doi.org/10.1038/srep28927
(2) A. Sugiyama et al, *Sci. Rep.*, **10**, 20072 (2020). https://doi.org/10.1038/s41598-020-76611-3

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M09

垂直 MHD 流れにおけるイオン空孔由来のマイクロバブルクラスターと水素発生反応による水素バブルの運動と形状の違い

高木智士[1]，浅田隆志[1]，〇押切剛伸[2]，三浦誠[3]，森本良一[4]，杉山敦史[5,6,8]，茂木巌[7]，青柿良一[9]
（福島大学大学院[1]，山形産技短大[2]，北海道能開大[3]，埼玉県総合技術研究センター[4]，吉野電化工業[5]，早大ナノ・ライフ創新研究機構[6]，東北大金研[7]，物質・材料研究機構[8]，職業大[9]）

On the Differences of Motion and Shape between Microbubble-clusters from Ionic Vacancies and Hydrogen Bubbles from Hydrogen Evolution Reaction under a Vertical MHD Flow

S. Takagi[1], T. Asada[1], Y. Oshikiri[2], M.Miura[3], R. Morimoto[4], A. Sugiyama[5,6,8], I. Mogi[7], R. Aogaki[9] (Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Sciense and Technology[1], Yamagata College of Industry and Technology[2], Hokkaido Polytechnic College[3], Saitama Industrial Technology Center[4], Yoshino Denka Kogyo, Inc.[5], Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation[6], Tohoku Univ.[7], National Institute for Materials Science[8], Polytechnic Univ.[9])

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とともに水素や酸素発生反応とは無関係にマイクロバブルクラスターが発生する[1)]．この現象は電極反応におけるイオン空孔生成の証明実験として用いられるが，その運動と形状は通常の水素や酸素の気泡のそれとは全く異なる．ここでは銅電析で生じるマイクロバブルクラスターと水素気泡の運動と形状の違いを比較検討する．

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）上では溶液側で形成される竜巻状の回転運動（垂直 MHD 流れ）により生じるイオン空孔層によりゼロ粘性状態が生まれる．その結果，電極上には微視的な渦流（マイクロ MHD 流れ）が形成され，銅電析表面にはキラルならせん転移が形成される．この渦流は攪拌混合により垂直 MHD 流れの物質移動を制御する役割を担う．空孔層内ではクーロン反発力によりイオン空孔の衝突はないが，この渦流の中での衝突によりナノバブルが生成する．生成したナノバブルは垂直 MHD 流れの回転中に衝突して最後にマイクロバブルクラスターが生み出される．水素や酸素バブルは電極上で回転しながら中心に向かう放射状の流れ（放射境界層流）に乗って移動するのに対してマイクロバブルクラスターは垂直 MHD 流れとともに回転上昇する．

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 幅の樹脂製フリンジ付き直径 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 $molm^{-3}$ 硫酸溶液中において定電位で銅電析を行った．水素発生過電圧は約-0.6V なので過電圧-0.4 V でマイクロバブルクラスターを，-0.8 V で水素バブルを発生させて光学顕微鏡により観察を行った．

４．結果と議論　図 1 にはマイクロバブルクラスターの運動を示す．電極中心部に現れた雲状のマイクロバブルクラスターは電極とフリンジの境界付近で垂直 MHD 流れとともに回転しながら上昇する．一方，図 2 では電極面上で生成したサブミリサイズの水素気泡は回転しながら放射境界層流とともに電極中心に向かい，合体して一つの回転するドーム状の気泡となる．電極表面に吸着した水素気泡のこのような運動は電極表面の摩擦ゼロのイオン空孔層の存在を示唆する．空孔層のない電極の縁では気泡は固定吸着状態を保つ．

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（202012-HMKPC-0017）および物質材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた．

(1) Y. Oshikiri, et al., *Electrochemistry*, **83**, 549 (2015).

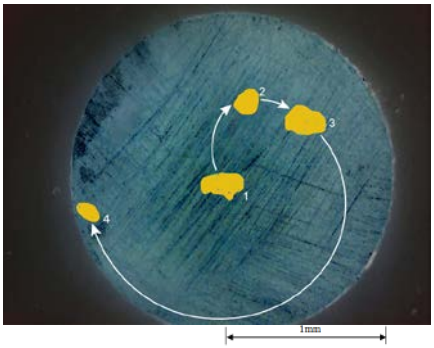


Fig. 1. Motion of a microbubble cluster on a copper VMHDE under a vertical magnetic field of 8T.
1, *t* = 60.7 s; 2, *t* = 60.9 s; 3, *t* = 61.0 s; *t* = 61.2 s.

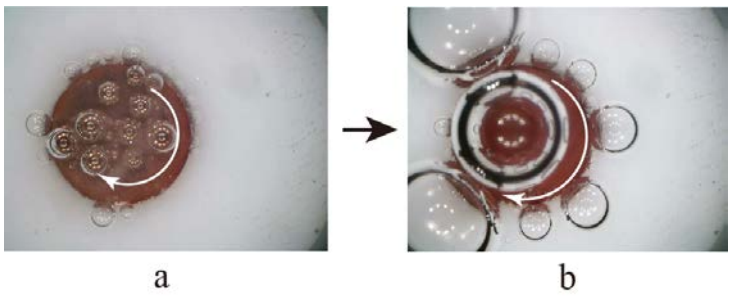


Fig. 2. Motion of hydrogen bubbles on a copper VMHDE under a vertical magnetic field of 8T.
a, t = 12 s; b, t = 72 s; Arrows shows the rotational direction.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学基礎4（一般講演4）

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)

2021年9月8日(水) 13:30 ～ 14:30 M会場(一般学術講演) (E306)

Zoomはこちら

[1M10] キノン類を用いた電気化学的CO_2吸収・脱離に電解液組成が及ぼす影響

○飯田 大貴[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[2]、上野 和英[1] （1. 横浜国立大学大学院、2. 横浜国大先端科学高等研究院）

13:30 ～ 13:45

[1M11] ケトエステル系溶媒を用いた高濃度 LiFSA電解液の特異的な Liイオン輸送特性

○近藤 慎司[1]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[2]、上野 和英[1,2] （1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大先端研）

13:45 ～ 14:00

[1M12] 高濃度 Li塩溶液希釈系におけるイオン相関と Liイオン輸送特性への影響

○須藤 拓[1]、重信 圭佑[1]、獨古 薫[1,2]、渡邊 正義[2]、上野 和英[1,2] （1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大先端科学高等研究員）

14:00 ～ 14:15

[1M13] 高濃度 Li塩/スルホラン電解液のイオンダイナミクスの解析

○宇賀田 洋介[1]、桑田 直明[2]、上野 和英[1,3]、渡邉 正義[3]、獨古 薫[1,3] （1. 横浜国大院理工、2. 物質・材料研究機構、3. 横浜国大IAS）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1M10

キノン類の電気化学的ＣＯ₂吸収・脱離に電解液組成が与える影響

○飯田 大貴[1]，渡邉 正義[2]，獨古 薫[1]，上野 和英[1]（横浜国大院工[1]，横浜国大 IAS[2]）

Effect of electrolyte composition on electrochemical CO_2 absorption and desorption of quinones

Hiroki Iida[1], Masayoshi Watanabe[2], Kaoru Dokko[1], Kazuhide Ueno[1]（Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National Univ.[1], Institute of Advanced Science, Yokohama National Univ.[2]）

１．目的

有機分子のレドックス反応を利用した CO_2 吸収・脱離は、省エネルギーかつ広範囲な CO_2 濃度に適用可能であり、次世代 CO_2 分離回収技術への適用が期待されている[1]。代表的な CO_2 吸収剤のうちキノン類は、2 分子の CO_2 を還元反応で吸収し、酸化反応で放出する[2]。このときキノン類及びその CO_2 付加体のレドックス電位は、電解液を構成する溶媒や支持塩により大きく変化し、還元電位は還元体の電子状態すなわち CO_2 への求核性を、酸化電位は CO_2 付加体の酸化安定性をそれぞれ反映する[3,4]。本研究では、キノン類及びその CO_2 付加体のレドックス電位と CO_2 吸収・脱離能の関係に、電解液組成が及ぼす影響について調査を行ったので報告する。

２．実験

汎用溶媒（アセトニトリル AN，ジメチルスルホキシド DMSO，テトラグライム G4）と支持塩([P_{13}][TFSA], Li[TFSA])を混合し電解液を調製した。これらの電解液にそれぞれアントラキノン(AQ)を任意の濃度まで溶解させ、内部標準としてフェロセン(Fc)を加えた溶液を調製した。これらの溶液を試料とし、作用極にグラッシーカーボン、対極に白金コイル、参照極に Ag in 0.01 M $AgNO_3$/AN を用いて三極式セルを作成した。このセルを用いて Ar 及び CO_2 雰囲気下、任意の掃引速度にて、30°C でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。得られたボルタモグラムから AQ 及びその CO_2 付加体のレドックス電位と CO_2 吸収・脱離能の関係を調査した。

３．結果および考察

Figure 1 に、種々の電解液中における AQ と CO_2 の反応電位に対して、AQ の CO_2 への反応性をプロットしたグラフを示す。なお、CO_2 への反応性の指標に Ar 及び CO_2 雰囲気下における還元ピーク電流値の比 $I_{pc}(CO_2)/I_{pc}(Ar)$を用いた。その結果、AQ の反応電位がより貴な Li[TFSA]系電解液において CO_2 への反応性が低下する傾向が確認された。これは、Li^+が AQ の還元体に強く相互作用することで、AQ 還元体の CO_2 への求核攻撃を阻害したためと考えられた。一方で、代表的な溶融リチウム塩溶媒和物である[Li(G4)][TFSA]中で AQ は、他の電解液よりも貴の反応電位でありながら、高い $I_{pc}(CO_2)/I_{pc}(Ar)$を示し、AQ と CO_2 の高い反応性が示唆された。[Li(G4)][TFSA]は、難揮発性・難燃性といった特性も持ち合わせており、キノン類による CO_2 分離の媒体として適用可能なことが示唆された。また、それぞれの電解液中で生成した還元生成物の酸化・CO_2 脱離の違いについては、還元生成物の分光測定や NMR 等を用いた同定・解析結果とともに当日報告する。

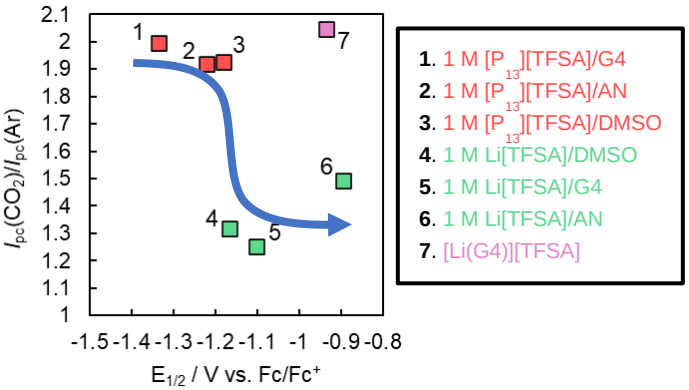


Figure 1. The relationship between reaction-potentials and $I_{pc}(CO_2)/I_{pc}(Ar)$

(1) S.Voskian, et al., *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 3530
(2) T.A.Hatton, et al., *ACS Sus. Chem. Eng.*, 2015, 3, 1399
(3) T.Nagaoka, et al., *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 322, 383
(4) W. Yin, et al., *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122, 12, 6546

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M11

ケトエステル系溶媒を用いた高濃度 Li[FSA]電解液の特異的な Li イオン輸送特性

○近藤 慎司[1]，獨古 薫[1,2]，渡邉 正義[2]，上野 和英[1,2]（横浜国大院理工[1]，横浜国大先端研[2]）

Unique Li ion transport properties in highly concentrated Li[FSA] electrolytes with keto ester solvents

Shinji Kondou,[1] Kaoru Dokko,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kazuhide Ueno[1,2]
(Yokohama National Univ.,[1] Yokohama National Univ. IAS[2])

１．目的

近年、Li 塩を高濃度に溶解させた超高濃度電解液(> 3 mol dm^{-3})が従来の電解液と比較して、高い熱的・電気化学安定性を発現するといった優れた特性を持つことが報告されている [1]。中でも、当研究室ではスルホランを溶媒とした高濃度電解中において、Li イオンが溶媒やアニオンよりも速く拡散する Li イオンホッピング輸送を発現することを報告している [2]。本研究では、この特異的な Li イオン輸送を Li イオンの溶媒和構造から系統的に理解するため、スルホランの分子構造と同様に 1 分子内に 2 つの配位子を持つケトエステル系溶媒に着目し、その配位子間距離の異なる 3 種類の溶媒を用いた高濃度電解液で検討を行った。本発表では、磁場勾配 NMR によるイオン拡散挙動とラマン分光測定による溶液構造の関係性について報告する [3]。

２．実験

Lithium bis(fluorosulfonyl)amide (Li[FSA]):Methyl pyruvate (MP)=1:2, 1:1, 0.5(モル比)で混合し、電解液を調製した。得られた電解液を用い、各化学種(Li^+, $[FSA]^-$, MP)の自己拡散係数を測定した。また、1:2, 1:0.5 組成の電解液を冷却することで得られる結晶物の単結晶構造解析を行うと共に、結晶および溶融状態のラマンスペクトル測定を行い、Li イオンの溶媒和構造を調査した。

３．結果および考察

磁場勾配 NMR を用いた自己拡散係数測定の結果、Li[FSA]:MP=1:1 よりも高濃度域において Li イオンが溶媒やアニオンよりも速く拡散する特異的な Li イオン輸送を発現することを確認した。

次に Li[FSA]:MP=1:2, 1:0.5 の単結晶構造の結果を **Fig. 1** に示す。1:2 組成の結晶構造は、MP 分子の配位子が 1 つの Li イオンに配位した Bidentate 型を取るのに対して、1:0.5 組成の結晶構造は、MP 分子の配位子に異なる Li イオンが配位した Solvent-bridge 型を取り、$[FSA]^-$と共に Li イオンが架橋された構造を形成することを確認した。

これらの結晶物と溶融状態のラマンスペクトルの結果を **Fig. 2** に示す。800-860 cm^{-1}範囲に現れるピークは、MP 分子の C-C stretching, CH_3 rocking, C-O stretching が組み合わされた振動モードであることが知られており、1:0.5 および 1:2 組成の結晶状態では、それぞれ 846, 837 cm^{-1}にピークが現れた。溶融状態である 1:0.5 および 1:1 組成においても 846 cm^{-1}に対応する Solvent-bridge 型 MP 分子のピークが一部含まれていることから、溶融状態においても Li イオンの架橋構造を一部形成していることが示唆された。本発表では、配位子間距離の異なる Methyl acetoacetate (MA)および Methyl levulinate (ML)を溶媒に用いた結果を併せて報告する。

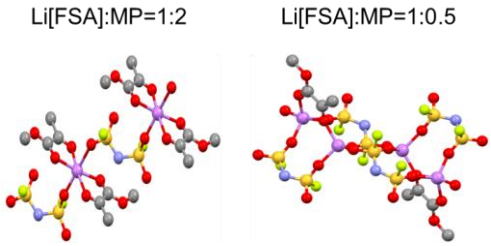


Fig. 1 Ball and stick models for a single crystal of the MP–Li[FSA] solvate at [MP]/[Li] = 2 and 0.5. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Purple, Li; red, O; gray, C; yellow, S; light green, F; and light blue.

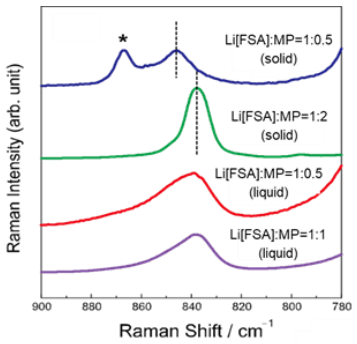


Fig. 2 Raman spectra of MP-based liquid electrolytes ([MP]/[Li] = 1) and solid or supercooled complexes ([MP]/[Li] = 0.5, 1 and 2) with Li[FSA], the Li^+–MA (2 : 1) complex. extracted from the crystal structure.

参考文献

(1) L. Suo *et al.*, *Nat. Commun.*, **4**, 1481 (2013).
(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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M12

高濃度 Li 塩溶液希釈系におけるイオン相関と Li イオン輸送特性への影響

○須藤　拓[1]，重信　圭佑[1]，獨古　薫[1,2]，渡邉　正義[2]，上野　和英[1,2]（横浜国大院理工[1]，横浜国大先端科学高等研究院[2]）

Dilution Effect on Li Ion Transport Properties and Dynamic Ion Correlations in Highly Concentrated Li Salt Electrolytes

Taku Sudoh,[1] Keisuke Shigenobu,[1] Kaoru Dokko,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kazuhide Ueno[1,2] (Graduate School of Engineering Science, Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Science Yokohama National Univ. [2])

1．目的

Li 系二次電池の性能向上には、高イオン伝導率に加え、高 Li イオン輸率を達成する電解液の創製が必要不可欠である [1]。これまで、我々の研究グループでは、粘度低減によるイオン伝導率の向上という観点から、グライム(G*n*: CH_3−(O−CH_2−CH_2−)$_n$−O−CH_3)やスルホラン(SL)系高濃度 Li 塩溶液に関し、希釈溶媒の検討を行ってきた [2,3]。特にイオン輸送特性の評価手法として、従来、磁場勾配 NMR より得られる自己拡散係数から Li イオン輸率(t_{Li}^{NMR})が見積もられてきたが、t_{Li}^{NMR}ではイオンの完全解離および独立輸送が前提である。このため Li 塩が高濃度になる領域では、イオン同士の相互作用が無視できず電気化学セル内で想定されるイオン輸送を反映していない。従って本研究では、超低周波電気化学インピーダンス(VLF-EIS)法 [4] から、電気化学的な Li イオン輸率(t_{Li}^{EC})見積もり、評価に用いた。これまで、高濃度電解液を希釈する系において、イオン間の運動相関を含むイオン輸送の系統的な検討はなされていない。そこで本研究では、溶媒の Li イオンへの配位性がイオン間の運動相関に関与していると予想し、希釈溶媒のドナーナンバーに着目した。加えて、イオン間の運動相関を実験的に見積もり [5,6]、希釈溶媒がイオン輸送に及ぼす影響を検討することを目的とした。

2．実験

ハイドロフルオロエーテル(HFE)、プロピレンカーボネート(PC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)の三種類を希釈溶媒として選択し、下記のグライム及び SL 系高濃度 Li 塩溶液を希釈したサンプルを調製した。

(1)　[Li(SL)$_2$][TFSA]＋希釈溶媒(HFE, PC & FEC)
(2)　[Li(G4)][TFSA]＋希釈溶媒(HFE, PC & FEC)

これらのサンプルのt_{Li}^{EC}を測定し、各濃度についてt_{Li}^{NMR}との比較を行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に[Li(G4)][TFSA]における各希釈系のt_{Li}^{NMR}とt_{Li}^{EC}をそれぞれ Li 塩濃度に対してプロットした。従来[Li(G4)][TFSA]の希釈前における二つの輸率の値は、著しく異なることが報告されていたが [7]、Li への配位性が高い PC のような溶媒で希釈した系は、希釈溶媒を添加するに従いt_{Li}^{EC}が上昇し、t_{Li}^{NMR}の値に近づいていくという挙動が確認された。その一方で、配位性のない HFE で希釈した系は希釈を行っても、t_{Li}^{NMR}とt_{Li}^{EC}にほとんど変動はは見られなかった。以上から、希釈溶媒の Li イオンへの配位性はt_{Li}^{EC}に密接に関係にしていることがわかった。当日は本結果に加え、希釈によるイオン輸送特性の変化を、実験的に求まるイオン間の運動相関の観点から議論し、その詳細を報告する。

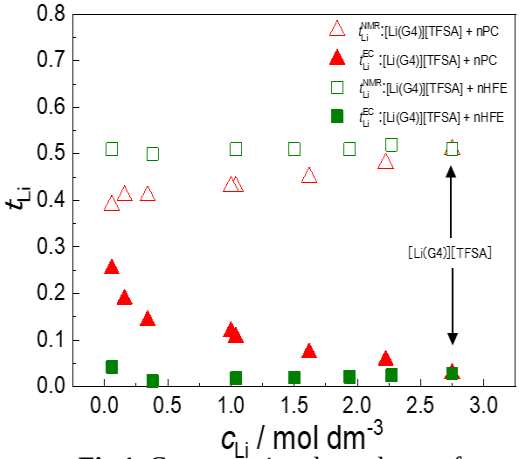


Fig.1. Concentration dependence of t_{Li} for [Li(G4)][TFSA] diluted with PC and HFE.

