2021年3月23日(火)

S1会場

S1.溶液化学の新しい展開

【溶液化学の新しい展開】

セッション1（特別講演）

座長:亀田 恭男(山形大学)

09:00 ～ 09:45 S1会場 (オンライン)

[2A01(特別講演)] 量子ビームと溶液化学

○山口 敏男[1] （1. 福岡大学）

09:00 ～ 09:45

S1.溶液化学の新しい展開

セッション2（特別講演）

座長:梅林 泰宏(新潟大学)

09:45 ～ 10:30 S1会場 (オンライン)

[2A02(特別講演)] 軟 X線発光分光法の溶液化学への展開

○堀川 裕加[1、2] （1. 山口大学、2. 理研RSC）

09:45 ～ 10:30

S1.溶液化学の新しい展開

セッション3（一般講演/学生講演）

座長:亀田 恭男(山形大学)

10:45 ～ 11:15 S1会場 (オンライン)

[2A03(学生講演)] カーボネート系濃厚電解液と四分岐ポリエチレングリコールから成るゲル電解質の基礎物性

○石川 凌太郎[1]、橋本 慧[2]、宇賀田 洋介[1]、上野 和英[1]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[1] （1. 横浜国大院工、2. 横浜国大IAS）

10:45 ～ 11:00

[2A04(一般講演)] リチウム－硫黄電池正極/正極不溶型電解液界面近傍における異常なイオン濃縮

○梅林 泰宏[1]、荒井 奈々[1]、渡辺 日香里[1]、川名 結衣[1]、西川 慶[2]、関 志朗[3]、都築 誠二[4]、上野 和英[5]、獨古 薫[5]、渡邉 正義[5] （1. 新潟大学、2. NIMS、3. 工学院大、4. 産総研、5. 横浜国大）

11:00 ～ 11:15

S1.溶液化学の新しい展開

セッション4（一般講演）

座長:上野 和英(横浜国立大学)

11:15 ～ 11:45 S1会場 (オンライン)

[2A05(一般講演)] スルホラン系正極不溶型電解液を用いたリチウム－硫黄電池の充放電中のインピーダンススペクトル解析

○渡辺 日香里[1]、上野 和英[2]、弓削 眞子[3]、川名 結衣[3]、獨古 薫[2]、渡邉 正義[2]、板垣 昌幸[1]、梅林 泰宏[3] （1. 東京理科大学、2. 横浜国立大学、3. 新潟大学）

11:15 ～ 11:30

[2A06(一般講演)] 非水系 MgX_2 ($X = ClO_4^-, TFSA^-$) 電解液中におけるイオン輸送現象の解析

○内田 悟史[1]、佐野 光[1]、尾崎 弘幸[1]、清林 哲[1] （1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

S1.溶液化学の新しい展開

セッション5（一般講演）

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)

11:45 ～ 12:00 S1会場 (オンライン)

[2A07(一般講演)] $^6Li/^7Li$同位体置換法中性子回折による濃厚LiTFSA-アセトニトリルおよびLiTFSA-DMF溶液の構造解析

○亀田 恭男[1]、天羽 優子[1]、臼杵 毅[1]、梅林 泰宏[2]、藤井 健太[3]、上野 和英[4]、池田 一貴[5]、大友 季哉[5] （1. 山形大学、2. 新潟大学、3. 山口大学、4. 横浜国立大学、5. 高エネルギー加速器研究機構）

11:45 ～ 12:00

2021年3月24日(水)

S2会場

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション1（受賞講演）

座長:北村 房男(東京工業大学)

09:00 ～ 09:30 S2会場 (オンライン)

[3B01(受賞講演)] 金属間化合物触媒の創出と電気化学反応への応用

○郡司 貴雄[1] （1. 神奈川大学）

09:00 ～ 09:30

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション2（一般講演）

座長:栄長 泰明(慶應義塾大学)

09:30 ～ 10:30 S2会場 (オンライン)

[3B02(一般講演)] 長鎖アルキルビオロゲン類のグラファイト電極上における吸着挙動

○北村 房男[1]、宮内 友里乃[1]、岡島 武義[1] （1. 東京工業大学）

09:30 ～ 09:45

[3B03(一般講演)] 酸素プラズマ処理したグラファイトナノ

©公益社団法人 電気化学会

ファイバー電極の電気化学特性評価

○小森 喜久夫[1]、工 新ノ助[1]、加藤 輝一[1]、高田 主岳[2]（1. 近畿大学、2. 名古屋工業大学）

09:45 ～ 10:00

[3B04(一般講演)] GDH修飾 SWCNT電極による初代ラット肝培養細胞の糖代謝・糖新生モニタリングの試み

○小森 喜久夫[1]、碓井 政貴[2]、酒井 康行[2]、木村 啓志[3]（1. 近畿大学、2. 東京大学、3. 東海大学）

10:00 ～ 10:15

[3B05(一般講演)] 多段階パルス電解重合法による p,n-両ドープ可能なポリシロロジチオフェンの高集積化

○山口 孝浩[1]、米田 真由[1]、金子 湧貴[1]、本田 光典[1]、中野 正浩[1]（1. 金沢大学）

10:15 ～ 10:30

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション3（一般講演）

座長:松本 太(神奈川大学)
10:45 ～ 11:15 S2会場 (オンライン)

[3B06(一般講演)] MnO_2層間での*in situ*還元により形成した銀ナノ粒子の酸素還元活性

○清水 智仁[1]、丸川 竜一[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）

10:45 ～ 11:00

[3B07(一般講演)] 積層二酸化マンガンに共挿入した NiとCuイオンのシナジーによるアンモニア酸化

○湯原 良基[1]、名木田 賢治[1]、片山 裕[2,1]、中山 雅晴[2,1]（1. 山口大学　大学院創成科学科、2. ブルーエナジーセンター）

11:00 ～ 11:15

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション4（特別講演）

座長:西山 勝彦(熊本大学)
11:15 ～ 12:00 S2会場 (オンライン)

[3B08(特別講演)] 動的挙動を電気化学駆動し制御するための機序の開拓

○相樂 隆正[1]（1. 長崎大院工）

11:15 ～ 12:00

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション5（一般講演/学生講演）

座長:岡島 武義(東京工業大学)
13:15 ～ 14:00 S2会場 (オンライン)

[3B09(一般講演)] An efficient, formic acid selective CO_2 electrolyzer with a boron-doped diamond cathode