(1) K. M. Diederichsen, *et al*., *ACS Energy Lett*., **2017**, 2, 2563-2575.
(2) K. Ueno *et al., J. Phys. Chem. B.,* **2012**, 116, 36, 11323–11331.
(3) K. Dokko *et al., J. Phys. Chem. B.,* **2018**, 122, 10736–10745.
(4) F. Wohde *et al.,* 2016 J. *Electrochem. Soc.* **163** A714
(5) K. Shigenobu *et al., Phys. Chem. Chem. Phys*., **2020**, 22, 15214-15221.
(6) D. Dong, *et al., Phys. Chem. Chem. Phys*., **2018**, 20, 29174-29183.
(7) S. Pfeifer *et al., Phys. Chem. Chem. Phys*., **2021**,23, 628-640.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M13

高濃度 Li 塩/スルホラン電解液のイオンダイナミクスの解析

○宇賀田 洋介[1], 桑田 直明[2], 上野 和英[1,3], 渡邉 正義[3], 獨古 薫[1,3],
（横浜国大院理工[1], 物質・材料研究機構[2], 横浜国大 IAS[3]）

Ion dynamics in highly concentrated Li salt/sulfolane liquid electrolytes
Yosuke Ugata,[1] Naoaki Kuwata,[2] Kazuhide Ueno,[1,3] Masayoshi Watanabe,[3] and Kaoru Dokko[1,3]
(Graduate School of Engineering Science, Yokohama National Univ.,[1] National Institute for Materials Science,[2] Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.[3])

１．目的

リチウムイオン電池の電解液には、イオン伝導度が極大を示す 1 mol dm^{-3} 程度の Li 塩濃度の有機電解液が用いられている。しかし、Li 塩濃度が 3 mol dm^{-3} を超えるような高濃度電解液が、高い熱安定性や広い電位窓などの様々な優れた電解質性能を有することから注目されている[1]。高濃度電解液中では、ほとんどの溶媒分子が Li^+イオンに配位しており、アニオンも Li^+イオンと会合して接触イオン対やイオン凝集体を形成する。このような特異な液体構造は、電解液のイオン伝導機構にも大きな影響を及ぼす。当研究室では、スルホラン(SL)を溶媒に用いた Li 塩高濃度電解液中において、Li^+イオンが溶媒やアニオンよりも速く拡散する特異なイオン伝導機構が発現し、この伝導機構が電池の出力向上に有効であることを報告している[2-4]。本研究では、高濃度 Li 塩/スルホラン電解液のイオンダイナミクスを明らかにするために、磁場勾配 NMR と NMR 緩和時間測定を行った結果を中心に報告する。

２．実験

アルゴン雰囲気グローブボックス内で[$LiBF_4$]/[SL] = 1/10, 1/2（モル比）の溶液を調製した。調製した溶液中の各化学種(Li^+, BF_4^-, SL)の自己拡散係数を、磁場勾配NMR法を用いて測定した。

３．結果および考察

$LiBF_4$/SL溶液中のSL, Li^+, BF_4^-の自己拡散係数のアレニウスプロットを**Figure 1**に示す。Li塩濃度が1 mol dm^{-3}の[$LiBF_4$]/[SL] = 1/10溶液中では、いずれの温度においてもLi^+の自己拡散係数が各化学種の中で最も小さく、これは溶液中でLi^+イオンが流体力学半径の大きな溶媒和イオンとして拡散するためである。一方、4 mol dm^{-3}を超えるLi塩濃度の[$LiBF_4$]/[SL] = 1/2溶液は[$LiBF_4$]/[SL] = 1/10と比較して粘度が高いために各化学種の自己拡散係数は1桁低いが、Li^+の自己拡散係数はSLやBF_4^-よりも相対的に大きい。また、[$LiBF_4$]/[SL] = 1/10と異なり、[$LiBF_4$]/[SL] = 1/2溶液中ではLi^+の拡散の活性化エネルギーがSLやBF_4^-と比較して小さい。これらの結果は、SL系高濃度電解液中においては溶媒和Li^+イオンのまま輸送されるvehicle型のイオン伝導機構よりも、Li^+イオンが配位子(SLとBF_4^-)を次々と交換することで伝導していくホッピング伝導機構が支配的に起き、この特異なイオン伝導機構はとくに低温側で顕著に発現することを示唆している。配位子の並進運動が遅い高濃度電解液中では、Li^+イオンの配位子交換は配位子の回転運動に伴って起こることが予想される。当日はNMR緩和時間測定によって配位子の回転運動について検討した結果についても報告する。

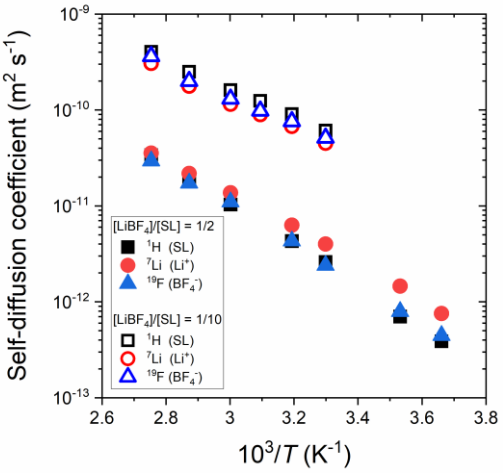


Figure 1. Arrhenius plots of self-diffusion coefficients of SL, Li^+, and BF_4^- in $LiBF_4$/SL electrolytes.

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. A. Nakanishi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 14229–14238 (2019).
4. Y. Ugata *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **125**, 6600–6608 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学基礎5（一般講演5）

座長:上野 和英(横浜国立大学)

2021年9月8日(水) 14:30 〜 15:00 M会場(一般学術講演) (E306)

Zoomはこちら

[1M14] 液中ケルビンプローブ法によるイオン液体の分極挙動の観察

○鈴木 斗[1]、新藤 駿太[1]、内山 裕章[1]、田中 有弥[1]、石井 久夫[1] （1. 国立大学法人千葉大学）

14:30 〜 14:45

[1M15] Li/Mg塩共存系高濃度水系電解液中の黒鉛のアノード反応

○片倉 誠士[1]、落合 裕生[1]、福塚 友和[1] （1. 名古屋大学）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1M14

液中ケルビンプローブ法によるイオン液体の分極挙動の観察

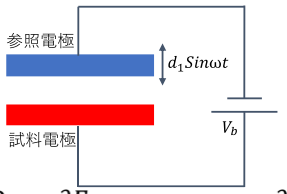
○鈴木斗 新藤駿太 内山裕章，田中有弥，石井久夫（千葉大学）

Observation of Polarization Behavior of an Ionic Liquid by Using Kelvin Probe Method in Liquid

Masato Suzuki, Shunta Shindo, Hiroaki Uchiyama, Yuya Tanaka, and Hisao Ishii (Chiba Univ.)

１．目的

イオン液体（IL）はイオンのみで構成されることから高い分極能を有し，電気二重層キャパシタや有機半導体トランジスタのゲート絶縁層をはじめ，様々なエレクトロニクスへの応用が研究されている．実際の素子では IL 層に電圧が印加されているが，その際の界面電気二重層（EDL）の詳細，バルク領域における分極や電位プロファイルといった基礎的な電子構造の解明が課題として残されている．



$$I = \frac{\partial D}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} = \varepsilon (V_{CPD} - V_b) \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{d(t)}$$

図 1　KP 法原理

我々の研究グループは有機固体・界面の電子構造をこれまで研究してきたが，最近，固体の表面電位や仕事関数を測定する手法であるケルビンプローブ法（KP 法）を液体系に適用することを試みている．KP 法は図 1 のように 2 枚の向かい合わせた電極板に一定の電圧を印加した状態で片方の電極を振動させることにより測定を行う．その際，電極間距離$d(t)$が変化することにより電極間の電界 E が変化するため，図 1 の式のように変位電流 I が生じる．ここでV_{CPD}並びにV_bは電極間の接触電位差とバイアス電圧である．この式より，液体の誘電率が既知であればバルク領域にかかる電位差（あるいは電界）を実験的に決定できるのではないかと考えられる．そこで本研究ではイオン液体中で KP 法を行い，電気容量測定の結果と比較することで， KP 法で IL の分極挙動や電位プロファイルを観測できるかを検討した．

２．実験

イオン液体として 1-buthyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide [C4mim][NTf_2] を試料として用いた．KP 測定は，自作の装置を用いて行った．空の電極セルに対して KP 測定と電気容量測定を行なったのち，電極間に試料液体を満たして，変位電流を測定した．

３．結果および考察

図 2 に，電極間に 1V の電位差をかけた時の KP（振動周波数 40Hz）で測った変位電流の経時変化を示した．電圧をかけた直後にピークを示したのち，ほぼ一定の値に収束した．この収束値は空の電極セルの時の値の約1×10^3倍となった．この値は，電気容量測定から求めた比誘電率（約1×10^7）と比べて，4 桁小さい値となった．

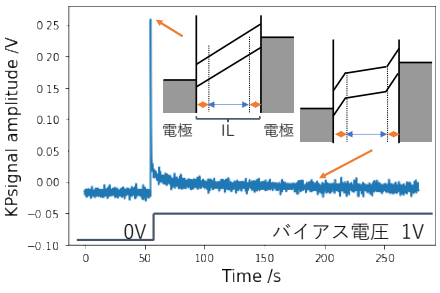


図 2 KP 振幅の時間変化の様子

これは，電圧印加時に EDL に電位降下が集中し，IL のバルク部分には 10000 分の 1 程度の電位差しかかかっていないことを示していると解釈することができる．このことは，KP 測定が IL の分極挙動の解析に有用なツールとなりうることを示している．

結果の詳細は，バイアス電圧依存性を含めて当日報告する予定である．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M15

Li／Mg 塩共存系高濃度水系電解液中の黒鉛のアノード反応

○片倉誠士，落合裕生，福塚友和（名大院工）

Anode reaction of graphite in concentrated aqueous solutions containing Li and Mg salts

Seiji Katakura, Hiroki Ochiai, and Tomokazu Fukutsuka (Nagoya Univ.)

１．目的

水系二次電池は安全性の高さから大型蓄電システムへの適用が期待される。しかし、熱力学的には水系電解液の電位窓が狭いため、高い起電力を有する電池系を構築することが難しい。水系電解液の電位窓を拡大するための手段として lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide（LiTFSA）の高濃度電解液を用いることが有効であるが報告されている[1]。この高濃度電解液に多量に溶解しているイオンを利用する電池系として、負極ではアニオンの、正極ではカチオンの電極活物質への挿入脱離反応を利用するデュアルイオンバッテリー[2]があり、高濃度水系電解液の電池への応用の一つとして考えられる。

デュアルイオンバッテリーに Li 塩の高濃度水系電解液を適用すると、リチウムイオン濃度が高いことで負極の電位上昇が起こることが想定され、高い起電力を発揮させるためには不利である。そこで、無関係イオンとしてマグネシウムイオンを加えることが、リチウムイオン濃度を抑えながら高濃度電解液としての広い電位窓を利用するために有効であると考えた。本研究では高濃度水系電解液中の正極におけるアノード反応に焦点を当て、黒鉛への TFSA アニオンの挿入反応について、Li 塩／Mg 塩共存系での検討を行った。

２．実験

電解液として LiTFSA と $Mg(TFSA)_2$ を所定の質量モル濃度、モル比（TFSA の濃度 c mol kg^{-1}、リチウムイオンとマグネシウムイオンのモル比を用いて“c m Li:Mg”と略記する）で純水に溶解させて電解液を調製した。各モル比の飽和電解液の電気伝導度および電位窓を測定した。また、作用極に高配向性熱分解黒鉛（HOPG）、参照極に銀／塩化銀電極、対極に白金線を用いた三極式セルを用いてサイクリックボルタンメトリーにより HOPG の酸化還元挙動を調べた。さらに、アノード反応後の HOPG の状態を調べるため、1.6 V で 12 時間保持し、X 線回折測定（XRD）およびラマン分光測定を行った。

３．結果および考察

飽和濃度は $Mg(TFSA)_2$ の割合が高くなるにつれて Li : Mg = 0.8 : 0.2 付近を境に急激に低下した。酸化側の電位窓は $Mg(TFSA)_2$ 飽和水溶液は LiTFSA 飽和水溶液より 200～400 mV 程度狭まり、Li/Mg 塩共存系では Li 塩濃度が高いものは LiTFSA 飽和水溶液に、Mg 塩濃度が高いものは $Mg(TFSA)_2$ 飽和水溶液に近い電位窓を示した。電気伝導度は Mg 塩濃度が高いもので 28 mS cm^{-1} 程度と、Li 塩濃度が高いものの 3 倍程度であった一方、すべての電解液で活性化エネルギーは 20 kJ mol^{-1} 程度であった。

HOPG のサイクリックボルタンメトリーでは 1.5 V 付近で HOPG のアノード反応と考えられる酸化ピークがみられた。この酸化ピークは Mg 塩濃度が高いもの、すなわち TFSA 濃度が低いもので卑な電位にシフトした。アノード反応のネルンスト式より、TFSA 濃度の低下の寄与を上回った TFSA の活量係数の増大が示唆される。

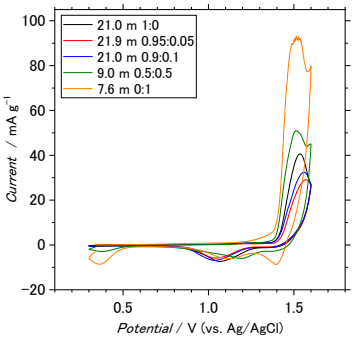


Fig. 1. Cyclic voltammogram of HOPGs.

定電位保持後の HOPG の XRD では、Li 塩濃度が高いものは未使用の HOPG と比較してごく僅かな変化しか見られなかった。一方で Mg 塩濃度が高いものでは、新たな明瞭ピークが出現し、TFSA が HOPG の一部分に挿入されたことを示していた。ラマン分光測定は、未使用の HOPG で G バンドがみられ、すべての電解液でこのピークがシフトした 2 つのピークがみられた。シフト量の小さいピークは挿入量が少ない部分、シフト量の大きいピークはステージ 1 または 2 程度の挿入量が多い部分を反映していると考えられる。XRD とラマン分光の測定深さの違いから、いずれの電解液であっても表面では HOPG への挿入は起こっているものの、バルクへの挿入量は少ないと考えられる。

(1) L. Suo, *et al.*, *Science* **350**, 938 (2015).
(2) T. Placke, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **159**, A1755 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学基礎6（一般講演6）

座長:三浦 誠(北海道職業能力開発大学校)

2021年9月8日(水) 15:15 〜 16:15 M会場(一般学術講演) (E306)

Zoomはこちら

[1M16] 側鎖にエーテル結合を有するホスホニウムイオン液体の合成および物性評価

○山﨑 脩平[1]、沼田 杏奈[1]、舟浴 佑典[1]、山田 裕久[2]、綱島 克彦[1] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校）

15:15 〜 15:30

[1M17] 塩基性アミド系イオン液体中におけるコバルト電析に対する磁場の影響

○片山 靖[1]、葉 馨雯[1]、芹澤 信幸[1] （1. 慶應義塾大学）

15:30 〜 15:45

[1M18] オリゴエーテル鎖を有するホウ酸アニオン系イオン液体の開発と電気化学特性

○田端 憂也[1]、渡辺 日香里[1]、韓 智海[2]、四反田 功[1]、梅林 泰宏[2]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学大学院、2. 新潟大学大学院）

15:45 〜 16:00

[1M19] 2点周波数法による PEM水電解セルのインピーダンス測定

○室岡 拓希[1]、渡辺 日香里[1]、星 芳直[3]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、片山 昇[1]、佐藤 洸基[2] （1. 東京理科大学大学院、2. 東京ガス株式会社、3. 名古屋工業大学）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1M16

側鎖にエーテル結合を有するホスホニウムイオン液体の合成および物性評価

○山﨑脩平[1]，沼田杏奈[1]，舟浴佑典[1]，山田裕久[2]，綱島克彦[1]
（和歌山工業高等専門学校[1]，奈良工業高等専門学校[2]）

Synthesis and characterization of ionic liquids based on ether-based quaternary phosphonium cations

Shuhei Yamasaki[1], Anna Numata[1], Yusuke Funasako[1], Hirohisa Yamada[2], and Katsuhiko Tsunashima[1]
(National Institute of Technology, Wakayama College[1], National Institute of Technology, Nara College[2])

1. 目的

イオン液体の側鎖にエーテル結合を導入することで，融点やガラス転移温度が低下したり，流動性やイオン伝導性が向上したりするなど，電解質として求められる性能が向上する例が確認されている[1]．我々もこれまで側鎖にエーテル結合を 1 つ有するホスホニウムカチオンからなるイオン液体を報告しており，特に P222(2O1)-FSA およびそのエーテル酸素がメチレンに置き換わった P2224-FSA の比較にて，エーテル結合の導入による融点の低下，粘性の低下，イオン伝導性の向上を確認している[2]．本発表ではエーテル結合を 2 つ導入したホスホニウムカチオンである $P222(2O2O1)^+$からなるイオン液体を合成および特性解析し，$P2227^+$からなるイオン液体と比較することで複数のエーテル結合の導入による効果について報告する．

Fig. 1 Structural formulae of $P222(2O2O1)^+$ (left) and $P2227^+$ (right).