○杜 京倫[1]、フィオラニ アンドレア[1]、栄長 泰明[1]（1. 慶応義塾大学）

13:15 ～ 13:30

[3B010(学生講演)] 分子修飾ダイヤモンド電極によるCO_2の電解還元

○三神 龍彦[1]、冨﨑 真衣[1]、栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学）

13:30 ～ 13:45

[3B11(学生講演)] Pd系合金電極触媒における第二元素とCO_2還元反応の反応選択性

○落合 弘也[1]、郡司 貴雄[1]、松本 太[1]（1. 神奈川大学）

13:45 ～ 14:00

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション6（一般講演/学生講演）

座長:小森 喜久夫(近畿大学)
14:00 ～ 14:45 S2会場 (オンライン)

[3B12(学生講演)] ORR活性の向上のための金属酸化物担持体と Ptナノ粒子の電子的な相互作用による Pt *d*-バンドセンターのコントロール(2)

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

14:00 ～ 14:15

[3B13(学生講演)] 高濃度タンパク質の吸着抑制に向けた表面処理スパッタカーボン電極の開発

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

14:15 ～ 14:30

[3B14(一般講演)] キノン系ポリマー修飾ナノカーボン電気二重層キャパシタの特性に対するカーボン材料およびバインダの影響

○西山 勝彦[1]、山口 拳弥[1]、泉田 匡[1]、吉本 惣一郎[1]（1. 熊本大学）

14:30 ～ 14:45

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション7（特別講演）

座長:北村 房男(東京工業大学)
15:15 ～ 16:00 S2会場 (オンライン)

©公益社団法人 電気化学会

[3B15(特別講演)] 積層二酸化マンガンの電気化学形成を起点とするナノ空間イオン触媒系の構築

○中山 雅晴[1]（1. 山口大学）

15:15 ～ 16:00

2021年3月22日(月)

S3会場

S3.光電気化学とエネルギーの変換

【光電気化学とエネルギーの変換】
セッション1（一般講演）

座長:髙橋 幸奈(九州大学)
09:15 ～ 10:15 S3会場 (オンライン)

[1C01(一般講演)] プラズモン共鳴を示す化合物ナノ粒子の反応と電荷分離

イ スンヒョク[1]、西 弘泰[1]、○立間 徹[1]（1. 東京大学）

09:15 ～ 09:30

[1C02(一般講演)] 2次元格子プラズモン－物質励起子相互作用の電気化学制御と応用

林 峻大[1]、及川 隼平[1]、南本 大穂[1]、○村越 敬[1]（1. 北海道大学）

09:30 ～ 09:45

[1C03(一般講演)] 金－銀合金ナノ粒子内包臭化銀系プラズモニック光触媒における局所電場増強効果

○納谷 真一[1]、多田 弘明[1]（1. 近畿大学）

09:45 ～ 10:00

[1C04(一般講演)] 金属ナノキューブの高次モードプラズモンによる電荷分離

○西 弘泰[1]、立間 徹[1]（1. 東京大学）

10:00 ～ 10:15

S3.光電気化学とエネルギーの変換

交流セッション

10:15 ～ 10:30 S3会場 (オンライン)

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション2（一般講演/学生講演）

座長:納谷 真一(近畿大学)
10:45 ～ 11:45 S3会場 (オンライン)

[1C06(一般講演)] 高効率な光エネルギー利用を目指した疎水性金属ナノ粒子単層膜の開発

○髙橋 幸奈[1]、石田 拓也[1]、弥永 洋平[1]、山田 淳[1]（1. 九州大学）

10:45 ～ 11:00

[1C07(学生講演)] Agナノ粒子を用いるプラズモン TLCの作製と量子ドットのサイズ分離への応用

○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）

11:00 ～ 11:15

[1C08(学生講演)] プラズモン誘起電荷分離により作製したキラルなスパイラルナノ構造体のサイズ依存性

○中根 佑真[1]、石田 拓也[1]、立間 徹[1]（1. 東京大学生産技術研究所）

11:15 ～ 11:30

[1C09(学生講演)] プラズモニック水酸化・還元系における同位体効果の検証

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

11:30 ～ 11:45

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション3（受賞講演）

座長:上松 太郎(大阪大学)
11:45 ～ 12:15 S3会場 (オンライン)

[1C10(受賞講演)] ナノ界面構造制御による電気化学反応の高機能化

○南本 大穂[1]（1. 北海道大学）

11:45 ～ 12:15

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション4（学生講演）

座長:村越 敬(北海道大学)
13:15 ～ 14:15 S3会場 (オンライン)

[1C11(学生講演)] **ヘテロエピタキシャル接合を有する金ナノ粒子-チタン酸ストロンチウムナノキューブからなるプラズモニック光触媒による水からの酸素発生反応**

○黒川 宏太[1]、藤島 武蔵[1]、納谷 真一[1]、多田 弘明[1]（1. 近畿大学）

13:15 ～ 13:30

[1C12(学生講演)] 湿式合成法による $Au/TiO_2/CaCO_3$光還元触媒の作製と光還元性能の評価

○加藤 健太[1]、丸尾 容子[1]（1. 東北工業大学）

13:30 ～ 13:45

[1C13(学生講演)] **2つの異なる側面を有するアナターゼ型酸化チタンナノワイヤーの合成と光触媒活性**

○本川 雄一朗[1]、納谷 真一[1]、藤島 武蔵[1]、多田 弘明[1]（1. 近畿大学）

13:45 ～ 14:00

[1C14(学生講演)] 光音響分光法を用いた酸化チタン粒子中の欠陥準位の検出と電子蓄積過程の観察

©公益社団法人 電気化学会

○篠田 樹[1]、村上 直也[1] （1. 九州工業大学）
14:00 ～ 14:15

S3.光電気化学とエネルギーの変換
セッション5（特別講演）
座長:杉浦 隆(岐阜大学)
14:15 ～ 14:45 S3会場 (オンライン)

[1C15(特別講演)] 電子トラップ密度のエネルギー分布解析にもとづく光機能性材料の同定と精密評価
○大谷 文章[1] （1. 北海道大学）
14:15 ～ 14:45

S3.光電気化学とエネルギーの変換
交流セッション
14:45 ～ 15:00 S3会場 (オンライン)

S3.光電気化学とエネルギーの変換
セッション6（一般講演/学生講演）
座長:村上 直也(九州工業大学)
15:15 ～ 16:30 S3会場 (オンライン)

[1C17(一般講演)] スピンコート法による TiO_2/WO_3複合電極の作製と光充放電特性
○元辻 みのり[1]、新田 知記[1]、東本 慎也[1]、松田 泰明[1] （1. 大阪工業大学）
15:15 ～ 15:30