2. 実験

P222(2O2O1)-Br および P2227-Br はそれぞれ triethylphosphine と側鎖のハロゲン化物（1-bromo-2-(2-methoxyethoxy)ethane または 1-bromoheptane）を用いたトルエン中での四級化反応により得た．P222(2O2O1)-TFSA，P2227-TFSA，P222(2O2O1)-FSA，P2227-TFSA はそれぞれ P222(2O2O1)-Br または P2227-Br と LiTFSA または NaFSA を用いた水とクロロホルムの 2 相系での複分解反応により得た．各種測定前にはイオン液体を真空下で加熱乾燥した．特性解析として，融点，熱分解温度（10%減少温度），密度，粘度，伝導率，LSV による電位窓を測定した．

3. 結果および考察

P222(2O2O1)-TFSA，P2227-TFSA，P222(2O2O1)-FSA，P2227-TFSA の伝導率の温度依存性を Fig. 2 に示す．エーテル結合を導入したカチオンからなるイオン液体はエーテル酸素がメチレンに置き換わっているカチオンからなるものより伝導性が向上した．この伝導性の向上は著しく，$P222(2O2O1)^+$からなるイオン液体はどちらも$P2227^+$からなるものより高い伝導率を示した．これはアニオンの変化よりもカチオンの変化（エーテル結合の導入）の方が物性に与える影響が大きいことを意味する．エーテル結合の導入は水素結合能や双極子モーメント間の相互作用を増大させる恐れがあるが，今回の系ではエーテル結合の運動性が優位であったと考えられる．

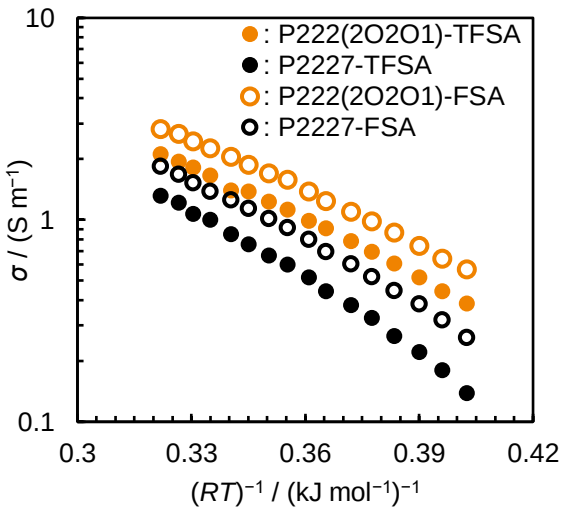


Fig. 2 Arrhenius plots of the conductivities for ether-based and alkyl phosphonium ionic liquids.

(1) S. Tang, G. A. Baker, and H. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 4030 (2012).
(2) K. Tsunashima, A. Kawabata, M. Matsumiya, S. Kodama, R. Enomoto. M. Sugiya, and Y. Kunugi, *Electrochem. Commun.*, **13**, 178 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G17

塩基性アミド系イオン液体中におけるコバルト電析に対する磁場の影響

○片山 靖[1]，葉 馨雯[1]，芹澤 信幸[1]（慶大[1]）

Effects of a Magnetic Field on Electrodeposition of Cobalt in a Basic Amide-type Ionic Liquid

Yasushi Katayama,[1] Hsing-Wen Yeh,[1] and Nobuyuki Serizawa[1] (Keio Univ.,[1])

１．目的

コバルト（Co）は強磁性体であり，磁性材料の成分として工業的に広く用いられている．Co は水溶液中でも電析可能であるが，析出電位が低いため水素発生を伴う場合が多い．これまでに，非プロトン性イオン液体の一つである 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluromethylsulfonly)amide（BMPTFSA）に $Co(TFSA)_2$ を溶解した系で Co を電析できることを報告しているが[1,2]，$CoCl_2$ のように入手が容易な塩が利用できることが望ましい．一方，BMPTFSA 中において磁場を印加することで Co および $CoSm_7$ のナノワイヤーが析出することを見出している[3,4]．本研究では，BMPCl を添加した塩基性 BMPTFSA に $CoCl_2$ を溶解した系における Co(II)の電気化学的挙動と，磁場を印加した状態での電析挙動について検討した．

２．実験

合成した BMPCl と LiTFSA の複分解によって BMPTFSA を得た．BMPCl および $CoCl_2$ を溶解した BMPTFSA を電解液として，作用極にグラッシーカーボン（GC），対極に Pt，参照極に 0.1 M $AgCF_3SO_3$ を溶解した BMPTFSA に浸漬した Ag を用いて電気化学測定を行った．析出物のキャラクタリゼーションには，走査型電子顕微鏡（SEM），エネルギー分散型 X 線分析装置（EDX）および透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた．磁場は表面磁束密度が 478 mT の円柱型 NdFeB 磁石を電極背面に固定することによって印加した．

３．結果および考察

$CoCl_2$ は BMPTFSA には溶解しないが，BMPCl を加えることで$[CoCl_4]^{2-}$として溶解した．Fig. 1 に 30 mM $CoCl_2$ を含む 0.5 M BMPCl/BMPTFSA 中における GC 電極のサイクリックボルタモグラムを示す．–3.1 V 付近に還元電流ピークが観測され，–2.6 V における定電位陰極還元によって膜状の Co の析出が確認されたことから，この還元電流ピークは$[CoCl_4]^{2-}$から Co への還元反応に帰属できた．一方，板状の GC 電極の裏面に NdFeB 磁石を設置して，–2.6 V で定電位陰極還元を行ったところ，Fig. 2 に示すような直径約 400 nm のナノワイヤー状の析出物が得られた．析出物を EDX および TEM を用いて解析したところ Co 金属であることが確認され，磁場存在下では Co ナノワイヤーが析出することがわかった．

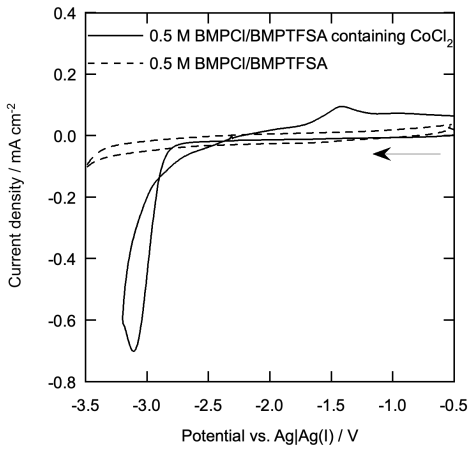


Fig. 1 Cyclic voltammograms of a GC electrode in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA with and without 30 mM $CoCl_2$ at 25 °C. Scan rate: 50 mV s^{-1}.

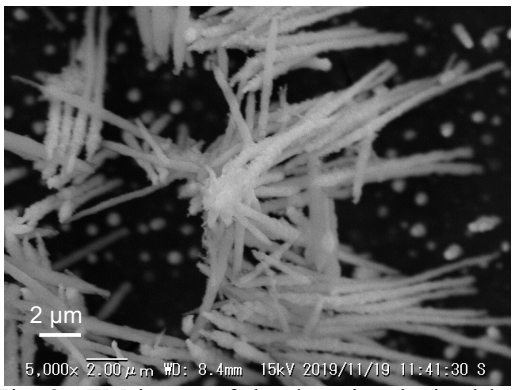


Fig. 2 SEM image of the deposits obtained by potentiostatic cathodic reduction at –2.6 V on a GC electrode in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA containing 30 mM $CoCl_2$ with a NdFeB magnet (478 mT). Temperature: 25 °C. Electric charge: 0.5 C cm^{-2}.

参考文献

(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) M. Manjum, N. Serizawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 042504 (2021).
(4) M. Manjum, N. Serizawa, A. Ispas, A. Bund, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 042505 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M18

オリゴエーテル鎖を有するホウ酸アニオン系イオン液体の開発と電気化学特性

○田端　憂也[1]，渡辺　日香里[1]，韓　智海[2]，四反田 功[1]，梅林　泰宏[2]，板垣 昌幸[1]，
（東理大[1]，新潟大[2]）

Preparation and electrochemical properties of borate based ionic liquids having oligo-ether glymes

Yuya Tabata,[1] Hikari Watanabe,[1] Jihae Han,[2] Isao Shitanda,[1] Yasuhiro Umebayashi[2] and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science,[1] Niigata University[2])

1. 目的

リチウム–グライム系溶媒和イオン液体 (SIL) は，オリゴエーテルであるグライム (G*n* : CH_3O-$(CH_2CH_2O)_n$-CH_3) が Li^+に溶媒和した錯イオンとその対イオンのみからなり，リチウムイオン二次電池電解液として期待されている．リチウム–グライム系 SIL は電極近傍で Li^+がグライム同士の溶媒交換により輸送されるホッピング伝導が提案されている[1]．また，グライム過剰 SIL では Li^+が錯イオンのまま電極に共挿入され，これは電解液中の遊離グライム活量に依存する[2]．そこで本研究ではホッピング伝導を維持しつつ，遊離グライムの影響が少ない SIL を開発することを目的として，グライム鎖を有する陰イオンと Li^+からなる新しいイオン液体を開発したので報告する．

2. 実験

先行研究[3]に基づき，4 つのグライム鎖を有するリチウムホウ酸塩 $LiB(G3)_4$ と $LiB(G4)_4$ を合成した．純度は NMR 測定，IR 測定および元素分析によって評価した．示差走査熱量 (DSC) 測定は DSC Sirius 3500（NETZSCH 社製）を用いて，N_2 雰囲気下で走査速度 5 ^{o}C / min で行った．イオン導電率および粘性率はそれぞれ導電率計 (TOA DKK CM-25R) およびレオメータ (Anton Paar MCR 102) を用いて測定した．リニアスイープボルタンメトリー (LSV) は測定装置 SP-150 (東洋テクニカ)を用いて走査速度 1.0 mV/s でおこなった．作用極に白金極，対極と参照極には Li 箔（本城金属（株））を用いた．

3. 結果と考察

IR 測定では原料では見られない B-O 伸縮振動のピークが観測された．DSC 測定では昇温過程で凝固点ピークと融解ピークが見られた．これはイオン液体によく見られる現象である[4]．$LiB(G3)_4$ および $LiB(G4)_4$ のイオン導電率はそれぞれ 0.2 mS/cm と 0.37 mS/cm であり，これまで報告された類似のリチウムホウ酸塩[3)5)]と比較して 10~10^5 倍のイオン導電率を示した。加えて，$LiB(G3)_4$ および $LiB(G4)_4$ の Li^+輸率はそれぞれ 0.51, 0.54 であった．これは，Li^+が側鎖であるグライム間を迅速に輸送されるため，比較的高いイオン導電率と輸率を実現していると考えられる．図 1 に LSV の測定結果を示す．$LiB(G3)_4$ および $LiB(G4)_4$ いずれも 4.7 V 付近からアノード電流が観測され，高い酸化安定性を示した．

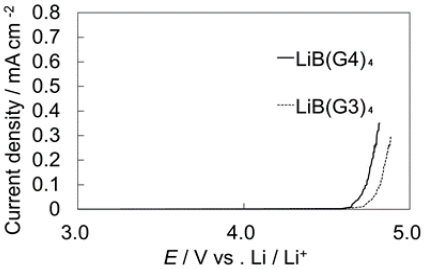


Figure 1. Linear sweep voltammograms for $LiB(G3)_4$ and $LiB(G4)_4$.

1) K. Yoshida et al., *J. Am. Chem.Soc.,***133**,13121-13129, (2011). 2) H. Moon *et al*., *J Phys Chem* **118**, 20246-20256, (2014). 3) H. Shobukawa *et al.*, *Electrochimica Acta* **50**, 1-5, (2004). 4) O.Yamamuro *et al*., *J. Chem. Phys*., **135** , 054508, (2011). 5) Chem. Commun 2011, *47*, 6311−6313 .

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M19

２点周波数法による PEM 水電解セルのインピーダンス測定

○室岡拓希 [1]，渡辺日香里 [1]，星芳直 [3]，四反田功 [1]，板垣昌幸 [1]，片山昇 [1]，佐藤洸基 [2]
（東京理科大 [1]，東京ガス [2]，名古屋工業大 [3]）

Development of Short Time Impedance Measurement Method for PEM Electrolysis Cell
Takuki Murooka,[1] Hikari Watanabe,[1]Yoshinao Hoshi,[3] Isao Shitanda,[1] Masayuki Itagaki,[1]
Noboru Katayama,[1] and Koki Sato[2]
(Tokyo University of Science,[1] Tokyo Gas,[2] Nagoya Institute of Technology[3])

１．目的

固体高分子形(PEM)水電解セルの評価法として，非破壊で内部状態を評価できる電気化学インピーダンス法が期待されている．しかしながら，電気分解中に電流が大きくなるにつれて，アノードでの酸素発生量が多くなり電極/電解液界面の状態が不安定になるため，不変性を満たしたインピーダンス測定が困難な場合がある．そのため，迅速なインピーダンス測定が必要となっている．そこで,本研究では，2 点周波数法によるインピーダンス測定によって短時間で電解質膜抵抗 R_M と電荷移動抵抗 R_{ct} を決定する方法を確立することを目的とした．

２．実験

評価セルには，電極面積 25 cm^2 の JARI（日本自動車研究所協会）標準セルを使用した．測定では定電流電源 (Kikusui PWR1600H)を用い，0.2 A/cm^2 から 2.4 A/cm^2 の範囲で電流密度を変化させて，EIS 測定をおこなった．得られたインピーダンススペクトルに対して等価回路によるカーブフィッティングをおこない，R_{ct} を見積もった．また，2 点周波数法によるインピーダンス測定 [1,2]から算出した R_{ct} と比較した．

３．結果および考察

Fig. 1 に水供給量 10 cc/min，電流密度 1.4 A/cm^2 におけるインピーダンススペクトルを示す．高周波数領域では配線に起因する誘導性挙動，中間周波数領域ではアノードに起因する容量性半円が確認された．電流密度が大きい条件では，低周波数側で波形の乱れが大きく測定が困難であることを確認した．波形が乱れた原因は，測定時間が長いとアノードでの酸素発生量が多くなるため不変性が満たせていないことである．本測定では測定時間が約 80 秒かかっていたため，より短時間での測定が必要であると考えられる．そこで，春山ら [1,2]が提案した2点周波数法により短時間で R_{ct} を求めることとした．R_{ct} の算出に用いた式を式(1) [1,2]に示す．

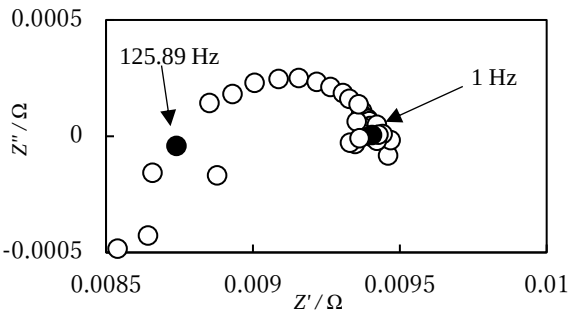


Fig. 1 Nyquist plots under the condition of 1.4 A/cm^2

$$R_{ct} = Re[Z] - R_M + \frac{Im[Z]^2}{Re[Z] - R_M} \quad (1)$$

式(1)において R_M は電解質膜抵抗であり，高周波数側のインピーダンスの実数成分とした．さらに，低周波数側のインピーダンスの実数部を$Re[Z]$，虚数部を$Im[Z]$とする．高周波数側の周波数を 1 kHz に固定し，低周波数側を 100 Hz から 10 mHz まで 1 桁ずつ変化させて測定をおこなった．2 点周波数法による測定結果から求めた R_{ct} をインピーダンススペクトルのフィッティングから求めた R_{ct} と比較した．フィッティングに用いた等価回路を Fig. 2 に示す．L は配線のインダクター，R_M は電解質膜抵抗，C_{dl} は電気二重層容量，R_{ct} は電荷移動抵抗である．その結果，1 kHz と 10 Hz の 2 点による測定により算出した R_{ct} は，フィッティング結果との相対誤差が-2.15%であった．また，この2点周波数法での測定時間が 5.33 秒であった．

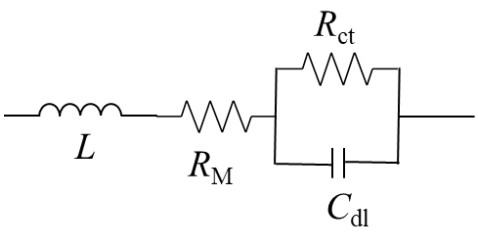


Fig. 2 Equivalent circuit for PEM electrolysis cell

このことから 2 点周波数法は，通常のインピーダンス測定に比べて大幅に測定時間を短縮して，正確に R_{ct} を見積もることが可能であるとわかった．

(1) S. Haruyama, T. Tsuru, ASTM STP 727, ASTM Philadelphia, p.167 (1981).
(2) T. Tsuru, S. Haruyama, 防食技術, **33**, p.579-582 (1984).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

【一般学術講演】

電気化学応用1（一般講演7）

座長:根岸 雄一(東京理科大学)

2021年9月9日(木) 09:15 〜 10:00 M会場(一般学術講演) (E306)

Zoomはこちら

[2M01] EQCMによる Hgの Ir上への析出挙動の観察

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

09:15 〜 09:30

[2M02] PEM型水電解触媒活性のハーフセル評価

○五百蔵 勉[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）

09:30 〜 09:45

[2M03] AEM型水電解における水量論比の重水素同位体分離への影響

○佐藤 遥[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、伊藤 博[2] （1. 北海道大学、2. 産業技術総合研究所）

09:45 〜 10:00

©公益社団法人 電気化学会

2M01

EQCM による Hg の Ir 上への析出挙動の観察

○永井 つかさ，城間 純，秋田 知樹，五百蔵 勉（産総研）

Electrochemical Behavior of Hg on Ir Using EQCM Technique
Tsukasa Nagai, Zyun Siroma, Tomoki Akita, and Tsutomu Ioroi (AIST)

１．目的

固体高分子（PEM）形水電解のアノードである IrOx 触媒の活性・耐久性を評価するために、触媒の電気化学的表面積（ECSA）の算出法の開発が必要である。これまでに、Ir[1] 及び IrOx[2] 上への水銀のアンダーポテンシャル析出（Hg-UPD）による ECSA 評価が報告されている。しかしながら、これらの再現には拡散種の存在や電位が報告によって異なるといった問題があり、Hg-UPD によって ECSA を評価することが困難であった。本研究では Ir 上への Hg-UPD の基礎的知見を得るために、Hg^{2+}含有溶液中での電気化学的挙動を電気化学水晶振動子マイクロバランス（EQCM）法を用いて観察した。

２．実験

白金をスパッタした水晶振動子（基本振動数 8.9 MHz、幾何面積 0.196 cm^2）の片面に Ir を蒸着し、リードで挟むことで電極とした。対極には白金線、参照極には RHE を用いた。0.05 M H_2SO_4 溶液を電解液として用い、これに濃度が 1 mM となるように $Hg(NO_3)_2$ を加えた。電解液には Ar を導入し、測定は室温で行った。Ir を蒸着した水晶振動子の質量変化（Δm）は、共振周波数変化（ΔF）から Sauerbrey の式（1）によって算出した。

$\Delta F = -(2F_0^2 / A(\mu\rho)^{1/2})\,\Delta m$　（F_0:基本振動数、A:電極面積、ρ:水晶の密度、μ:水晶のせん断応力）（1）

３．結果および考察

Ir を蒸着した QCM 素子（Ir-QCM）の 0.05 M H_2SO_4 中における CV 測定の結果、Ir-QCM は Ir 金属と同様のピークを示しており、Pt 上に Ir が被覆されていることを確認した。また、水素吸着量から算出した電極面積は、0.799 cm^2（R.F. 4.1）であった。

図 1 (a) に 0.05 M H_2SO_4 に $Hg(NO_3)_2$ を溶解する前後での Ir-QCM の CV（5mV/sec）、(b) に $Hg(NO_3)_2$ を溶解した H_2SO_4 中での共振周波数と共振抵抗の変化を示す。Hg^{2+}含有溶液中で卑な方向に掃引すると 0.95 V 付近と 0.7 V 付近において電流値が増加し、それぞれに対応する共振周波数の減少（質量の増加）が確認された。また、貴な方向に掃引すると共振周波数は元の値に戻り、可逆的であることが分かった。

0.7 V 付近における急激な共振周波数の減少（B）では、共振抵抗の増大も確認された。これは液体である Hg 金属が析出し、電極近傍の液体の粘性や密度が変化したことによるものである。一方、金属析出の直前まで（0.95 V→0.7 V、A）で観察される質量増加は 76 ng であった。水素吸着量から算出した電極面積と Ir 上に UPD する Hg の被覆率の文献値[1]より Hg の析出量は最大で 138 ng と見積られる。QCM 素子上の Ir が多結晶であることを考慮すると、この質量増加は Ir 上への Hg-UPD に起因すると考えられる。以上の結果から 0.7 V より貴な電位において Hg-UPD が起こることを確認した。

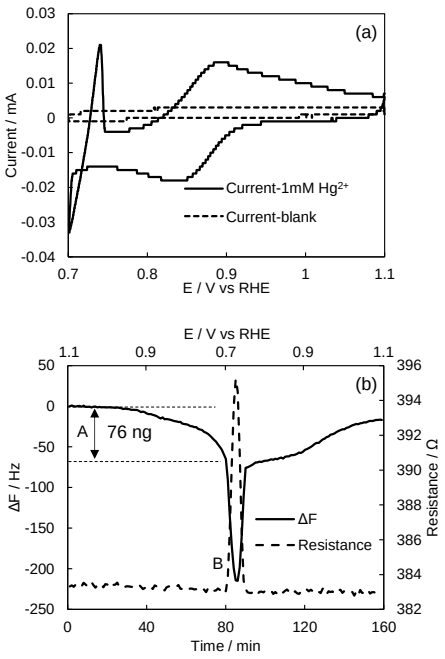


Figure 1 Typical results of EQCM measurement of Ir-QCM in 1 mM Hg^{2+} containing 0.05 M H_2SO_4. (a) Cyclic voltammograms (b) Frequency/resistance change.

(1) S.P. Kounaves, J. Buffle, *J. Electrochem. Soc.* 133, 2495 (1986).
(2) S.M. Alia, K.E. Hurst, S.S. Kocha, B.S. Pivovar, *J. Electrochem. Soc.* 163, F3051 (2016).

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（JPNP14021）の結果得られたものです。関係各位に感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M02

PEM 型水電解触媒活性のハーフセル評価

○五百蔵　勉，永井　つかさ，秋田　知樹，安田　和明（産総研）

Activity evaluation of the catalysts for PEM water electrolyzer by half cell method
Tsutomu Ioroi, Tsukasa Nagai, Tomoki Akita and Kazuaki Yasuda (AIST)

1．目的

PEM 水電解のアノードには酸素発生反応（OER）の活性及び耐久性の観点からイリジウム（Ir）系の触媒が用いられるが、Ir は白金族元素の中でも特に希少であることに加え近年価格が高騰しており、今後の PEM 水電解槽普及のボトルネックとなる可能性がある。Ir 使用量の低減等新規アノード触媒開発は重要な課題の 1 つであり、簡便な触媒活性評価法も求められている。本研究では、回転電極（RDE）によるハーフセル評価を簡易な活性評価法として活用するため、触媒種や担持量等、種々の測定パラメーターと OER 活性値（質量活性, MA）の関係を検討し、最適な評価条件を明らかにすることを目指した。

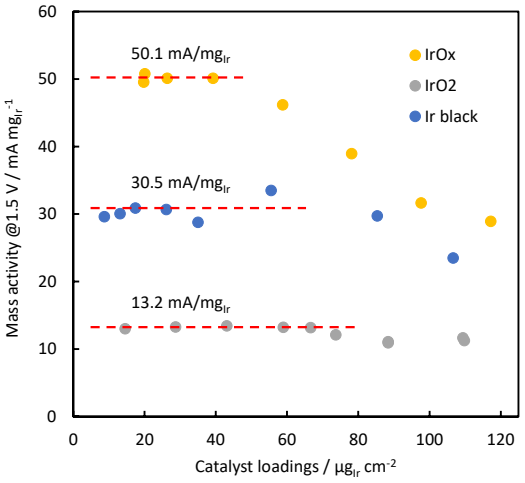


Fig. 1　Effect of catalyst loadings on mass activity@1.5 V, 25°C of iridium-based catalysts for OER.

2．実験

RDE 電極には金電極（直径 3～6 mm）を用いた。アイオノマー溶液（5%Nafion 溶液）を加えた水/EtOH 混合溶媒（3.8:1）に各種市販 Ir 触媒（IrOx, IrO_2, Ir black 等）を分散させ、Au 電極上の触媒担持量が 20～120 $\mu g_{Ir}/cm^2$ となるよう塗布し 50℃で乾燥させた。参照極は RHE、対極は白金電極とし、電解液には 0.1M $HClO_4$（25℃）を主として用いた。サイクリックボルタモグラム（CV）測定を 0.05-1.2 V vs RHE で繰り返し行い安定確認後、電極回転数 400～3,600 rpm、電位走査速度 1～10 mV/s にて 1.0 V～1.55 V までリニアスイープボルタモグラム（LSV）測定を行った。二重層容量電流及び溶液抵抗補正を行った LSV 測定データから、1.5 V における電流値を抽出し担持触媒量で除することにより MA@1.5 V を算出した。

3．結果および考察

ハーフセルでの MA 評価に影響しうる測定パラメーターとして、触媒/アイオノマー比率、電極回転数、電位走査速度、触媒担持量、MA 評価電位、電解液等について検討した。触媒インクの触媒/アイオノマー比率については、0.10 $\mu g_{Nafion}/mg_{Ir}$ 以上で MA が低下する傾向が見られたため、すべての検討で 0.10 $\mu g_{Nafion}/mg_{Ir}$ に固定した。RDE による OER 触媒評価では、発生する酸素ガスバブルが電極表面に蓄積すると物質拡散を阻害し、正しい MA 評価が困難になる。LSV の Tafel プロットにおいて、バブルの影響を受けていないと考えられる直線関係を示す電位範囲内の電位（今回は 1.5 V）を活性評価点と設定した。Fig. 1 に各種 Ir 系アノード触媒について、MA@1.5V（3600 rpm, 1 mV/s）と RDE の触媒塗布量の関係を示す。触媒塗布量が多いと見かけの活性が低下する傾向が見られたが低塗布量では一定値を示し、その平均を触媒の MA 値とした。Ir 系触媒でも組成や構造により活性は異なっており、IrOx や Ir black の活性が高い一方で、ルチル型の IrO_2 は比較的活性が低かった。ハーフセル評価により得られた MA 値の妥当性を確認するため、各 Ir 触媒をアノードとした MEA を作製し、25℃の条件でのセルの電流－電圧特性から MA 値を算出して RDE による結果と比較した。その結果、おおよそ同等の結果が得られることから、評価条件を適正化することによりハーフセルで Ir 系アノード触媒活性評価が可能であることがわかった。

4．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（JPNP14021）の結果得られたものです。関係各位に感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M03

AEM 型水電解における水量論比の重水素同位体分離への影響

○佐藤遥[1]，松島永佳[1]，上田幹人[1]，伊藤博[2]（北大[1]，産総研[2]）

Study of Stoichiometric Water Number on Deuterium Isotope Separation with Anion Exchange Membranes Water Electrolysis

Haruka Sato[1], Hisayoshi Matsushima[1], Mikito Ueda[1] and Hiroshi Ito[2] (Hokkaido Univ.[1], AIST.[2])

１．目的

脱炭素社会の一つの解決策として，水素エネルギーが注目されている．水素製造には水電解が有望視されており，特に固体高分子膜を電解質とした水電解が開発されている．陽イオン交換膜を用いた PEM 型水電解は，水素製造装置として市場に普及しているが，非白金系触媒の利用が可能となる陰イオン交換膜を用いた AEM 型水電解は，次世代型として研究されている．水電解は水素製造のほかに，水素同位体分離としてのユニークな応用がある．重水素 (D) やトリチウムを燃料として使う核融合実験炉 ITER は，2035 年頃の運用が計画されており，水素同位体分離・濃縮技術のヘニーズが高まりつつある．

我々は，PEM 型と AEM 型の二種類の水電解を使い D 分離を研究している．PEM 型では，給水量と電流密度の比 (水量論比：λ) によって分離効果が明確に変化すること[1]，また AEM 型の方が PEM 型に比べて高い分離能を示し，アノードに給水した場合，分離効果は λ に依存しないことがわかった[2]．これは，AEM と PEM とで膜内の水の電気浸透流と拡散流が異なることに起因すると推測した．そこで本研究では，AEM 型を用いてカソードに給水し，電気浸透流と拡散流が同じ場合の分離効果を種々の λ にて調査した．

２．実験

電解液は 0.1 M KOH とし，重水を用いて D 濃度を 10 at%に調整した．電解液はカソード側のみに供給し，ポンプを用いて一定流量に固定した．電解質として既製の AEM (トクヤマ A 201) を用いた．アノード触媒には Pt，カソード触媒には $CuCoO_x$ を用いた．実験は大気圧かつ室温で行い，直流電源装置を用いて定電流で電解を行った．

電解より発生した水素ガスは四重極質量分析計で分析し，各質量数 (m=2 (H_2)，3 (HD)，4 (D_2)) の存在比を調べた．アノードおよびカソードから排水された電解液は，ダイヤモンドプリズムを用いた全反射型赤外分光法 (ATR-FTIR)を用いて D 濃度を調べた．

３．結果および考察

カソードに電解液を供給すると，電気浸透流によりアノードからも電解液が排出された．Fig.1 には，アノード排中の D 含有量を示す．縦軸 α_l は分離係数であり，供給水に対する排水中の D 原子濃度の比である．本実験では，電流値を固定し電解液の供給量を変化させた場合 （図中：赤丸），および供給量を固定し電流値を変化させた場合 （図中：青丸）にて，量論比 λ を調整した．なお比較のため，以前行ったアノード供給水（塗りつぶしプロット）の場合も示す．両条件とも，給水方向による α_l の値には大きな差が見られず，λ が小さくなるほど排水中に含まれる D が濃縮することがわかった．

本発表では，カソードから発生する水素ガス中の D 濃度と λ との関係を検討し，AEM 型水電解における同位体分離効果を，膜中の水分分布やその物質輸送の観点から論じる予定である．

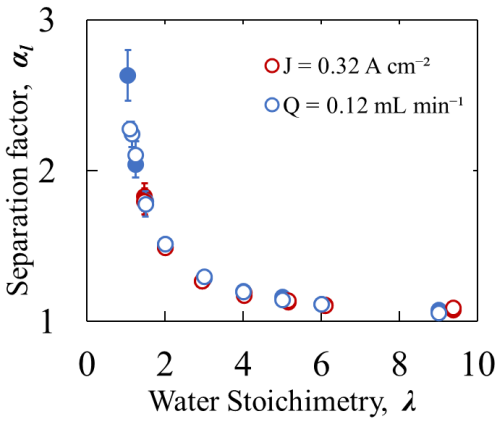


Fig. 1. Dependence of separation factor, α_l, on stoichiometric water number, λ, at fixed feed rate of 0.12 mL min^{-1} (blue plots) or at fixed current of 0.32 A cm^{-2} (red ones).

参考文献

(1) K. Harada et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **45** (2020) 31389.
(2) H. Sato et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学応用2（一般講演8）

座長:松島 永佳(北海道大学)

2021年9月9日(木) 10:00 〜 10:30 M会場(一般学術講演) (E306)

Zoomはこちら

[2M04] サイズ制御された白金クラスターの簡便な合成と電気化学測定による酸素還元活性の解明

○三富 優介[1]、川脇 徳久[1]、吉川 聡一[2]、山添 誠司[2]、根岸 雄一[1] （1. 東京理科大学、2. 東京都立大学）

10:00 〜 10:15

[2M05] Ni多核錯体の原子精度での合成と電気化学測定による酸素生成反応触媒活性の評価

○船木 壮太[1]、岩松 侑輝[1]、岡田 知篤[1]、川脇 徳久[1]、吉川 聡一[2]、山添 誠司[2]、根岸 雄一[1] （1. 東京理科大学、2. 東京都立大学）

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2M04

サイズ制御された白金クラスターの簡便な合成と電気化学測定による酸素還元活性の解明

○三富優介[1]，川脇徳久[1]，吉川聡一[2]，山添誠司[2]，根岸雄一[1]（東理大院理[1]，都立大院理[2]）

Facile synthesis of size-controlled platinum clusters and their oxygen reduction activity by electrochemical measurements

Yusuke Mitomi,[1] Tokuhisa Kawawaki,[1] Soichi Kikkawa,[2] Seiji Yamazoe,[2] and Yuichi Negishi[1]
(Tokyo Univ. of Sci.[1], Tokyo Metropolitan Univ.[2])

１．目的

クリーンな発電システムとして期待される燃料電池において、カソードの酸素還元反応（ORR）はその律速段階となっており、多量の白金触媒が使用されている。しかし、白金は高価な貴金属であり、その使用量を抑えることは重要な課題である。先行研究では、微細な白金クラスター触媒（粒径：約 1 nm）が、従来の白金ナノ粒子触媒（粒径：約 3–5 nm）に比べて、高い ORR 活性を示すことを報告している[1]。本研究では、特殊な試薬や装置を必要とせず、簡便かつ高収率で白金クラスター触媒を得ることを目的に、ポリオール合成によって、白金クラスターを合成する方法の確立に取り組んだ。また、得られた白金クラスターの ORR 触媒活性を電気化学測定によって評価し、実用的な白金クラスター触媒の創製に取り組んだ。

２．実験

既報のポリオール還元法に改良を加えて、フェニルエタンチオラートを配位子として用いた白金クラスターを合成した[2]。マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析（MALDI-MS）や示差重量分析/熱天秤−質量分析（TGA/TG-MS）等の評価から、得られた白金クラスターの構成原子数を見積もった。得られた白金クラスターをトルエン中でカーボンブラック（CB）と攪拌させることで、CB 上に吸着、焼成することで配位子の一部を除去し、白金クラスター担持触媒（Pt_n/CB）を得た。調製した Pt_n/CB を用いて電気化学測定を行い、ORR 触媒活性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に得られたフェニルエタンチオラート保護白金クラスターの MALDI-MS スペクトルを示す。各スペクトルにはそれぞれ m/z = 8000、11000 及び 14000 付近に分布幅の狭い一連のピークが現れ、反応時間の経過に伴い、高質量側にシフトした。MALDI-MS 及び TGA/TG-MS などの結果から、得られた白金クラスターの構成白金原子数は、それぞれ 35（$Pt_{\sim 35}$）、51（$Pt_{\sim 51}$）、66（$Pt_{\sim 66}$）と見積もられ、± 4 原子以内の狭い分布幅であることが明らかとなった。また、$Pt_{\sim 35}$、$Pt_{\sim 51}$、及び $Pt_{\sim 66}$ はいずれも比較的高い収率（$Pt_{\sim 66}$ については約 80%）にて得られた。このことは、大気下にて反応時間を変化させるだけの簡便な操作で白金クラスターをサイズ選択的に高収率合成できることを示している。Fig. 2 に白金クラスター担持触媒（$Pt_{\sim 35}$/CB, $Pt_{\sim 51}$/CB, $Pt_{\sim 66}$/CB）の焼成前後における ORR 質量活性を示す。いずれも焼成によって ORR 質量活性が増大していた。これは、焼成によって配位子が除去され、活性サイトとなる Pt 原子表面への酸素吸着能が向上したためだと考えられ、焼成後の白金クラスター担持触媒は、市販の白金ナノ粒子触媒（Pt_{NP}/CB）に比べて高活性を示すことが明らかになった。また、$Pt_{\sim 51}$/CB が最も活性が高かったことから、$Pt_{\sim 51}$ は酸素を吸着しやすい白金原子を多く含んだ電子構造を有していると考えられる[3]。