[1C18(学生講演)] Elucidation of Interfacial Charge Excitation in Visible-light-active Cr_2O_3 / $SrTiO_3$ Photocatalyst System
○Wardhana Aufandra[1]、石井 智[2,3]、安原 颯[1]、余 閩紋[4]、山口 晃[1]、宮内 雅裕[1] （1. 東京工業大学、2. 物質・材料研究機構、3. 筑波大学、4. 国立交通大学）
15:30 ～ 15:45

[1C19(学生講演)] **ヘテロエピタキシャル接合を有するアンチモンドープ酸化スズ-酸化チタンナノ複合光触媒による過酸化水素合成**
○鈴木 遥也[1]、納谷 真一[1]、山内 純平[1]、藤島 武蔵[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）
15:45 ～ 16:00

[1C20(一般講演)] 水分解光触媒の高活性化に向けた極微細Rh-Cr酸化物助触媒担持手法の確立
○川脇 徳久[1]、小崎 周平[1]、川地 正将[1]、矢崎 大地[1]、山添 誠司[2]、工藤 昭彦[1]、根岸 雄一[1] （1. 東京理科大学、2. 東京都立大学）
16:00 ～ 16:15

[1C21(一般講演)] 機械学習による電極触媒の吸着エネルギーの評価
○大岡 英史[1]、ウィンツァー マリー[1]、中村 龍平[2,1] （1. 理研、2. 東工大ELSI）
16:15 ～ 16:30

S3.光電気化学とエネルギーの変換
セッション7（特別講演）
座長:立間 徹(東京大学)
16:30 ～ 17:00 S3会場 (オンライン)

[1C22(特別講演)] 分子と半導体の光触媒能を活用した物質変換反応のための光電気化学系
○熊谷 啓[1] （1. 東北大学）
16:30 ～ 17:00

2021年3月23日(火)

S3会場

S3.光電気化学とエネルギーの変換
【光電気化学とエネルギーの変換】
セッション8（一般講演/学生講演）
座長:八木 政行(新潟大学)
09:00 ～ 09:45 S3会場 (オンライン)

[2C01(学生講演)] 溶融塩法による $In_{1-x}Ga_xN$ナノ粒子の合成と光電気化学特性
○中井 亮太[1]、萬関 一広[1]、杉浦 隆[1] （1. 岐阜大学）
09:00 ～ 09:15

[2C02(一般講演)] 可視光応答型多層被覆電極による第一級アミンの脱水素化反応
○姉帯 一樹[1]、永井 かなえ[1]、加藤 優[1]、八木 一三[1] （1. 北海道大学）
09:15 ～ 09:30

[2C03(学生講演)] 複合光触媒を用いた有機性廃棄物の光改質による水素生成
○長川 遥輝[1]、永田 衛男[1] （1. 東京理科大学）
09:30 ～ 09:45

S3.光電気化学とエネルギーの変換
セッション9（特別講演）
座長:鳥本 司(名古屋大学)
09:45 ～ 10:15 S3会場 (オンライン)

[2C04(特別講演)] 量子ドット～高機能化・高性能化のための表面デザイン～
○桑畑 進[1]、上松 太郎[1] （1. 大阪大学）
09:45 ～ 10:15

S3.光電気化学とエネルギーの変換
交流セッション
10:15 ～ 10:30 S3会場 (オンライン)

©公益社団法人 電気化学会

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション10（一般講演/学生講演）

座長:宮内 雅浩(東京工業大学)

10:45 ～ 11:15 S3会場 (オンライン)

[2C06(学生講演)] **金ナノ粒子担持フッ素ドープ酸化スズを用いた水と酸素からの過酸化水素電気化学合成**

○国本 丈司[1]、納谷 真一[1]、藤島 武蔵[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）

10:45 ～ 11:00

[2C07(一般講演)] 金属硫化物／窒化炭素複合体電極を用いた超低過電圧酸素発生

○八木 政行[1]、Zahran Zaki[1]、Mohamed Eman[1]、坪ノ内 優太[1] （1. 新潟大学）

11:00 ～ 11:15

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション11（受賞講演）

座長:立間 徹(東京大学)

11:15 ～ 11:45 S3会場 (オンライン)

[2C08(受賞講演)] 普遍元素を用いた多電子移動電極触媒の創製

○山口 晃[1] （1. 東京工業大学）

11:15 ～ 11:45

2021年3月24日(水)

S3会場

S3.光電気化学とエネルギーの変換

【光電気化学とエネルギーの変換】

セッション12（一般講演/学生講演）

座長:伊藤 省吾(兵庫県立大学)

09:00 ～ 09:45 S3会場 (オンライン)

[3C01(学生講演)] Controlling Photochemical Properties of $Ag(In,Ga)(S,Se)_2$ Quantum Dots for near-IR Bioimaging

○Rismaningsih Nurmanita[1]、Yamauchi Hiroki [1]、Kameyama Tatsuya [1]、Taro Uematsu[2]、Kuwabata Susumu [2]、Torimoto Tsukasa[1] （1. 名古屋大学、2. 大阪大学）

09:00 ～ 09:15

[3C02(学生講演)] DNA/$Ru(bpy)_3^{2+}$複合膜を用いたアントラセン誘導体のアップコンバージョン電気化学発光

○小澤 竜輝[1]、南 晴貴[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大院工）

09:15 ～ 09:30

[3C03(一般講演)] Ge/銅イオン系増感型熱利用発電における酸化還元反応の確認

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

09:30 ～ 09:45

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション13（受賞講演）

座長:小林 範久(千葉大学)

09:45 ～ 10:15 S3会場 (オンライン)

[3C04(受賞講演)] 有機ー無機ハイブリッド構造を有する光機能デバイスの創製

○石井 あゆみ[1,2] （1. 桐蔭横浜大学、2. JSTさきがけ）

09:45 ～ 10:15

S3.光電気化学とエネルギーの変換

交流セッション

10:15 ～ 10:30 S3会場 (オンライン)

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション14（一般講演）

座長:松下 祥子(東京工業大学)

10:45 ～ 11:30 S3会場 (オンライン)

[3C06(一般講演)] ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体において光誘起されるイオン輸送

○柳田 真利[1]、白井 康裕[1]、Khadka B. Dhruba[1]、宮野 健次郎[1] （1. 国立研究開発法人物質･材料研究機構）

10:45 ～ 11:00

[3C07(一般講演)] CuIやアセチレンブラックを正孔輸送材料として用いたペロブスカイト太陽電池の性能評価

○須永 聖[1]、渡邉 嶺斗[1]、昆野 昭則[1] （1. 静岡大学）

11:00 ～ 11:15

[3C08(一般講演)] 完全非真空プロセスで製造可能な炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池の最適化

○辻 流輝[1]、田中 健一朗[1]、大石 虹太[1]、永野 佑磨[1]、足立 敦哉[1]、鶴岡 脩真[1]、伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学）

11:15 ～ 11:30

2021年3月23日(火)

©公益社団法人 電気化学会

S4会場

S4.有機レドックス化学の新展開

【有機レドックス化学の新展開】

セッション1（特別講演）

座長:尾野村 治(長崎大学)

10:45 ～ 11:30 S4会場 (オンライン)

[2D01(特別講演)] 光誘起電子移動反応における逆電子移動過程の機構解明と有機エレクトロニックデバイスへの応用展開

○池田 浩[1]（1. 大阪府立大学）

10:45 ～ 11:30

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション2（一般講演）

座長:松本 浩一(近畿大学)

11:30 ～ 12:00 S4会場 (オンライン)

[2D02(一般講演)] 臭素メディエーターを用いたマレイン酸エステルの光電気化学的異性化

○舘野 拓之[1]、三石 雄悟[1]、草間 仁[1]、陳 仕元[1]、望月 剛久[1]、佐山 和弘[1]（1. 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

[2D03(一般講演)] 酸素分子を酸素源とし可視光を駆動力とする有機電子移動触媒の開発：ケトニトリル類のクリーン合成

勝山 陽菜[1]、七條 慶太[1]、久枝 良雄[1]、○嶌越 恒[1]（1. 九州大学）

11:45 ～ 12:00

2021年3月24日(水)

S4会場

S4.有機レドックス化学の新展開

【有機レドックス化学の新展開】

セッション3（学生講演）

座長:岡田 洋平(東京農工大学)

09:30 ～ 10:30 S4会場 (オンライン)

[3D01(学生講演)] ピラー[6]アレーンと電解質の相互作用による電解集積化体の形状制御

○廣畑 智紀[1]、信田 尚毅[1]、生越 友樹[2]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,3]（1. 東京工業大学、2. 京都大学、3. JSTさきがけ）

09:30 ～ 09:45

[3D02(学生講演)] **Study on AC Bipolar Electrosynthesis of Conducting Polymer Fibers in Concentrated Electrolytes**

○陳 正豪[1]、信田 尚毅[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2]（1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

09:45 ～ 10:00

[3D03(学生講演)] ポリ(3-(2-エチルヘキシル)チオフェン)膜の電解塩素化反応における製膜溶媒の影響

○栗岡 智行[1]、駒村 貴裕[1]、信田 尚毅[1]、早川 晃鏡[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2]（1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

10:00 ～ 10:15

[3D04(学生講演)] タンデム超音波乳化により作製された安定なエマルション溶液を活用する環状カルバメート類のマイクロフロー陽極置換反応に関する研究

○三上 莉桜[1]、中村 悠人[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1]（1. 横浜国立大学）

10:15 ～ 10:30

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション4（特別講演）

座長:稲木 信介(東京工業大学)

10:45 ～ 11:15 S4会場 (オンライン)

[3D05(特別講演)] 電気化学に基づくハイドロゲル形成と細胞培養への応用

○伊野 浩介[1]（1. 東北大学）

10:45 ～ 11:15

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション5（一般講演）

座長:跡部 真人(横浜国立大学)

11:15 ～ 12:15 S4会場 (オンライン)

[3D06(一般講演)] **Mapping the Distribution of Potential Gradient in Bipolar Electrochemical Systems through Luminol Electrochemiluminescence Imaging**

○Villani Elena[1]、稲木 信介[1]（1. 東京工業大学）

11:15 ～ 11:30

[3D07(一般講演)] ゲル電解質を有する白色エレクトロクロミックスマートウインドウの着消色挙動

○畠山 真啓[1]、星野 勝義[1]、塚田 学[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院）

11:30 ～ 11:45

[3D08(一般講演)] 金属調光沢エレクトロクロミズム ー 基板表面処理によるチオフェンオリゴマー膜剥離改善

○渡邉 和真[1]、塚田 学[1]、星野 勝義[1]（1. 千葉

©公益社団法人 電気化学会

大学大学院工学研究院）

11:45 ～ 12:00

[3D09(一般講演)] 位置選択的電解ヒドロカルンボキシル化反応によるカルボン酸合成

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

12:00 ～ 12:15

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション6（特別講演）

座長:嶌越 恒(九州大学)

13:15 ～ 14:00 S4会場 (オンライン)

[3D10(特別講演)] フォトレドックス触媒反応：可視光（太陽光）で駆動する有機反応

○穐田 宗隆[1]、小池 隆司[1]（1. 東京工業大学）

13:15 ～ 14:00

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション7（学生講演）

座長:仙北 久典(北海道大学)

14:00 ～ 14:45 S4会場 (オンライン)

[3D11(学生講演)] ラジカルカチオン[2+2]環化付加反応における酸化チタン光触媒作用の考察

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

14:00 ～ 14:15

[3D12(学生講演)] チオフェン類の電解酸化過程における電解質の配位挙動の考察と電気化学的ホモカップリング反応への応用

○前川 拓磨[1]、信田 尚毅[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2]（1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ）

14:15 ～ 14:30

[3D13(学生講演)] 電気化学的に発生させた臭素カチオン種による第三級環状アルコールの酸化開裂反応

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

14:30 ～ 14:45

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション8（特別講演）

座長:信田 尚毅(横浜国立大学)

15:15 ～ 15:45 S4会場 (オンライン)

[3D14(特別講演)] 電子移動反応に基づく低温ラマン測定、有機反応開発、および有機電子材料に関する研究

○松本 浩一[1]（1. 近畿大学）

15:15 ～ 15:45

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション9（学生講演）

座長:舘野 拓之(産業技術総合研究所)

15:45 ～ 16:30 S4会場 (オンライン)

[3D15(学生講演)] PEM型リアクターを利用した合金電極触媒によるアルキン類の選択的電解水素化反応

○野上 周嗣[1]、深澤 篤[1]、信田 尚毅[1]、長澤 兼作[2]、井上 秀男[3]、光島 重徳[1,2]、跡部 真人[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、3. 石福金属興業株式会社）

15:45 ～ 16:00

[3D16(学生講演)] バイポーラ電気化学に基づくフロー式電解合成法の開発とトリフェニルメタン誘導体のフッ素化反応への応用

○坂上 裕紀[1]、信田 尚毅[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2]（1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

16:00 ～ 16:15

[3D17(学生講演)] 電解酸化による含ピリジニウム多環芳香族化合物の合成と物性評価

○安藤 匠吾[1]、信田 尚毅[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2]（1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

16:15 ～ 16:30

2021年3月22日(月)

S5会場

S5.生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】
セッション1（特別講演）

座長:舟橋 久景(広島大学)