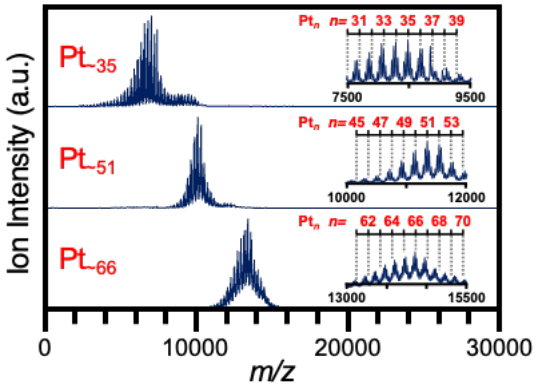


Fig. 1 MALDI-MS spectra of platinum clusters

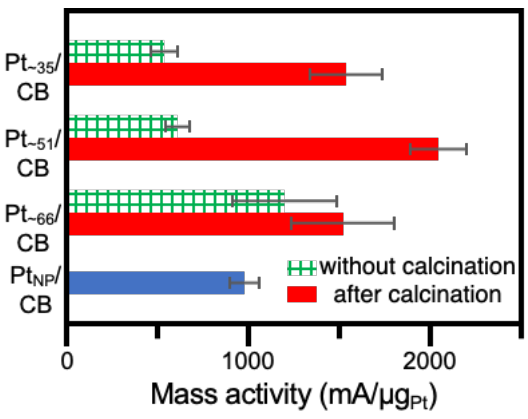


Fig. 2 ORR mass activity of Pt cluster catalysts (Pt_n/CB; n = ~35, ~51, ~66) and commercial catalysts (Pt_{NP}/CB)

(1) K. Yamamoto *et al.*, *Nat. Chem.*, **1**, 397 (2009).
(2) Y. Negishi *et al.*, *Nanoscale Adv.*, **2**, 669 (2020).
(3) **Y. Mitomi**, and Y. Negishi *et al.*, submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M05

Ni 多核錯体の原子精度での合成と電気化学測定による酸素生成反応触媒活性の評価

○船木壮太[1]，岩松侑輝[1]，岡田知篤[1]，川脇徳久[1]，吉川聡一[2]，山添誠司[2]，根岸雄一[1]，（東理大院理[1]，都立大院理[2]）

Synthesis of Polynuclear Nickel Complexes and Evaluation of Electrocatalytic activity for Oxygen Evolution Reaction
Sota Funaki,[1] Yuki Iwamatsu,[1] Tomoshige Okada,[1] Tokuhisa Kawawaki,[1] Soichi Kikkawa,[2] Seiji Yamazoe,[2]and Yuichi Negishi[1] (Tokyo Univ. of Sci.[1], Tokyo Metropolitan Univ.[2])

１．目的

電気化学的な水分解や二酸化炭素還元において、アノード反応である酸素生成反応（OER）を高効率・低コストで進行させることは、次世代エネルギー社会における課題である。これまで当研究室では、クラスターサイズ領域（<~2 nm）まで金を微細化すると OER 活性を示すことを明らかにしてきた[1]。そこで、より安価で高活性な OER 触媒の創製を目的として、ニッケル（Ni）に注目した。本研究では、極微細な Ni 多核錯体を原子精度で合成・単離し、その OER 活性を電気化学的に評価した。

２．実験

硝酸ニッケル(II)をプロパノールに溶解し、続いてフェニルエタンチオール（PET）、トリエチルアミンを加えて液相還元することで生成物を合成した。また、薄層クロマトグラフィーにより、3 種類の Ni 多核錯体へ単離した[2]。得られた各サイズの Ni 多核錯体を、それぞれカーボンブラック（CB）に吸着し、H_2O、2-propanol 及び Nafion®とともによく混合し、スラリーを作製した。このスラリーを塗布した作用電極と Pt 対極、及び Ag/AgCl 参照電極で三電極系を構成し、0.1 M 水酸化カリウム溶液中でのリニアスイープボルタンメトリー（LSV）から、OER 触媒活性を評価した。また、比較のため、一般的な触媒作製法である含浸法にて調製した Ni 酸化物ナノ粒子触媒（NiO-IM/CB）を用いた。

３．結果および考察

Fig. 1 に、単離した Ni 多核錯体のマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量（MALDI-MS）スペクトルを示す。得られた 3 種類の単離物から、それぞれ *m*/*z* = 1332, 1664, 1998 にピークが確認され、$Ni_4(PET)_8$、$Ni_5(PET)_{10}$、$Ni_6(PET)_{12}$ に帰属された。よって、本手法により、各構成原子数の Ni 多核錯体が純度よく得られたことが確認できた。また、透過電子顕微鏡（TEM）像から、CB 上の Ni 多核錯体が凝集することなく担持できていることが示唆された（Fig. 2 inset, size of $Ni_6(PET)_{12}$: 0.7 ± 0.1 nm）。続いて、Ni 多核錯体を担持した触媒（Ni_n/CB (*n* = 4, 5, 6)）の LSV カーブを Fig. 2 に示す。Ni_n/CB (*n* = 4, 5, 6)の OER に基づく電流密度（at 1.9 V vs. RHE）は、従来法の Ni 酸化物ナノ粒子（粒径: 1.6 ± 0.3 nm）触媒よりも高いことが明らかとなった。さらに、OER 質量活性は、NiO-IM/CB に比べて、最大 2.7 倍高い値を示した。これより、本手法により調製された微細な Ni 多核錯体は、従来法による Ni 酸化物ナノ粒子触媒よりも高い OER 活性を発現することが明らかになった。

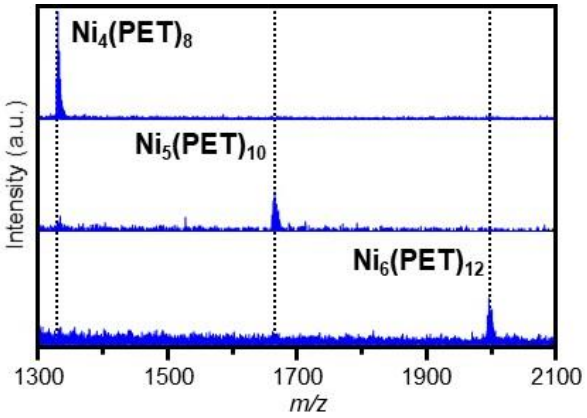


Fig. 1 MALDI-MS spectra of polynuclear Ni complexes

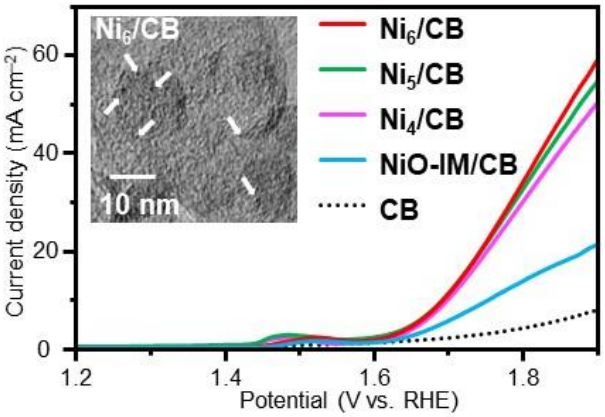


Fig. 2 LSV curves of each Ni catalysts in 0.1 M KOH aq. inset: TEM image of $Ni_6(PET)_{12}$

(1) Y. Negishi *et al*., *Nanoscale*, **12**, 12 (2020).
(2) Z. Wang *et al*., *Dalton Trans.*, **47**, 11097 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学応用3（一般講演9）

座長:三宅 浩史(大阪大学大学院)

2021年9月9日(木) 10:45 ～ 11:30 M会場(一般学術講演) (E306)

Zoomはこちら

[2M06] 膜-電極接合体を用いたトルエン電解水素化におけるカソード触媒担持量の影響

○杉田 雄也[1]、長澤 兼作[2]、黒田 義之[1,2]、光島 重徳[1,2] （1. 横浜国立大学大学院理工学府、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院）

10:45 ～ 11:00

[2M07] 多孔質移動層の圧縮が固体高分子形水電解の分極に及ぼす影響

○石田 泰基[1]、長澤 兼作[2]、佐野 陽祐[3]、黒田 義之[1,2]、光島 重徳[1,2] （1. 横浜国立大学大学院、2. 横浜国立大学　先端科学高等研究院、3. 三菱マテリアル株式会社　中央研究所）

11:00 ～ 11:15

[2M08] アルカリ電解質中での水電解用電極材料の充放電特性の評価と逆電流への影響の検討

○織田 和明[1]、黒田 義之[1]、光島 重徳[1] （1. 横浜国立大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2M06

膜-電極接合体を用いたトルエン電解水素化におけるカソード触媒担持量の影響

○杉田 雄也[1]，長澤 兼作[2]，黒田 義之[1,2]，光島 重徳[1,2]
（横浜国立大学大学院理工学府[1]，横浜国立大学先端科学高等研究院[2]）

Effect of cathode catalyst loading for electrochemical toluene hydrogenation using membrane-electrode assembly
Yuya Sugita,[1] Kensaku Nagasawa,[2] Yoshiyuki Kuroda,[1,2] and Shigenori Mitsushima [1,2] (Graduate School of Engineering Science, Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ. [2])

１．目的

近年、CO_2 排出を抑制するために、再生可能エネルギーの導入が期待されている。再生可能エネルギーを有効利用するために、水素を大規模に輸送、貯蔵するエネルギーキャリア技術を確立させることが重要である。本研究室では、水電解と同時に水素の輸送・貯蔵媒体である有機ハイドライドを水素化する固体高分子電解質膜電解合成技術の向上に取り組んできた [1]。本研究では、膜-電極接合体を用いたトルエン(TL)－メチルシクロヘキサン(MCH)系電解水素化における電流効率の向上を目的として、カソード触媒層の貴金属担持量が電解性能に及ぼす影響を調査した。

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。カソード触媒層には、PtRu/C（TEC61E54, TKK）触媒と 5%Nafion®分散液(DuPont)を用い、Ionomer/Carbon 比が 0.8 となるように触媒インクを作製した。この触媒インクをデカール法でイオン交換膜に転写し、触媒面積 33 mm ×35 mm の長方形となるように Catalyst Coated Membrane (CCM)を作製した。この時、転写に用いるマスクの厚さを変えることで触媒層の貴金属担持量を調整し、0.25, 0.43, 0.70, 0.98, 1.21, 1.57, 1.77, 2.04,及び 2.45 mg/cm^2 の 9 パターン作製した。これらの CCM をカーボンペーパー(39BC, SGL carbon ltd.) に 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 (MEA) とした。参照電極は可逆水素電極(RHE)を用い、運転条件はアノードに 1 M H_2SO_4 を 10 ml min^{-1}、カソードに TL 溶液を 20 ml min^{-1} で循環し、運転温度は 60℃、TL 溶液は濃度 10 %(対 MCH 比）で評価した。電気化学測定としてクロノアンペロメトリー(CA)、交流インピーダンス測定(EIS)及び電流効率測定を行った。

３．結果および考察

Figure. 1 に電流効率が 90%時の電流密度およびカソード電位と、カソード触媒層の貴金属担持量の関係を示す。担持量が多くなるにしたがって電流密度が増加し、1.57 mg/cm^2 で最大値をとり、その後減少した。また、カソード電位は担持量の増加に伴って低下し、1.57 mg/cm^2 で最低値をとった後増加した。1.57 mg/cm^2 は、低い電位でも大きな電流密度が得られた。電流効率が触媒上の電荷移動の速度論に支配されているのであればファラデー効率 90%の電位の担持量依存性は非常に小さいと考えられるが、1.57 mg/cm^2 では低電位まで水素発生を抑制できていることから、触媒層内の物質移動プロセスに強く依存していると考えられる。

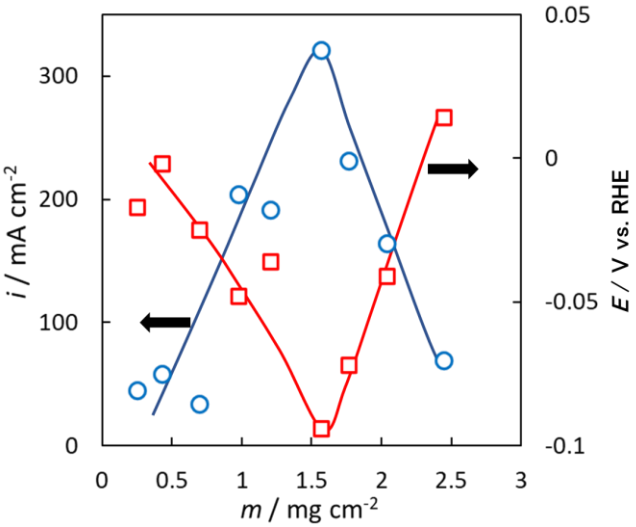


Fig. 1 Current density (Circle) and cathode potential (Squire) at 90% of current efficiency as a function of PtRu loading.

４．謝辞

本研究は、（国）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP14021）により援助を受けて実施した。酸素発生用 DSE®はデノラ・ペルメレック株式会社より供給頂いた。関係各位に感謝する。

(1) K. Nagasawa, K. Tanimoto, J. Koike, K. Ikegami, S. Mitsushima, *J. Power Sources*, 439, 227070 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M07

多孔質移動層の圧縮が固体高分子形水電解の分極に及ぼす影響

○石田泰基[1]，長澤兼作[2]，佐野陽祐[3]，黒田義之[1,2]，光島重徳[1,2]
（横浜国立大学大学院理工学府[1]，横浜国立大学 先端科学高等研究院[2]，三菱マテリアル 中央研究所[3]）

Effect of pressing porous transport layers on the polarization of PEM water electrolysis
Taiki Ishida,[1] Kensaku Nagasawa,[2] Yosuke Sano,[3] Yoshiyuki Kuroda,[1,2] and Shigenori Mitsushima[1,2]
(Graduate school of Engineering Science, Yokohama National Univ.,[1]
Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.,[2] Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corp.,[3])

１．目的

近年、CO_2 排出の抑制に向けて、再生可能エネルギーを貯蔵・輸送が可能な水素に変換する水素製造技術の 1 つとして固体高分子形水電解が注目されている。固体高分子形水電解は高電流密度運転が可能である一方、貴金属の使用等によるコストの課題がある。低コスト化のためには、貴金属使用量の削減や高電流密度化の部材開発が進められており、多孔質移動層(PTL)は重要な要素の一つである。PTL は水の触媒層への供給、発生した気体の排出、触媒層との電子のやり取りを担い、特に高電流密度で物質移動の影響を受ける[1]。本研究では、アノード PTL の物質移動を低減することを目的に、Pt メッキ Ti 多孔質体を PTL あるいは PTL 兼流路とし、気孔率や厚さなどの構造とアノード分極の関係を評価した。

２．実験

アノード触媒に IrO_x(TKK, ELC-0110, 1.0 mg_{Ir}/cm^2)、カソード触媒に Pt/C(TKK, TEC10E50E, 1.0 mg_{Pt}/cm^2)、電解質膜に Nafion®115(Du Pont)を使用した膜-電極接合体(MEA) 1 cm^2 の小型電解槽を、アノード流路なしで PTL が兼ねるものと平行流路があるものの 2 種類を用いた。アノード PTL には Pt めっき Ti 多孔質体(MMC) (A：気孔率 85 %, 厚さ 2.1 mm)及びこれを圧縮したもの(B：気孔率 60 %, 厚さ 0.76 mm)を、カソード PTL にはカーボンペーパー(39BC, SIGRACET®GDL)を用いた。参照極には 2 本の水素吸蔵 Pd 電極を用いて iR 補正した分極を測定した[2]。運転温度は 80 ℃とし、アノードとカソードにそれぞれ 10 ml/min と 2 ml/min で純水を供給した。

３．結果および考察

Figure 1 に各種アノード条件の iR フリーの分極曲線を示す。いずれも約 0.1 A cm^{-2} 以上でターフェルの関係より大きくなり、数 A cm^{-2} 以上の高電流密度では 0.1 V以上の大きな分極が見られた。iR 補正する過程の中で接触抵抗も取り除かれているため、この分極は主に物質移動が関与していると考えている。

Figure 2 に Fig.1 の分極曲線とターフェルの関係の差分をアノード PTL の物質移動の分極として示す。物質移動の分極は電流密度に比例したので、傾きが物質移動抵抗に相当する。今回の条件の範囲での物質移動抵抗の変化は 10%以下で小さかったことから、触媒層内の物質移動が主要因で今回の PTL の条件範囲ではあまり感度が大きくなかったと考えられる。A と B の流路無しでの圧縮の有無では、B の方が物質移動抵抗は若干大きかった。また、圧縮無しの A では平行流路の方が物質移動抵抗は大きくなり、一方、圧縮有の B では流路の有無によって物質移動抵抗はほとんど変わらなかった。

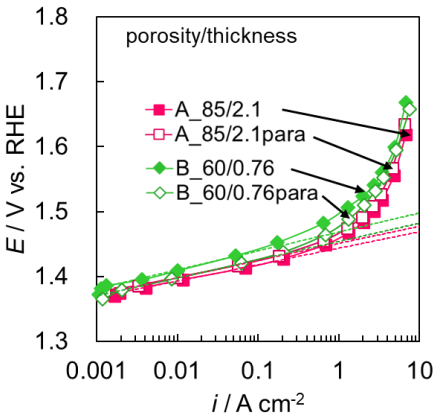


Fig. 1. *iR* free polarization curves with various anode PTL conditions.

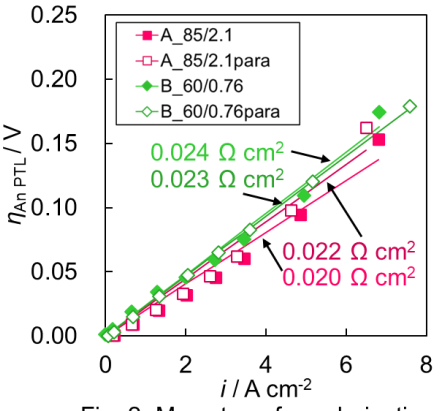


Fig. 2. Mass transfer polarization on anode PTLs.