09:15 ～ 10:30 S5会場 (オンライン)

[1E01(特別講演)] 特別企画「電気化学計測を用いた生体内計測の最先端」企画趣旨説明

○高橋 康史[1]、舟橋 久景[2]（1. 金沢大学、2. 広島大学）

09:15 ～ 09:30

[1E02(特別講演)] バイオ電池で駆動する創流デバイスの開発

○西澤 松彦[1]（1. 東北大学）

09:30 ～ 10:00

[1E03(特別講演)] 糖尿病治療における血糖測定法の開発動向

○鈴木 秀幸[1]、矢口 喜明[1]、有田 栄次[1]（1. テルモ株式会社）

10:00 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

S5.生命科学と電気化学

セッション2（特別講演）

座長:高橋 康史(金沢大学)
10:45 ～ 12:00 S5会場 (オンライン)

[1E04(特別講演)] 神経科学におけるドーパミン濃度測定の意義
○山下 貴之[1]（1. 藤田医科大学）
10:45 ～ 11:15

[1E05(特別講演)] ダイヤモンドマイクロ電極のリアルタイム生体計測への応用
○栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学）
11:15 ～ 11:45

[1E06(特別講演)] 特別企画「電気化学計測を用いた生体内計測の最先端」総合討論
○舟橋 久景[1]、髙橋 康史[2]（1. 広島大学、2. 金沢大学）
11:45 ～ 12:00

S5.生命科学と電気化学

セッション3（一般講演/学生講演）

座長:中西 周次(大阪大学)
13:15 ～ 14:00 S5会場 (オンライン)

[1E07(一般講演)] 多孔質電極内部の物質供給と酵素の配向を考慮した直接電子移動型酵素電極反応のボルタモグラム
○北隅 優希[1]、鰐渕 瑞絵[1]、白井 理[1]、加納 健司[1]（1. 京都大学）
13:15 ～ 13:30

[1E08(学生講演)] 酢酸菌由来アルデヒド脱水素酵素による直接電子移動型酵素電極反応の速度論的解析とシアン化物イオン効果の検証
○足立 大宜[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、加納 健司[1]（1. 京大院農）
13:30 ～ 13:45

[1E09(学生講演)] 配向を制御したシトクロムc_3固定化ITO電極を用いた分光電気化学測定
○川島 優一[1]、朝倉 則行[1]（1. 東京工業大学）
13:45 ～ 14:00

S5.生命科学と電気化学

セッション4（一般講演/学生講演）

座長:葛西 重信(東北工業大学)
14:00 ～ 14:45 S5会場 (オンライン)

[1E10(学生講演)] 微小電極を用いた[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとシトクロムc_3 の分子間電子移動反応の測定
○下古立 晋[1]、相川 智洋[1]、朝倉 則行[1]（1. 東京工業大学）
14:00 ～ 14:15

[1E11(学生講演)] フルクトース脱水素酵素及びその変異体の酸化還元電位の決定と電気化学特性の評価
○鈴木 洋平[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、加納 健司[1]（1. 京都大学大学院）
14:15 ～ 14:30

[1E12(一般講演)] 細胞間コミュニケーションにおけるギャップジャンクションの役割-モデルセル系での伝播-
○白井 理[1]、笠井 一生[1]、北隅 優希[1]（1. 京都大学）
14:30 ～ 14:45

S5.生命科学と電気化学

セッション5（一般講演/学生講演）

座長:朝倉 則行(東京工業大学)
15:15 ～ 16:00 S5会場 (オンライン)

[1E13(学生講演)] シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC6803の電流生成能に及ぼす外部環境の影響
○畑野 二郎[1]、草間 翔子[1]、田中 謙也[1]、嶋川 銀河[1]、中西 周次[1]（1. 大阪大学）
15:15 ～ 15:30

[1E14(学生講演)] Redox mediator-modified carbon electrodes as an strategy for MFC performance improvement with *Shewanella oneidensis* MR-1 as electroactive microorganism
○SATO SOTO Silvia[1]、山崎 凜[1]、山田 果歩[2]、福島 寿和[2]、辻村 清也[1]（1. 筑波大学、2. 日本製鉄株式会社）
15:30 ～ 15:45

[1E15(一般講演)] Evaluation of drug bitterness by 2D-SPR observation of lung cancer cell response
○篠原 寛明[1]、Muhsun Siti Aishah[1]、須加 実[1]（1. 富山大学大学院理工学教育部）
15:45 ～ 16:00

S5.生命科学と電気化学

セッション6（学生講演）

座長:白井 理(京都大学)
16:00 ～ 17:00 S5会場 (オンライン)

[1E16(学生講演)] 誘電泳動を用いた局所領域への細胞濃縮を利用した電気的細胞融合の効率化
○小野原 郁海[1]、鈴木 雅登[1]、磯崎 勇志[2]、湊元

©公益社団法人 電気化学会

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）

16:00 ～ 16:15

[1E17(学生講演)] 3次元培養細胞の代謝活性計測に向けた電気化学発光システムの開発

○小松 慶佳[1]、平本 薫[1]、梨本 裕司[2,3]、伊野 浩介[2]、珠玖 仁[2]（1. 東北大院環境、2. 東北大院工、3. 東北大学際研）

16:15 ～ 16:30

[1E18(学生講演)] 乳房炎検査を目的とした電気化学デバイスの開発

○熊谷 龍馬[1]、高梨 遥[1]、葛西 重信[1]（1. 東北工業大学）

16:30 ～ 16:45

[1E19(学生講演)] 単層 MoS_2 の発光解析による破骨細胞活性の評価

○梅井 美和子[1]、渡邉 健一[1]、中村 慶己[1]、田中 祐圭[1]、早水 裕平[1]、大河内 美奈[1]（1. 東京工業大学）

16:45 ～ 17:00

S5.生命科学と電気化学

セッション7（受賞講演）

座長:柳田 保子(東京工業大学)

17:00 ～ 17:30 S5会場 (オンライン)

[1E20(受賞講演)] 分子認識電極の構築とイオン液体中での生体分子応用に関する研究

○藤田 恭子[1]（1. 東京薬科大学）

17:00 ～ 17:30

2021年3月23日(火)

S5会場

S5.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/学生講演）

座長:四反田 功(東京理科大学)

09:00 ～ 09:45 S5会場 (オンライン)

[2E01(学生講演)] 電気化学測定用新奇レセプタータンパク質を用いたインスリンのインピーダンス測定

○村井 優祐[1]、佐藤 嘉哉[2]、有田 栄次[2]、池田 丈[1]、石田 丈典[1]、廣田 隆一[1]、黒田 章夫[1]、舟橋 久景[1]（1. 広島大学、2. テルモ株式会社）