4．謝辞

本研究は、（国）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP14021）により実施した。関係各位に感謝する。

(1) M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy*. **38,** 4901-4934 (2013).
(2) K. Nagasawa, T. Ishida, H. Kashiwagi, Y. Sano, S. Mitsushima, *Int. J. Hydrogen Energy*, in revision.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M08

アルカリ電解質中での水電解用電極材料の充放電特性の評価と逆電流への影響の検討

○織田和明[1]，黒田義之[1,2]，光島重徳[1,2]（[1]横浜国大理工学府、[2]横浜国大 IAS）

Evaluation of charge/discharge characteristics of electrode material for water electrolysis in alkaline electrolyte and investigation of their effects on the reverse current

Kazuaki Oda,[1] Yoshiyuki Kuroda,[1,2] and Shigenori Mitsushima[1,2] ([1]Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ., [2]Inst. Adv. Sci., Yokohama Natl. Univ.)

１．目的

アルカリ水電解（AWE）では、電解起動・停止時に電極が二次電池の充放電のような挙動による逆電流の発生が問題となる[1]。水電解用電極には触媒、中間層等の材料を複合化すること等が行われている。各構成材料の逆電流への寄与を個別に解析する必要性があるが、単一の電極材料の AWE 条件における充放電挙動についての報告は殆ど無い。本報告では、AWE 用アノード材料の粉体のアルカリ電解質中での充放電試験を行い、各材料が電解停止時にどのような挙動を示すかの基礎的データを収集、検討した。

２．実験

$Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $Mn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ を所定のモル比で混合、粉砕し、800℃で焼成し Co_3O_4、$MnCo_2O_4$、$NiCo_2O_4$ を、500 °C で焼成し $NiMnO_3$、$CoMnO_3$ 粉末を合成した。α-MnO_2 は $Mn(Ac)_2$ と $KMnO_4$ を固相で混合後 120℃に加熱して合成した。これらの酸化物粉末とアセチレンブラック、PVdF を重量比 8:1:1 で混合し、ニッケル板状で 60°C と 120 °C で 6 h ずつ乾燥させ、作用極とした。充放電サイクル測定は PFA 製 3 電極セルを用い、N_2 脱気した 1 M KOH 電解質中で行った。CCCV モードで電流密度を 500 μAcm^{-1}（放電）、500 μAcm^{-1}（充電）、カットオフ電位 0.5 V vs. RHE（放電）1.5 V vs. RHE（充電）で 10 サイクルずつ行った。また、充放電前後で CV を 0.5 V–1.5 V vs. RHE、走査速度 10 mVs^{-1} で測定した。

３．結果および考察

初期放電曲線を Fig. 1 に、放電容量のサイクル毎の変化を Fig. 2 に示す。*α*-MnO_2、$CoMnO_3$、$NiMnO_3$ は 40 mAh g^{-1} 以上の初期放電容量を示し、主に Mn^{4+}からなる酸化物[2]は AWE 条件下で大きな放電容量を示すことが分かった。トンネル構造の α-MnO_2 では 10 サイクルで 53%の容量減少が見られ、ilmenite 型構造の $CoMnO_3$、$NiMnO_3$ の容量はそれぞれ 14%増加と 17%減少であった。いずれの場合も 10 サイクル後に CV 図は初期状態から変化し、いずれも最終的には似た概形となったため、充放電中に溶解析出等の顕著な構造変化があったと考えられる。一方、spinel 型構造の Co_3O_4、$MnCo_2O_4$、$NiCo_2O_4$ は 4 mAh g^{-1} 以下の小さな初期放電容量を示し、10 サイクル後の容量変化は 3%以下であった。充放電後の CV 概形は初期状態と類似であり、良好なサイクル安定性を示した。以上より、電極材料の放電容量、サイクル特性は構成元素や構造に依存することがわかった。放電容量が小さく、サイクル安定性が良い酸化物は AWE アノードに適しており、今後の材料設計への活用が期待される。

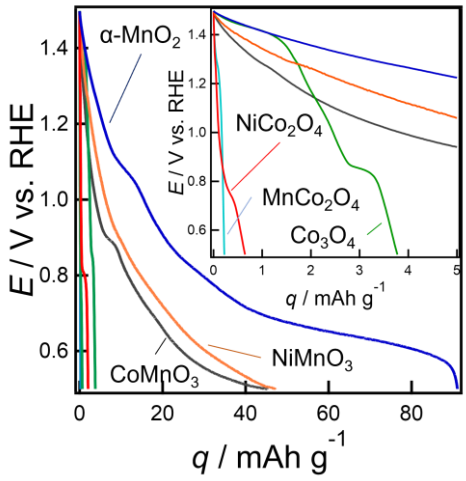


Fig. 1. Charge/discharge curves of metal oxides at the first cycle. (inset) Magnified graph of the low-*q* region.

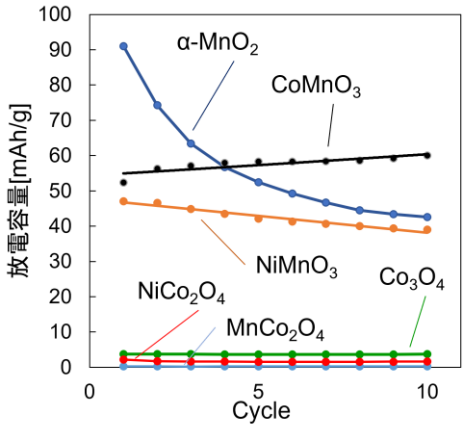


Fig. 2. Discharge capacity as a function of charge/discharge cycles.

４．参考文献

1) Y. Uchino *et al.*, *Electrocatalysis*, **9**, 67 (2018). 2) I. O. Troyanchuk *et al.*, *Phisica status solidi*, **113**, K107 (1988).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学応用4（一般講演10）

座長:黒田 義之(横浜国立大学)

2021年9月9日(木) 11:30 ～ 12:15 M会場(一般学術講演) (E306)

Zoomはこちら

[2M09] 層状複水酸化物を用いた新規 Co/P含有炭素材料の合成とその水素発生反応への応用

○周 安博[1]、三宅 浩史[1]、内田 幸明[1]、西山 憲和[1] （1. 大阪大学）

11:30 ～ 11:45

[2M10] 改良型 Co-N_2-C_xカソードを用いた酸素と水からの純過酸化水素水電解合成

○米谷 史音[1]、井口 翔之[1]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学）

11:45 ～ 12:00

[2M11] CO_2電解還元に対する熱活性化コバルト-ポリ-4-ビニルピリジン触媒の調製条件の影響

○中内 篤[1]、井口 翔之[1]、井出 浩平[2]、三好 康太[2]、高野 香織[2]、松岡 孝司[2]、佐藤 康司[2]、山中 一郎[1]
（1. 東京工業大学、2. ENEOS株式会社 中央研究所）

12:00 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

2M09

層状複水酸化物を用いた新規 Co/P 含有炭素材料の合成とその水素発生反応への応用

○周 安博、三宅 浩史、内田 幸明、西山 憲和（大阪大学 ）

Synthesis of Co/P co-doped carbon materials using layered double hydroxides for hydrogen evolution reaction

Yasuhiro Shu, Koji Miyake, Yoshiaki Uchida, Norikazu Nisiyama (Osaka Univ.)

1．目的

水素発生反応(HER)は，持続循環可能の社会の実現のための鍵となる技術として注目されている [1]．現在，水を原料とする水素発生電極触媒には，白金を代表とした貴金属が高い触媒効率を示すが，貴金属の希少性とコストの高さが問題となっている．そのため，貴金属を使用しない新しい触媒の開発が望まれている [2]．

代替触媒として，遷移金属(Co や Fe など)および異種原子(P や S など)がドープされた炭素ナノ材料が注目されている．特に，炭素上の Co/P 種が水素発生反応に対して有効な活性点とされている．当該触媒は，Co-P 間の結合を選択的に形成させることで触媒性能を向上することができると考えられている [3]．

そこで，本研究では，層状複水酸化物(LDH)を剥離させた LDH ナノシートに対し，化学蒸着(CVD)法を用いて炭素をナノシート表面に成長させることで，水素発生反応に対して高い性能を持つ選択的な Co-P 種を含有した新規 Co/P/C 系触媒を合成した．

2．実験

$CoCl_2$, $AlCl_3$, 尿素を脱イオン水に溶解させた後，窒素雰囲気下で撹拌し，脱イオン水及びエタノールで洗浄・乾燥することで CoAl/LDH を得た．得られた CoAl/LDH に対して飽和亜リン酸トリエチルを含んだ窒素ガスを導入し, 600 ºC で t 時間 CVD 処理を行った後, 窒素雰囲気下 800 ºC で炭化処理を行うことで, Co/P/C を得た．比較実験として，Co/Al 比を変更させた Co/P/C-m (m = Co/Al 比)，CVD 時間を変化させた Co/P/C t (t = CVD 時間)を合成した．

得られたサンプルについて，XRD で結晶構造評価 TEM 観察，XPS スペクトル測定，窒素吸着測定で特性評価を行い，水素発生反応(HER)測定によって，触媒活性を評価した．また，HER 測定の比較サンプルとして，市販の 20 wt%の白金触媒 (Pt/C)を用いた．HER 活性の測定は三極セルおよび回転ディスク電極を用い，リニアスイープボルタンメトリー(LSV)を測定することによって，HER 触媒特性を評価した．

3．結果および考察

0.5 M H_2SO_4 中で RDE を 1600 rpm で回転させたときの LSV 測定の結果を Fig. 1 に示す．LSV 測定より，CVD 処理によって Co/P 種を含有した Co/P/C は白金に近い開始電位を示した．さらに，Co/P/C 2h の -10 mA/cm^2 における電圧は，-245 mV と非常に高い触媒性能を示した．CVD 時間を増加させたことによる -10 mA/cm^2 における電圧の減少の要因としては，蒸着で形成した炭素量の増加により導電性が向上したためだと考えられる．また，Co/Al 比の減少に伴う触媒性能の向上も同様に，炭素蒸着サイトの増加に寄与していると考えられる．

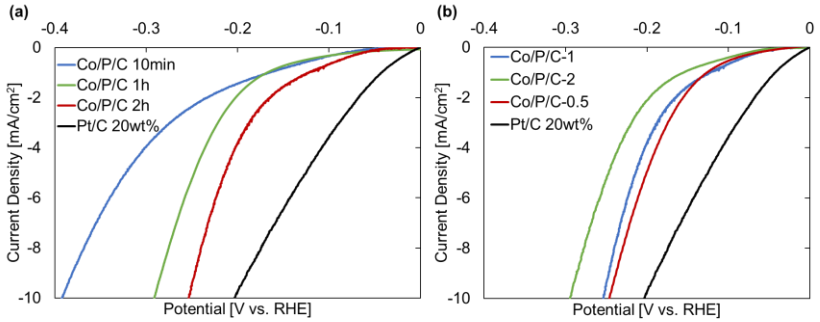


Fig.1 LSV curves of (a) the samples with different deposition time, and (b) Co/P/C-0.5, Co/P/C-1, Co/P/C-2 and Pt/C 20 wt%.

(1) D. Kiriya, *et. al.*, *Nano lett.*, 16, 4047 (2016).
(2) S. J. Peng, *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 126, 12802 (2014).
(3) C. Ye, *et. al.*, *J. Mater. Chem. A*, 5, 7791 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M10

改良型 Co-N_2-C_x カソードを用いた酸素と水からの純過酸化水素水電解合成

○米谷 史音[1]，井口 翔之[1]，山中 一郎[1]（東京工業大[1]）

Synthesis of pure H_2O_2 aq. solution during oxygen and water electrolysis at improved Co-N_2-C_x cathode

Shion Yoneya,[1] Shoji Iguchi,[1] and Ichiro Yamanaka[1] (Tokyo Institute of Technology[1])

1．目的

過酸化水素 (H_2O_2) はクリーンな酸化剤として様々な用途に利用され，その需要は年々増加している．大規模合成法のアントラキノン法とは異なるオンデマンド合成法の開発が切望される．我々は既に Co-N_2-C_x カソードを用いて，酸素と水の電解により，酸やアルカリ，塩，有機溶媒を含まない純 H_2O_2 水を直接合成できる事を報告している[1]．アノードで水が酸化され ($O_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$)，$H^+$は固体高分子膜を，電子は外部回路を通ってカソード側へ移動する．Co-N_2-C_x カソード上で酸素が H^+と電子によって還元されて H_2O_2 が生成する ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$)．これまでの研究から，活性点上では 100%の選択率で H_2O_2 が生成することが明らかになっている[2]．しかし，H_2O_2 がカソード触媒層から排出される過程で逐次還元が進行し ($H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$)，電流効率が低下していた．本研究ではカソードからの H_2O_2 の排出を促進するために種々の添加物を混合した結果，電流効率だけでなく H_2O_2 生成速度と電流密度も大幅に増加することを見出した．

2．実験

5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine Cobalt (II) (CoTPP) をケッチェンブラック (KB) に含浸担持し，Ar 気流下，1023 K で 2 時間熱処理して 0.05 wt% CoTPP/KB (1023 K) カソード触媒を合成した．CoTPP/KB (1023 K)，添加物，Nafion®分散液，2-propanol から調製した触媒インクを 2 cm^2 のガス拡散電極 (GDL 28 BC) 上に塗布してカソードを作製した．アノードは 20 wt% Ir/KB，VGCF®，PTFE を混練し，2 cm^2 の円形に圧延，成形した．これらカソードとアノードで Nafion® 117 膜を挟み，413 K でホットプレスして膜･電極接合体 (MEA) を作製した．二室型隔膜式電解セルの中央に MEA をセットした．アノード室にイオン交換水を満たし，カソード室に 1 atm の酸素を流通させ，セル全体を 278 K に保冷した．カソード電位−0.1 V (vs. SHE) で 2 時間定電位電解を行い，生成した H_2O_2 は化学滴定により定量した．

3．結果および考察

CoTPP/KB (1023 K) 触媒インクの添加物として，アルコキシシランから調製した SiO_2，混酸で酸化した VGCF® (VGCF(Ox))，VGCF (Ox) をアルコキシシランで SiO_2 コートした SiO_2/VGCF (Ox) を用い，カソードを作製した．これらカソードで，−0.1 V で定電位電解を行ったときの H_2O_2 生成速度(r (H_2O_2))，H_2O_2 濃度 (Conc.)，電流効率 (FE)，電流密度 (j) を Fig. 1 に示す．何も添加しない場合と比べ，SiO_2 を添加することで電流効率が 58 から 63%に増加し，電流密度は 1.1 倍になった．VGCF (Ox) の添加は効果がないように思える．SiO_2/VGCF (Ox) を添加すると，電流効率が増加しただけでなく，電流密度が 1.5 倍の 220 mA cm^{-2}，生成速度が 1.6 倍に増加した．濃度も 20 wt%に達した．[CoTPP/KB (1023 K) + SiO_2/VGCF (Ox)] 触媒は極めて高活性であることを見出した．

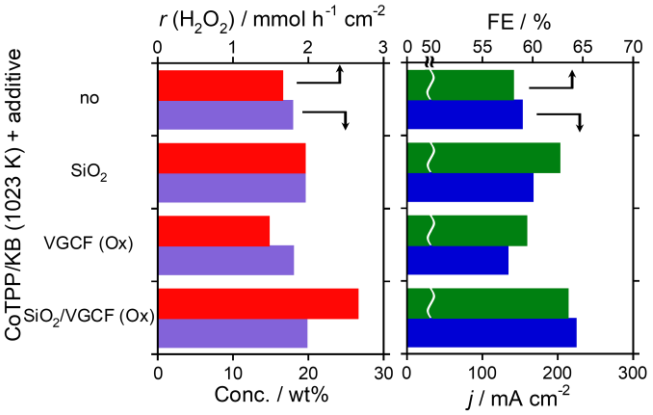


Fig. 1. Effect of additive in cathode on electrocatalytic activity for H_2O_2 production from O_2 and H_2O. Cathode potential : −0.1 V (vs. SHE), T : 278 K, p (O_2) : 1 atm.