09:00 ～ 09:15

[2E02(学生講演)] ヒト上皮増殖因子受容体のセンシングを目指した乳酸酸化酵素融合抗体の開発と機能評価

○織田 美帆[1]、平賀 健太郎[2]、塚本 夏海[2]、早出 広司[3]、津川 若子[2]、池袋 一典[2]、浅野 竜太郎[2]（1. 東京農工大学・工・生命工、2. 東京農工大学・院・工・生命工、3. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina State University）

09:15 ～ 09:30

[2E03(一般講演)] ペプチドを用いた近赤外光を吸収する三角金ナノプレート合成

○桐木 友花[1]、大河内 美奈[1]、田中 祐圭[1]（1. 東京工業大学）

09:30 ～ 09:45

S5.生命科学と電気化学

セッション9（学生講演）

座長:辻村 清也(筑波大学)

09:45 ～ 10:30 S5会場 (オンライン)

[2E04(学生講演)] 脂質膜被覆球形 SiO_2 粒子を活用した大腸菌由来生体膜曲率認識タンパク質の探索

○三宅 貴大[1]、上野 佑[1]、田中 祐圭[1]、大河内 美奈[1]（1. 東京工業大学）

09:45 ～ 10:00

[2E05(学生講演)] 微小バイポーラ電極アレイを用いた非ECL利用型システムの構築とその電気化学的な特性評価

○赤坂 理世[1]、伊野 浩介[2]、梨本 裕司[1,2,3]、珠玖 仁[1,2]（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 ）

10:00 ～ 10:15

[2E06(学生講演)] ルテニウムビピリジン錯体と酸化型グルタチオンの共反応による陰極電気化学発光を用いた closedバイポーラ電極システムによるモノアミン検出および生体分子イメージングに向けた検討

○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）

10:15 ～ 10:30

S5.生命科学と電気化学

セッション10（特別講演）

座長:井上 久美(東北大学)

10:45 ～ 11:30 S5会場 (オンライン)

[2E07(特別講演)] 生物に学び、電気化学のフロンティアを拓

©公益社団法人 電気化学会

く

○相澤 益男[1]（1.（国研）科学技術振興機構）

10:45 ～ 11:15

[2E08(特別講演)] 温故知新セミナー　企画趣旨説明と質疑応答

井上 久美[1]、○舟橋 久景[2]（1. 山梨大学、2. 広島大学）

11:15 ～ 11:30

2021年3月24日(水)

S5会場

S5.生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション11（学生講演）

座長:田中 祐圭(東京工業大学)

09:00 ～ 09:45 S5会場 (オンライン)

[3E01(学生講演)] クレアチニンを検出するためのバイオ電極の作製

○原口 真綺[1]、佐藤 菜穂子[1]、中村 暢文[1]（1. 東京農工大学）

09:00 ～ 09:15

[3E02(学生講演)] 汗中の塩化物イオン濃度モニタリングを目的とした転写印刷型塩化物イオンセンサの作製と評価

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

09:15 ～ 09:30

[3E03(学生講演)] Glucose-diffusion-controlled SMBG sensor with quinone-based mediator and FAD-GDH

○モルシュド ジャンナチュール[1]、仁科 勇太[2]、辻村 清也[1]（1. 筑波大学、2. 岡山大学）

09:30 ～ 09:45

S5.生命科学と電気化学

セッション12（学生講演）

座長:池袋 一典(東京農工大学)

09:45 ～ 10:30 S5会場 (オンライン)

[3E04(学生講演)] PQQ-ALDHを用いた印刷型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]、Loew Noya[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、美川 務[2]（1. 東京理科大学、2. 理化学研究所）

09:45 ～ 10:00

[3E05(学生講演)] Co-immobilization of thionine and FAD-GDH at MgO-templated carbon

○ホッサイン エムディモッタハル[1]、辻村 清也[1]（1. 筑波大学）

10:00 ～ 10:15

[3E06(学生講演)] 印刷型乳酸センサの駆動安定性向上に向けたキトサン膜と電子線グラフト重合の組み合わせによるメディエータと酵素固定化法の検討

○大曽根 優朗[1]、佐竹 泉紀[1]、織田 夏菜子[1]、吉原 由布子[1]、渡辺 日香里[1]、Noya Loew[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]（1. 東京理科大学）

10:15 ～ 10:30

S5.生命科学と電気化学

セッション13（特別講演）

座長:舟橋 久景(広島大学)

10:45 ～ 12:15 S5会場 (オンライン)

[3E07(特別講演)] 冒頭の挨拶

○松永 是[1]（1. 東京農工大学）

10:45 ～ 11:00

[3E08(特別講演)] 輕部征夫先生のご研究の紹介

○民谷 栄一[1]（1. 産総研, 阪大産研）

11:00 ～ 11:30

[3E09(特別講演)] 輕部征夫先生の東京工科大学におけるご活躍の紹介

○横山 憲二[1]（1. 東京工科大学）

11:30 ～ 11:45

[3E10(特別講演)] バイオセンサ研究のパイオニア、故輕部征夫先生の国際的学術活動におけるリーダシップ

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

11:45 ～ 12:00

[3E11(特別講演)] 閉会の挨拶

○舟橋 久景[1,2]（1. 生物工学研究会、2. 広島大学）

12:00 ～ 12:15

2021年3月23日(火)

S6会場

S6.溶融塩化学・技術の新展開

【溶融塩化学・技術の新展開】

セッション1（一般講演）

座長:片山 靖(慶應義塾大学)

10:45 ～ 11:15 S6会場 (オンライン)

[2F01(一般講演)] $AlCl_3$-NaCl-KCl溶融塩におけるアルミニウ

©公益社団法人 電気化学会

ム合金鋳物材のアノード溶解挙動

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

10:45 ～ 11:00

[2F02(一般講演)] 安全性の高い室温作動小型フッ素ガス発生装置の開発

○松本 一彦[1]、島 圭太[1]、井上 貴弘[1]、杉本 拓哉[1]、萩原 理加[1]（1. 京都大学）

11:00 ～ 11:15

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション2（学生講演）

座長:上田 幹人(北海道大学)
11:15 ～ 12:00 S6会場 (オンライン)

[2F03(学生講演)] 溶融 $CaCl_2$中における電気化学的Dy/Nd分離に対する添加フッ素イオン濃度の影響

○華 航[1]、安田 幸司[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

11:15 ～ 11:30

[2F04(学生講演)] 溶融 KF– KCl– K_2SiF_6中における液体Zn電極上での結晶性 Si電析

○茂木 渉[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

11:30 ～ 11:45

[2F05(学生講演)] 溶融 CsF– CsCl– WO_3中におけるβ-W電析

○孟 憲鐸[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

11:45 ～ 12:00

2021年3月24日(水)

S6会場

S6.溶融塩化学・技術の新展開

【溶融塩化学・技術の新展開】セッション3（一般講演）

座長:宇井 幸一(岩手大学)
09:00 ～ 09:45 S6会場 (オンライン)

[3F01(一般講演)] 放射光による450℃溶融 LiCl-KCl中における Ni-Dy合金形成過程の in situ測定

○片所 優宇美[1]、大石 哲雄[1]（1. 産業技術総合研究所）

09:00 ～ 09:15

[3F02(一般講演)] 合金隔膜を用いた希土類分離セルの大型化

○大石 哲雄[1]、矢口 未季[1]、片所 優宇美[1]（1. 産業技術総合研究所）

09:15 ～ 09:30

[3F03(一般講演)] 水晶振動子マイクロバランス法を用いたイオン液体中におけるステンレス鋼のアノード溶解反応の解析

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

09:30 ～ 09:45

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション4（学生講演）

座長:松本 一彦(京都大学)
09:45 ～ 10:30 S6会場 (オンライン)

[3F04(学生講演)] $AlCl_3$を含む EMI-TFSAからのアルミニウム電析

宇井 幸一[1]、○河野 充[1]、エムディ ミジャヌル ラフマン[1]、関本 英弘[1]、竹口 竜弥[1]、津田 哲哉[2]（1. 岩手大院理工、2. 大阪大院工）

09:45 ～ 10:00

[3F05(学生講演)] イオン液体／金属スパッタリングにより作製した NiRh複合ナノ粒子の尿素酸化活性

○落合 康介[1]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1]（1. 名古屋大学大学院　工学研究科、2. 大阪大学大学院　工学研究科）

10:00 ～ 10:15

[3F06(学生講演)] ケトエステル系溶媒を用いた超濃厚LiFSA電解液の分子レベル構造解析

○江原 寧々[1]、上野 和英[2]、藤井 健太[1]（1. 山口大学、2. 横浜国立大学）

10:15 ～ 10:30

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション5（一般講演/学生講演）

座長:津田 哲哉(大阪大学)
10:45 ～ 11:30 S6会場 (オンライン)

[3F07(一般講演)] カルバゾールとビオロゲンによる電荷移動相互作用を有するイオン液体の電気化学物性

○田原 弘宣[1]、田中 雄大[1]、山本 祥子[1]、米盛 茂樹[1]、相樂 隆正[1]（1. 長崎大学）

10:45 ～ 11:00

[3F08(学生講演)] 高濃度 Li塩溶液におけるイオン相関とLiイオン輸送特性への影響

○重信 圭佑[1]、柴田 雅之[2]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1]、藤井 健太[2]、上野 和英[1]（1. 横浜国立大学、2. 山口大学）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

[3F09(学生講演)] 高濃度 Li塩溶液希釈系における Liイオン輸送特性の調査

○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院）

11:15 ～ 11:30

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション6（学生講演）

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)

11:30 ～ 12:15 S6会場 (オンライン)

[3F10(学生講演)] γ-$LiAlO_2$/三元系共融炭酸塩共存系のイオン伝導に与える固相の影響

○王 佳玥[1]、牧 秀志[1]、松井 雅樹[1]、水畑 穣[1,2] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学）

11:30 ～ 11:45

[3F12(学生講演)] FSA系イオン液体を用いた Na二次電池の充放電挙動に与える電解質中の Na^+イオン濃度の影響

○眞鍋 光毅[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

12:00 ～ 12:15

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション7（受賞講演）

座長:獨古 薫(横浜国立大学)

13:15 ～ 13:45 S6会場 (オンライン)

[3F13(受賞講演)] 非水電解液系における金属電析および金属ナノ粒子作製とエネルギーデバイスへの応用に関する研究

○吉井 一記[1] （1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

13:15 ～ 13:45

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション8（特別講演）

座長:松本 一(産業技術総合研究所)

13:45 ～ 14:15 S6会場 (オンライン)

[3F14(特別講演)] 塩化アルミニウム系イオン液体の電気化学

○津田 哲哉[1] （1. 大阪大学）

13:45 ～ 14:15

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション9（特別講演）

座長:水畑 穣(神戸大学)

14:15 ～ 14:45 S6会場 (オンライン)

[3F15(特別講演)] 溶融塩およびイオン液体中における新規な電気化学反応とその応用

○野平 俊之[1] （1. 京都大学）

14:15 ～ 14:45

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション10（特別講演）

座長:大石 哲雄(産業技術総合研究所)

15:15 ～ 15:45 S6会場 (オンライン)

[3F16(特別講演)] 核燃料の電解還元処理のための LiCl-Li_2O溶融塩中における酸素発生陽極の開発

○坂村 義治[1]、飯塚 政利[1]、小藤 博英[2] （1. (一財)電力中央研究所、2. 日本原子力研究開発機構）

15:15 ～ 15:45

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション11（特別講演）

座長:真嶋 正利(住友電気工業(株))

15:45 ～ 16:15 S6会場 (オンライン)

[3F17(特別講演)] 電気化学的手法を用いた高レベル放射性廃棄物からの長寿命核分裂生成物の分離回収技術

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

15:45 ～ 16:15

2021年3月22日(月)

S7会場

S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション1（一般講演）

座長:鈴木 耕太(東京工業大学)

11:00 ～ 12:00 S7会場 (オンライン)

[1G01(一般講演)] 新物質群フッ化物イオン伝導体 $K_{2-x}Rb_xBiF_5$のイオン伝導性の評価

○丹羽 栄貴[1]、村上 美和[2]、森分 博樹[3]、桑原 彰秀[3]、田港 聡[1]、今西 誠之[1]、森 大輔[1] （1. 三重大学、2. 京都大学、3. ファインセラミックスセンター）

11:00 ～ 11:15

[1G02(一般講演)] Investigations on the NASICON-type solid-state lithium-ion conductors with

©公益社団法人 電気化学会

oxide dispersion

○SONG FANGZHOU[1]、薮塚 武史[1]、高井 茂臣[1]（1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科）

11:15 ～ 11:30

[1G03(一般講演)] 室温マグネシウムイオン伝導性を示す分子結晶 $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2(CH_3OC_5H_9)_2$の合成

○守谷 誠[1]、太田 隆明[1]、内山 翔太[1]（1. 静岡大学）

11:30 ～ 11:45

[1G04(一般講演)] マグネシウム二次電池用正極材料 $MgMn_2O_4$の表面処理による正極特性の改善と結晶・電子構造解析

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

11:45 ～ 12:00

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション2（学生講演）

座長:丹羽 栄貴(三重大学)
13:15 ～ 14:00 S7会場 (オンライン)

[1G05(学生講演)] ペロブスカイト関連構造をもつ酸フッ化物を母体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）

13:15 ～ 13:30

[1G06(学生講演)] 種々の固/固界面における電気二重層効果及び電荷キャリアー蓄積の静的・動的挙動

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

13:30 ～ 13:45

[1G07(学生講演)] オペランドマイクロX線吸収分光法を用いた SOFC空気極近傍の電解質における酸素ポテンシャル二次元分布の実験的評価

○柳 将陽[1]、影山 将汰[1]、木村 勇太[2]、中村 崇司[2]、新田 清文[3]、関澤 央輝[3]、八代 圭司[4]、川田 達也[4]、雨澤 浩史[2]（1. 東北大学大学院工学研究科、2. 東北大学多元物質化学研究所、3. 高輝度光化学研究センター、4. 東北大学大学院環境科学研究科）

13:45 ～ 14:00

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション3（学生講演）

座長:奥山 勇治(宮崎大学)
14:00 ～ 14:45 S7会場 (オンライン)

[1G08(学生講演)] $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$の相転移挙動と H^-導電特性

○岡本 啓[1,2]、竹入 史隆[1,2]、米村 雅雄[3]、齊藤 高志[3]、池田 一貴[3]、大友 季哉[2,3]、神山 崇[2,3]、小林 玄器[1,2]（1. 分子科学研究所、2. 総合研究大学院大学、3. 高エネルギー加速器研究機構）

14:00 ～ 14:15

[1G09(学生講演)] トンネル型構造をもつ新規プロトン導電体 KNi1-xH2x(PO3)3 yH2Oの熱安定性と電気化学特性

○中島 潤[1]、船越 康生[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）

14:15 ～ 14:30

[1G10(学生講演)] ペロブスカイト型酸化物 $Ba_{1-x}Zr_{0.5}In_{0.5}O_{3-\delta}$の電気化学的特性

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

14:30 ～ 14:45

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション4（一般講演/学生講演）

座長:兵頭 潤次(九州大学)
15:15 ～ 16:00 S7会場 (オンライン)

[1G11(学生講演)] プロトン固体酸化物セルの作製と界面層の影響

○秋元 克哉[1]、北野 翔[2]、幅崎 浩樹[2]、青木 芳尚[2]（1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学工学研究員）

15:15 ～ 15:30

[1G12(一般講演)] バリウムジルコネート系プロトン導電性酸化物における水和および酸化還元時の化学ひずみ

○佐藤 隆太[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1]、山内 孝祐[2]、見神 祐一[2]、黒羽 智宏[2]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、雨澤 浩史[1]（1. 東北大学、2. パナソニック）

15:30 ～ 15:45

[1G13(一般講演)] Ybをドープした $BaZrO_3$のプロトン伝導特性と燃料電池への応用

○奥山 勇治[1]、黒羽 智弘[2]、見神 祐一[2]、山内 孝祐[2]、島田 寛之[3]、山口 祐貴[3]、水谷 安伸[3]（1. 宮崎大学、2. パナソニック株式会社、3.

©公益社団法人 電気化学会

産業技術総合研究所）
15:45 ～ 16:00

S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性
セッション5（一般講演）
座長:青木 芳尚(北海道大学)
16:00 ～ 16:45 S7会場 (オンライン)

[1G14(一般講演)] ストロンチウムセレート系プロトン伝導セルによる水素同位体分離
○吉森 洸平[1]、池田 亨樹、田中 将祐[2]、松本 広重[1]（1. 九州大学、2. 核融合科学研究所）
16:00 ～ 16:15

[1G15(一般講演)] 電気化学的手法による蛍石型酸化物イオン伝導体のプロトンの部分伝導度測定
○山口 拓哉[1]、石山 智大[1]、岸本 治夫[1]、バガリナオ カテリン[1]、山地 克彦[1]（1. 産業技術総合研究所）
16:15 ～ 16:30

[1G16(一般講演)] PO_4鎖をもつ新規プロトン導電体 NaMg1-xLixHx(PO3)3yH2Oの合成と電気化学特性
○上田 直哉[1]、松田 泰明[1]、東本 慎也[1]、船越 康生[1]（1. 大阪工業大学）
16:30 ～ 16:45

2021年3月23日(火)

S7会場

S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性
【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】
セッション6（一般講演）
座長:八代 圭司(東北大学)
09:00 ～ 10:00 S7会場 (オンライン)

[2G01(一般講演)] レーザー CVDを用いた Ni/YSZ多孔質サーメット基板上への YSZ薄膜電解質の作製
○酒井 孝明[1]、嘉藤 徹[1]、田中 洋平[1]、後藤 孝[2]（1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所、2. 東北大学）
09:00 ～ 09:15

[2G02(一般講演)] $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$空気極の中温動作時における空気中の微量ガスによる電極反応阻害現象
○井上 誠也[1]、植野 雄大[1]、畑田 直行[1]、宇田 哲也[1]（1. 京都大学）
09:15 ～ 09:30

[2G03(一般講演)] 酸化物イオンの整流性を利用した高温論理素子の実証
○中村 崇司[1]、本田 美李[1]、木村 勇太[1]、雨澤 浩史[1]（1. 東北大学）
09:30 ～ 09:45

[2G04(一般講演)] P2および P3型 K_xRhO_2の合成および電極特性
○平山 拓海[1]、小原 未来[1]、久保田 圭[1,2]、多々良 涼一[1,2]、駒場 慎一[1,2]（1. 東京理科大学、2. 京都大学 ESICB）
09:45 ～ 10:00

S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性
セッション7（学生講演）
座長:中村 崇司(東北大学)
10:00 ～ 11:00 S7会場 (オンライン)

[2G05(学生講演)] メカノケミカル法による Li_3N-GaN系リチウムイオン伝導体の作製
○木村 拓哉[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1]（1. 大阪府立大学）
10:00 ～ 10:15

[2G06(学生講演)] アンチペロブスカイト型構造を有する固体電解質 Li_2OHBrの全固体リチウム電池への応用
○吉川 慶佑[1]、Manoj Krishna Sugumar[1]、山本 貴之[1]、池田 一貴[2]、本山 宗主[1]、入山 恭寿[1]（1. 名古屋大学大学院、2. 高エネルギー加速器研究機構）
10:15 ～ 10:30

[2G07(学生講演)] 不規則岩塩型 $Li_{1+x}(M,Mn)_{1-x}O_2$の正極特性と逆モンテカルロ法によるカチオン分布の検討
○村