発表では，種々の添加物が H_2O_2 生成活性に与える影響の詳細と，活性向上の原因について述べる．

(1) 山下ら，電気化学会秋季大会，2K05，2018 年.
(2) T. Iwasaki, Y. Masuda, H. Ogihira, I. Yamanaka, *Electrocatalysis*, 2018, **9**, 236-242.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M11

CO_2 電解還元に対する熱活性化コバルト-ポリ-4-ビニルピリジン触媒の調製条件の影響

○中内篤 [1]，井口翔之 [1]，井出浩平 [2]，三好康太 [2]，高野香織 [2]，松岡孝司 [2]，佐藤康司 [2]，山中一郎 [1]（東京工業大学 [1]，ENEOS [2]）

Effect of preparation conditions for heat-treated cobalt-poly-4-vinylpyridine catalyst on electro-reduction of CO_2
Atsushi Nakauchi,[1] shoji Iguch,[1] Ide Kohei,[2] Miyoshi Kota,[2] Takano Kaori,[2] Matsuoka Koji,[2] Sato Yasushi[2] and Ichiro Yamanaka[1] (Tokyo Institute of Technology,[1] ENEOS[2])

１．目的

2050 年カーボンニュートラルの実現のために，大幅な CO_2 排出量削減が不可欠である．削減法の 1 つとして，太陽光などの再生可能エネルギー由来の電力を用いて CO_2 を有用な化合物へ電気化学的に還元し，循環利用する方法が提案されている．我々は硝酸コバルト，ポリ-4-ビニルピリジン (P4VPy)，ケッチェンブラック (KB) から調製した Co-N-C カソードが CO_2 の SPE 電解還元による CO 合成に高活性であることを報告している [1]. CO_2 還元よりも，H^+の還元による H_2 発生の方が熱力学的には容易であり，H_2 生成を抑制しつつ，CO_2 を高速かつ高効率で還元できるかが重要である．本研究では，触媒前駆体のコバルト塩の対アニオンの種類が CO 生成活性および H_2 生成活性に与える影響を検討した．

２．実験

各種コバルト塩 $Co^{2+}L^{2-}$ (L^{2-}= $(NO_3^-)_2$, Cl^-_2, $(CH_3CO_2^-)_2$, $(acac^-)_2$, $(C_{17}H_{35}CO_2^-)_2$, $C_2O_4^{2-}$) と P4VPy をエタノールに溶解させ，KB 担体上に含浸担持し，仕込み比として Co : P4VPy : KB =2 : 40 : 58（重量）となるようにカソード触媒前駆体を調製した．この前駆体を Ar ガス流通下，2K min^{-1} で 673 K まで昇温し，3h 熱活性化することで，カソード触媒 (CoL-P4VPy/KB(673 K)) を調製した．アノード触媒は Ir^0/KB を調製して用いた．

CoL-P4VPy/KB(673 K)，ナフィオン分散液，およびアセトンから混合物を超音波照射して触媒インクを調製した．触媒インクをガス拡散電極(GDL-36BB，2 cm^2) 上に塗布してカソードを作製した．これを Ir/KB アノードと共に Nafion 膜に熱圧着させ，膜電極接合体 (MEA) を作製した．二室型隔膜式セル中央に MEA をセットし，カソード室に CO_2 (1 atm, 10 mL / min) を流通させ，アノード室にはイオン交換水を満たし，Ar (1 atm) を流通させ，反応温度 298 K でカソード電位-0.3 V から-0.8 V (SHE)の範囲で定電位電解を行った．生成物は GC で定量分析した．

３．結果および考察

各種 CoL-P4VPy/KB(673 K)カソードを用いて-0.7 V(SHE)で CO_2 電解還元を実施した時の CO 生成速度 (r(CO)) とファラデー効率 (FE(CO)) および H_2 生成速度 ($r(H_2)$) とファラデー効率 ($FE(H_2)$) を Fig. 1 に示す．コバルト対アニオンを硝酸イオンから塩化物イオンアセチルアセトナート，ステアリン酸イオン，酢酸イオンに置き換えた所，r(CO)，FE(CO)共に低下し，相反して $r(H_2)$，$FE(H_2)$が上昇し，CO_2 還元活性が抑制された．シュウ酸イオンの場合，r(CO)が増加し，2.2 mmol h^{-1} cm^{-2} と最大であった．$r(H_2)$も増加したため，FE(CO)は若干低下した．発表では，Co-P4VPy/KB 触媒を調製する際のコバルト塩の対アニオンが，触媒の活性点構造と CO_2 電解還元活性に及ぼす効果の詳細について述べる．

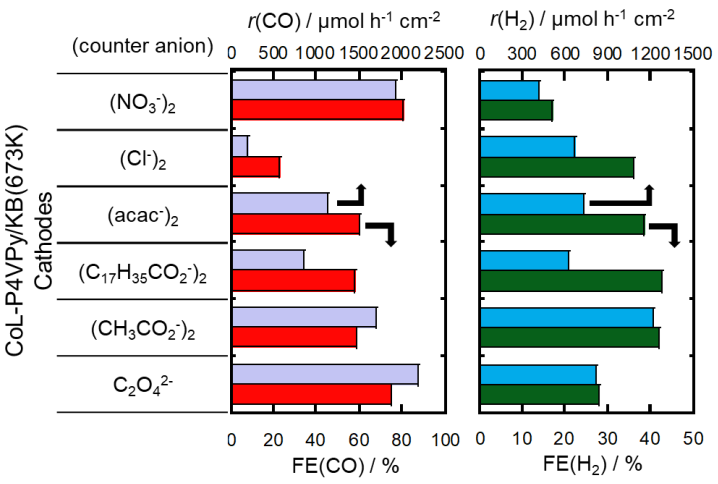


Fig.1 Effect of counter anions (L) in CoL-P4VPy/KB on the electroreduction of CO_2 at −0.7 V (vs. SHE).

(1)仙波，荻島，荻原，山中, 2017 年触媒討論会, 2G08(2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

電気化学応用5（一般講演11）

座長:木田 徹也(熊本大学)

2021年9月9日(木) 13:30 ～ 14:15 M会場(一般学術講演) (E306)

Zoomはこちら

[2M12] Pt/C触媒を有する固体高分子形セルにおける CO_2還元による CO生成の速度論解析

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

13:30 ～ 13:45

[2M13] アルミニウム–タングステン合金電析のための塩化アルミニウム系イオン液体における塩化タングステン水和物の溶存状態の解明

○竹内 芳州[1]、東野 昭太[2]、三宅 正男[1]、池之上 卓己[1]、平藤 哲司[1] （1. 京都大学、2. 大阪市立大学）

13:45 ～ 14:00

[2M14] Niと Feを組み込んだタングステン酸化物の水分解に対する活性と安定性

○武田 愛理[1]、平岡 英憲[1]、中村 巧汰[1]、中山 雅晴[1,2]、東 正信[3] （1. 山口大院創成科学、2. ブルーエナジーセンター、3. 株式会社トクヤマ）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

2M12

Pt/C 触媒を有する固体高分子形セルにおける CO_2 還元による CO 生成の速度論解析

○田中美沙[1]，松田翔風[1]，梅田実[1]（長岡技術科学大学[1]）

Kinetic analysis of CO_2-reduction reaction that produces CO at Pt/C electrocatalyst in polymer electrolyte cell

Misa Tanaka[1], Shofu Matsuda[1], Minoru Umeda[1] (Nagaoka University of Technology[1])

1．目的　近年の環境問題として CO_2 を原因とした地球温暖化が問題視されている．CO_2 を有用生成物へと変換する技術として，当研究室では Pt/C 触媒を有する固体高分子形セルを用いて CO_2 を CH_4 に低過電圧で変換できる技術を見出している[1]．この CO_2 還元反応は中間体として吸着 CO(CO_{ads})を介した $CO_2 \rightarrow CO_{ads} \rightarrow CH_4$ の多段階反応にて進行するが，詳細な反応機構の解明は行われていない．前段反応 ($CO_2 \rightarrow CO_{ads}$)に着目し，セルに供給する CO_2 濃度を変更して速度論解析を行ったところ，CO_{ads} の形態のひとつである Linear CO (CO_L)の生成に必要な Pt 原子数が CO_2 濃度を低濃度にすることで増加するという濃度依存性が見られた[2]。そこで，本検討では新たに CO_L の吸着電位に着目し，CO_2 還元反応による CO_L 生成と電位との関係性について速度論的に解析した．

2．実験　カーボンペーパーに 46.2 wt% Pt/C 触媒を塗布することで作用極と対極を作製し，作用極と対極で Nafion 膜を挟み込むことで膜電極接合体(MEA)を作製した．また，参照極として可逆水素電極(RHE)を組み込んだ．作製した MEA を固体高分子形セルに組み込み，セル温度を 50℃に設定し，対極に加湿 H_2，作用極に加湿した CO_2 を 50 mL min^{-1} で供給し，電気化学測定を行った．卑側掃引時に CO_{ads} 吸着電位にて任意時間の電位保持を行った後，1.0 V vs. RHE まで掃引速度 10 mV s^{-1} で貴方向に電位掃引した．CO_{ads} 吸着電位は 3 点(0.12, 0.25, 0.28 V vs. RHE)変更して行った．得られたボルタモグラムを用いて速度論的解析を行った．

3．結果および考察　Fig. 1 に 0.25 V vs. RHE で任意時間保持した際のボルタモグラムを示す．貴方向掃引時の 0.4 - 0.65 V vs. RHE において CO_{ads} が再酸化されることによるピークが確認された．これは，CO_2 還元によって生成した CO_L を含む Pt 上に吸着した CO が逆反応により CO_2 に酸化されることに由来する．このピーク面積の増加は CO_2 還元反応による CO_{ads} 生成量を表しており，さらには反応が 7200 s 程度持続することを表している．ここで，CO_{ads} 酸化反応由来のピークを Origin 8.5 (OriginLab)ソフトウェアを用いて，Pt に対して 1 つの結合を持つ Linear CO (CO_L)と，2 つの結合をもつ Bridge CO(CO_B)の 2 つの吸着形態に分離した[3]．分離後に，CH_4 生成に直接関与している CO_L に対し，Marcos らが考案した CO_2 還元反応吸着体の速度論モデル[4]をもとにフィッティングを行うことで CO_L 生成反応に必要な Pt サイト数 n を求めた(Fig. 2)．その結果，0.25 V vs. RHE では，反応に 2 原子必要であり，さらに CO_2 還元反応による CO_L 生成に使用される Pt 原子数は反応が起こる電位によって異なった(Table 1)．この Pt 原子数の電位依存性の傾向は，CO_2 還元時に Pt 上に形成される吸着 H(H_{ads})の電位依存性[1]の傾向と一致しており，H_{ads} が多い時 n=2 になった．これは反応前駆体である CO_2 の形態が H_{ads} により変わるためと考えられる．以上より，電位によって $CO_2 \rightarrow CO_L$ 生成反応に違いがあることが速度論的解析により実験的に明らかとなった．

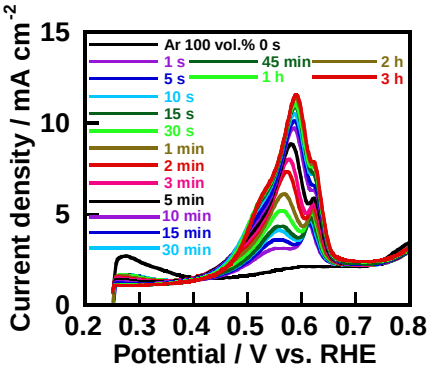


Fig. 1 Linear sweep voltammograms after potential holding for various seconds at 0.25 V vs. RHE under 100 vol.% CO_2 (sweep rate: 10 mV/s).

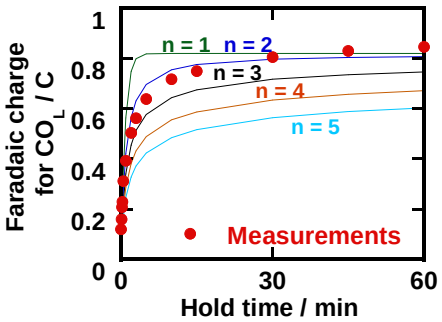


Fig. 2 Fitting results of CO_L formation based on the kinetic model[4] (100 vol.% CO_2, 0.25 V vs. RHE).

Table 1 The number of Pt atoms required for CO_L formation at 0.12 V, 0.25 V, and 0.28 V vs. RHE.

Hold Potential (V vs. RHE)	0.12	0.25	0.28
The number of Pt atoms	n = 2	n = 2	n = 1

参考文献
(1) M. Umeda et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 1119 (2020).
(2) 田中他，電気化学会第 88 回大会，(2021)，3V05.
(3) B. Beden et al., *J. Electroanal. Chem.*, **139,** 203 (1982).
(4) M.L. Marcos et al., *J. Electroanal. Chem.*, **281**, 257 (1990).

謝辞：本研究は JSPS 科研費 基盤(A) JP20H00282 の助成を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M13

アルミニウム-タングステン合金電析のための塩化アルミニウム系イオン液体における塩化タングステン水和物の溶存状態の解明

○竹内芳州 [1]，東野昭太 [2]，三宅正男 [1]，池之上卓己 [1]，平藤哲司 [1]（京都大 [1]，大阪市立大 [2]）

Investigation of dissolved state of tungsten chloride hydrate in aluminum chloride-based ionic liquids for electrodeposition of aluminum–tungsten alloys

Yoshikazu Takeuchi,[1] Shota Higashino,[2] Masao Miyake,[1] Takumi Ikenoue,[1] and Tetsuji Hirato[1]
(Kyoto Univ.,[1] Osaka City Univ.[2])

1．目的

アルミニウム (Al) 合金は，耐食性，耐酸化性に優れていることから，コーティング材料としての需要が高まっている．Al 合金の成膜技術として電析法が注目されており，イオン液体 (IL) をはじめ，様々な非水系電解浴が開発されている．しかし，Al の耐食性や耐酸化性を高めるために有用なタングステン (W) やモリブデンの塩は，Al 電析浴への溶解度が低いため，これらの元素を高濃度で含む Al 合金の電析は困難である．

我々は，W(II) 塩 W_6Cl_{12} が，1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC)–$AlCl_3$ IL に高濃度で溶解し，W 含有率の高い Al–W 合金が電析可能になることを報告した [1]．しかし，使用された W_6Cl_{12} は合成過程で水を含むことが判明し，その水分が W_6Cl_{12} の溶解度を高めた可能性があった．

本研究では，含水率の異なる 3 種類の W イオン源，無水塩 W_6Cl_{12}，水和物 W_6Cl_{12}·2 H_2O および $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}]$·7H_2O (Fig.1) を用い，W イオン源の IL への溶解度に及ぼす水分の影響を調べた．また，これらの W イオン源を添加した浴から Al–W 合金の電析を試みた．さらに，IL 中における各 W イオン源の溶存状態を，ラマン，フーリエ変換赤外 (FT-IR)，紫外可視 (UV-Vis) 分光法により分析した．

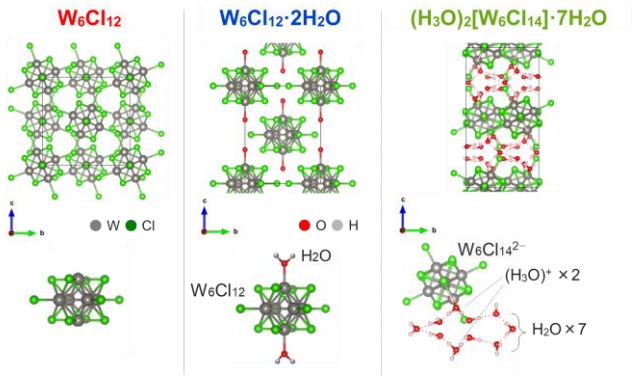


Figure 1. Crystal structure of W_6Cl_{12}, W_6Cl_{12}·2H_2O and $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}]$·7H_2O.

2．実験

EMIC–$AlCl_3$ (モル比 1:2) IL に，無水塩 W_6Cl_{12}，水和物 W_6Cl_{12}·2H_2O，または $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}]$·7H_2O を添加した 3 種類の電析浴を作製した．W イオン源の飽和濃度は，誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES) を用いて測定した．Ar 雰囲気グローブボックスにおいて，浴温 80°C で銅基板上への定電位電析を行った．電析物の W 含有率，電流効率，水和水に由来する不純物の有無を，それぞれエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)，ICP-AES，X 線光電子分光法 (XPS) で評価した．また，浴中の溶存化学種をラマン，FT-IR，UV-Vis の各分光法で分析した．

3．結果および考察

EMIC–$AlCl_3$ IL 中の各 W イオン源の飽和濃度は，W_6Cl_{12} では 1 mM 以下であったが，W_6Cl_{12}·2H_2O，$(H_3O)_2[W_6Cl_{14}]$·7H_2O では，それぞれ約 80，120 mM にまで上昇した．0 V より卑な電位で定電位電析を行った結果，Al と W からなる電析膜が得られた．得られた膜の W 含有率は，無水塩浴，水和物浴のそれぞれで約 1，15 at.% であり，電析の電流効率はいずれの浴においてもほぼ 100% であった．水和物浴から得られた Al–W 合金の EDX，XPS 測定から，電析膜中の Al と W は金属として存在していることがわかった．

各浴のラマンスペクトルから，水和物浴では無水塩浴に比べて $Al_2Cl_7^-$ 濃度が低く，$AlCl_4^-$ 濃度が高いことがわかった．これは，W 水和物が $AlCl_3$ と反応して他の Al 種を形成したことを示唆している．IL に水和物および液体の水を加えた浴の FT-IR スペクトルからは，水和水も液体の水も Al アニオンと反応して，Al-OH-Cl 種を生成したことが示唆された [2]．無水塩浴および水和物浴の UV-Vis スペクトルには，波長 240 nm (λ_1) と 270–300 nm (λ_2) に 2 つの顕著なピークが見られた．λ_1 はすべての浴においてほぼ一定であったが，λ_2 は水和物浴において無水塩浴に比べて低波長側にシフトした．このシフトは W に配位する原子の電気陰性度の違いに起因し，無水塩浴においては Cl が，水和物浴では O が配位していると考えられる．以上の結果から，W 水和物は IL 中において，W 原子に Al-OH-Cl 種が配位した錯イオンとなり溶解していると推測される．

[1] S. Higashino, et.al., *J. Electrochem. Soc.*, **164**, D120 (2017).
[2] S. Tait, et.al., *J. Inorg. Chem.*, **23**, 4352 (1984).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M14 (講演番号，半角, Arial 14 pt, Bold，左寄せ)

Ni と Fe を組み込んだタングステン酸化物の水分解に対する活性と安定性

○武田愛理[1]，平岡英憲[1]，中村巧汰[1]，中山雅晴[1,2]，東　正信[3]
（山口大院創成科学[1]，ブルーエナジーセンター[2]，株式会社トクヤマ[3]）

Activity and Stability of Tungsten Oxides Incorporating Ni and Fe for Water Splitting
Airi Takeda,[1] Hidenori Hiraoka,[1] Kota Nakamura,[1] Masaharu Nakayama,[1,2] and Masanobu Azuma[3]
(Yamaguchi Univ.,[1] Blue Energy Center for SGE Technology,[2] Tokuyama Corp.[3])

1．目的 水分解は水素製造のためのクリーンプロセスとして注目されている。しかし，反応速度の遅い酸素発生反応(OER)が全体の効率を制限しており，OER のための優れた触媒の開発が望まれている。貴金属酸化物(IrO_2, RuO_2)が優れた OER 活性を有することが知られているが，実用化の観点から遷移金属元素を利用した低コスト設計が望ましい。中でも NiFe 酸化物は OER に対して高い触媒活性を有することが知られている。一方，我々はポリオール法[1]によりタングステン酸化物に異種遷移金属カチオンを導入することで，OER のベンチマーク触媒である RuO_2 に匹敵する性能をもたらすことを報告した[2]。本研究では Ni と Fe を組み込んだタングステン酸化物を合成し，OER に対する活性と安定性を NiFe 酸化物と比較した。

2．実験 pH = 5.5 に調整したジエチレングリコールに総モル 5 mmol の $M(CH_3COO)_2$ (M = Fe^{2+}, Ni^{2+})を加え，さらに 5 mmol の Na_2WO_4 を溶解した。この混合溶液を激しく撹拌しながら，220℃で 1 時間還流した。室温まで冷却した後，遠心分離を行い，生成物を酢酸，エタノールおよび蒸留水で洗浄し，室温で 5 時間真空乾燥することにより触媒粉末を得た。生成物のキャラクタリゼーションは粉末 X 線回折(XRD)，X 線光電子分光法(XPS)，透過型電子顕微鏡(TEM)により行った。次に，得られた触媒粉末にナフィオン，導電性カーボンと混合した。得られた触媒インクを回転ディスク電極上にキャストした。OER 活性は N_2 飽和した 1.0 M KOH 中，リニアスイープボルタンメトリー(LSV)により調べた。

3．結果および考察 Fig. 1 は Fe^{2+}(a)，Ni^{2+}(b)，および両者の等モル混合物(c)を含む Na_2WO_4 溶液から合成した粉末サンプルの XRD パターンである。a はウォルフレマイト相に帰属される。b と c は a とは異なるブロードな回折パターンを示した。これらの触媒粉末は加熱処理すると，ウォルフレマイト相に特有の新たなピークを示したことから，組成が同じで結晶化が進んでいない未発達のウォルフレマイトであると推察される。また，c では XPS スペクトルにおいて Ni 2p と Fe 2p 領域にピークが観察されており，両元素がタングステン酸化物に組み込まれたことが明らかになった。この生成物を合成法およびモル比に基づいて p-$Ni_{0.5}Fe_{0.5}WO_4$ と表す。

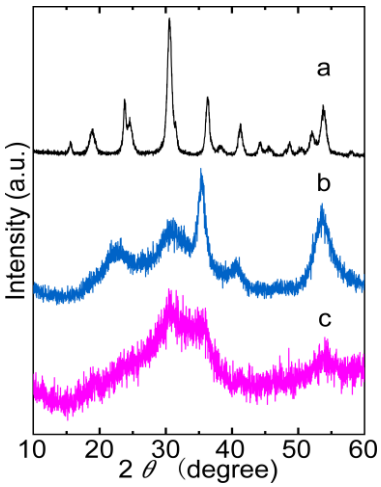


Fig. 1 XRD patterns of the samples synthesized with Na_2WO_4 and acetate salts of Fe^{2+}(a), Ni^{2+}(b), and Fe^{2+} plus Ni^{2+}(c).

Fig. 2 は得られた触媒粉末の 1.0 M KOH 中での LSV である。比較のため，同じ手順で合成した W を含まない p-NiFe oxide を同図に付す。p-$Ni_{0.5}Fe_{0.5}WO_4$ では最も卑側の電位から OER 電流が観察され，10 mA cm^{-2} 到達時の過電圧は 297 mV と見積もられた。この値は Ni あるいは Fe のみのタングステン酸化物や p-NiFe oxide のそれに比べてはるかに小さい。挿入図は印加電流 10 mA cm^{-2} で行ったクロノポテンショメトリー(CP)である。p-$Ni_{0.5}Fe_{0.5}WO_4$ は少なくとも 100 時間，顕著な電位の増大は観察されず，優れた長期安定性を示した。

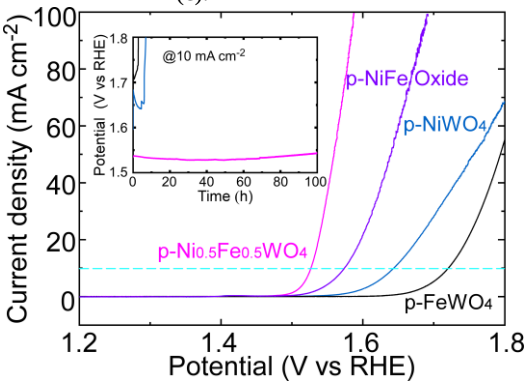


Fig. 2 LSV of the indicated samples and their CP curves under a constant anodic current density of 10 mA cm^{-2} taken in 1.0 M KOH solution.

(1) J. Ungelenk, M. Speldrich et al., *Solid State Sci.* **31**. 62–69 (2014).
(2) M. Nakayama, A. Takeda et al., *Electrochem. Commun.*106834 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類会場 | 一般学術講演分類

材料・デバイス（一般講演12）

座長:中山 雅晴(山口大学)

2021年9月9日(木) 14:15 〜 15:00 M会場(一般学術講演) (E306)

Zoomはこちら

[2M15] クリック反応を利用した量子ドット蛍光体表面改質法の開発

○下吉 真実[1]、植田 早紀[1]、明石 優志[1]、Ashkan Mokhtar[1]、猪股 雄介[1]、深港 豪[1]、木田 徹也[1] （1. 熊本大学）

14:15 〜 14:30

[2M16] ハロゲン化セシウム鉛蛍光体の単結晶育成と相平衡状態図

○林田 泰起[1]、明石 優志[1]、猪股 雄介[1]、渡邉 智[1]、國武 雅司[1]、木田 徹也[1] （1. 熊本大学）

14:30 〜 14:45

[2M17] 新規濾過転写法により作製したカーボンナノチューブ薄膜デバイス

○石崎 学[1]、佐藤 大輝[1]、安藤 凛[1]、舟部 未来斗[1]、丸山 秀斗[1]、栗原 正人[1] （1. 山形大学）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2M15

クリック反応を利用した量子ドット蛍光体表面改質法の開発

○下吉真実[1]，植田早紀[1]，明石優志[1], Ashkan Mokhtar[1]，猪股雄介[1]，深港豪[1]，木田徹也[1]（熊本大学[1]）

Development of a Surface Modification Method for Quantum Dot Phosphors Using Click Reactions
Manami Shimoyoshi,[1] Saki Ueta,[1] Yuji Akaishi,[1] Ashkan Mokhtar,[1] Yusuke Inomata,[1] Tuyoshi Fukaminato,[1] and Tetsuya Kida[1] (Kumamoto Univ.[1])

1．目的

量子ドットとはナノメートルサイズ（約 2～10 nm）の半導体微結晶であり、量子閉じ込め効果に基づいて優れた光学特性が出現することが知られている。現在、その特異な光学特性から照明やディスプレイの蛍光体、生体イメージングなど様々な分野で注目を集めている。しかし、量子ドットは水などの高極性溶媒に分散しにくいことや毒性を持つもつこと、また空気によって劣化してしまうことなど、実用化には不利な特性を示す場合も多くある。様々な用途での実用化を進めるためには、これらの性質を改善し、用途に適した物理化学的特性を付与しなければならない。量子ドットの物理化学的特性の制御には、構成元素や結晶構造、粒子サイズだけでなく表面状態も大きく寄与する。そこで本研究では、高い反応性と選択性を持つクリック反応を利用して量子ドットの表面を適した状態に改質する手法の確立を目指した。クリック反応とは銅触媒下におけるアルキンとアジドの環化付加反応であり、その反応性と選択性の高さや不可逆性から分子を連結する手法として様々な分野で幅広く利用されている。今回、このクリック反応を用いて CsPbBr₃および ZnO 量子ドットの表面修飾法を検討した。

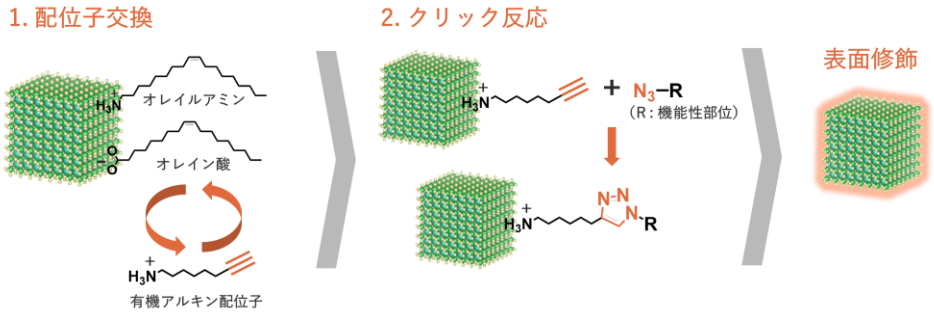


Fig. 1 Scheme of the surface modification using click reaction.

2．実験

クリック反応による量子ドット表面修飾法のスキーム確立を目指して、簡易的なアジド分子（1-azidodecane）を用いてモデル実験を行った。まず、ホットインジェクション法によって CsPbBr₃量子ドットを、ホットソープ法によって ZnO 量子ドットをそれぞれ合成した。続いて、末端にアルキン部位を持つ有機配位子（oct-7-yn-1-amine）を配位子交換法によって各量子ドット表面に配位させた。得られた量子ドット/アルキン配位子溶液にアジド分子および銅触媒（Tris(triphenylphosphine)copper(I) bromide）を加え、量子ドット表面でのクリック反応を行った。

3．結果および考察

Fig. 2 にクリック反応の生成物およびクリック反応によって表面修飾を行った後の CsPbBr₃および ZnO 量子ドットの NMR スペクトルを示す。クリック反応生成物に特有のピークがいずれの量子ドットにおいても確認されたため、配位子交換後の量子ドット上でもクリック反応が進行し、表面修飾が可能であることが示唆された。今後、同様のプロセスで機能性分子によって量子ドット表面を修飾し、その特性評価を行う予定である。

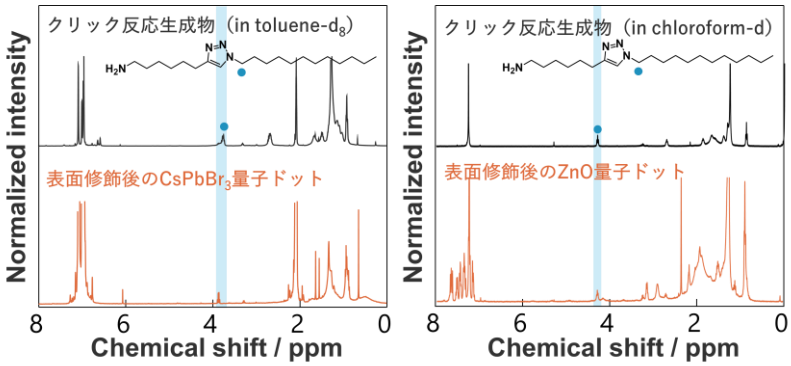


Fig. 2 [1]HNMR spectra of click reaction products on quantum dots after surface modification

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M16

ハロゲン化セシウム鉛蛍光体の単結晶育成と相平衡状態図

○林田泰起[1]，明石優志[1]，猪股雄介[1] 渡邉智[1] 國武雅司[1] 木田徹也（熊本大[1]）

Single Crystal Growth and Phase Equilibrium Diagram of Cesium Lead Halide Phosphor

Taiki Hayashida,[1] Yuji Akaishi,[1] Yuusuke Inomata, Satashi Watanabe, Masashi Kunitake and Tetsuya Kida[2]
(Kumamoto Univ.,[1])

１．目的

0 次元ハロゲン化鉛ペロブスカイト Cs_4PbX_6 結晶は、高い量子効率、狭い発光半値幅、良好な化学安定性から有望な発光材料として注目されている。しかし、本系には種々の結晶相が存在し、溶媒及び出発原料、温度などの条件によって結晶相の安定領域が大きく変化するため、純粋な結晶を得ることは容易ではない。また、典型的な有機溶媒では Cs_4PbBr_6 の溶解度が一定となり、簡便かつ制御が用意な徐冷法による結晶成長が困難である。最近、酸性条件下でハロゲン化セシウムを原料とし、その溶解度をうまく制御することで単結晶化に成功した例が報告された。[1)] ところが、原料の溶解度が低く、得られる結晶の量が限られることから、より大量合成に適した合成法が求められている。そこで本研究は、より温度範囲を制御できる二成分系有機溶媒を用いて、迅速な Cs_4PbBr_6 単結晶合成法の確立を試みた。さらに、巨大結晶を得るために濃度-温度相図を作成した。

２．実験

本研究ではまず各原料の種々の溶媒に対する溶解度を個別に調べ、最適な有機溶媒の組み合わせを探索した。その結果、出発原料を臭化鉛と臭化セシウムとし、溶媒としてジメチルスルホキシドとエチレングリコールの混合液を見出した。目的結晶相（Cs_4PbBr_6）の組成比である Cs：Pb = 4：1（mol）となるように原料を一定濃度で二成分系溶液に加え、原料が溶解する温度を調べた。この操作を異なる原料濃度において繰り返すことで溶解度曲線を作成した。得られた溶解度曲線に基づき、原料を溶解させた高温の混合液を徐々に冷却することでバルク結晶を得た。得られた結晶相の決定は X 線回折（XRD）法による構造解析および発光特性の評価を基に行った。

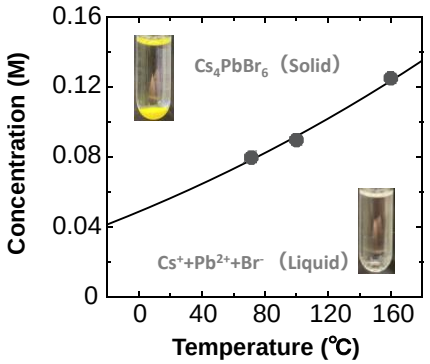


Fig. 1. Phase diagram of Cs_4PbBr_6 in a mixed solvent of dimethyl sulfoxide and ethylene glycol.

３．結果および考察

Fig. 1 に得られたエチレングリコール（20%）/ジメチルスルホキシド (80%) - Cs_4PbBr_6 の濃度-温度相図を示す。縦軸は用いた Pb 原料の濃度に対応する。本条件では温度に比例して溶解度が増える典型的な溶解曲線が得られた。さらに既報の条件に比べて濃度が高く、より迅速かつ多量の結晶成長が可能である。この相図に従い 0.1M の原料濃度の前駆溶液を 120℃から室温まで徐冷することで黄色のバルク結晶の合成に成功した。Fig. 2 に得られた結晶の様子とその回折パターンを示す。得られたピークから純粋な Cs_4PbBr_6 結晶を得たことを確認した。さらに 365 nm の紫外光を照射すると強い緑色発光が観測された。

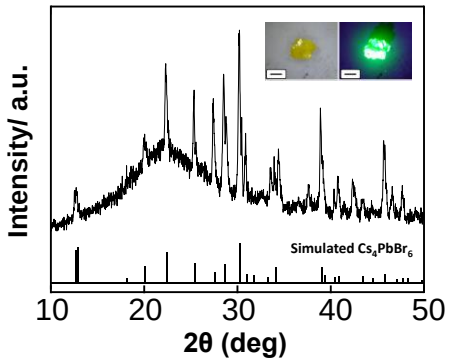


Fig. 2. XRD pattern of as-synthesized crystals. Inset shows digital images of product under daylight (left) and 365 nm UV light (right).

(1) X. Chen et al., *Adv. Funct. Mater*. **2018**, 28, 1706567.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M17

新規濾過転写法により作製したカーボンナノチューブ薄膜デバイス

○石﨑 学、佐藤 大輝、安藤 凛、舟部 未来斗、丸山 秀斗、栗原 正人（山形大）

Carbon-Nanotube Thin-Film Devices Fabricated by a New Filter-Transfer Method

Manabu Ishizaki, Daiki Sato, Rin Ando, Mikuto Funabe, Shuto Maruyama and Masato Kurihara (Yamagata Univ.)

１．目的

高安定性･フレキシブル性･導電性を示しユビキタス元素のみからなる単層カーボンナノチューブ(SWCNT)薄膜は、様々なデバイス電極への応用が期待されている。その製膜法は乾式法と湿式法に分類される。低エネルギー消費・簡便な製膜装置の観点から、湿式製膜法の革新的な発展が必要である。その１つである濾過法は、SWCNT 分散液に含有する過剰の分散剤を除去できることから画期的な手法であり、メンブレンフィルター(MF)上で作製した CNT 薄膜を用いて、①溶解転写法（アセトンによるフィルターの溶解除去法）[1]、②スクープ法（水面上に浮遊させた SWCNT 薄膜を基板にすくい取る手法）[2]などが広く利用されている。これら方法は、アセトンや水に基板を浸漬する過程や基板への加圧過程を含むため、例えば、ペロブスカイト(PVK) 太陽電池のナノ薄膜積層構造体上への転写（トップコンタクト電極形成）では、特に、溶媒適合性の問題でその利用が困難である。当研究室では、これら課題を解決する新規濾過転写法を確立した。ここでは、溶媒置換が自由に行え、無加圧転写が可能となったことから、オンデマンドで、任意の材質・形状・構造の基板上へ SWCNT 薄膜を転写できようになった[3]。

２．実験

希釈した SWCNT 分散液をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製 MF で濾過した後、蒸留水を通液し、余剰の界面活性剤を除去した。その MF に付着した SWCNT 濾過膜を任意の溶媒に浸漬・溶媒置換後、溶媒の濡れ性を利用し、平板・曲面状の基板、色々な材質の基体に無加圧で貼り付けた。溶媒を加熱除去後、MF を剥離すると、SWCNT 薄膜は自発的に基板に転写された。機能性薄膜上に SWCNT を転写し、シリコン太陽電池や PVK 太陽電池等のトップコンタクト電極として、その機能評価を進めた。

３．結果および考察

SWCNT 薄膜はガラス・金属・PTFE を含む有機樹脂など、ほとんどの材質に転写できた。曲面や表面が荒れたポリエチレン容器、溶媒耐性の低い PVK 層上にも転写が可能になった。作製した SWCNT 薄膜は、その固定量によって透過率とシート抵抗値が系統的に変化し、透過率 80%で 100 Ω･cm^{-2} であった。この時、透過率は波長 550 nm の値を利用した。

PVK 層は、SWCNT に含まれるわずかな水によって分解し、色変化を生じた。一方、適切な溶媒置換を行えば、PVK 層を破壊することなるトップコンタクト電極を形成することができた。そのようにして作製した SWCNT 薄膜転写 PVK 太陽電池は Hole-transfer layer-free として駆動した(Fig. 1)。SWCNT 薄膜の p 型ドーピング前処理法と SWCNTーシリコン太陽電池等についても発表する。

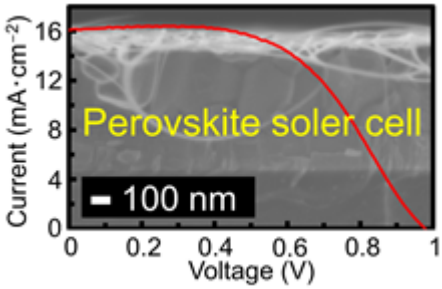


Fig.1. SWCNT をトップコンタクト電極とするペロブスカイト型太陽電池の断面電子顕微鏡像と *J-V* カーブ.

(1) A. G. Rinzler *et al*., *Science* 2004, ***305***, 1273.
(2) J. Jin *et al*., *Adv. Funct. Mater*. 2011, ***21***, 4358.　S. Noda *et al*., *RSC Adv*. 2016, ***6***, 93575.
(3) 特願 2019-194828 (山形大学) (PCT/JP2020/39920), 論文投稿中.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan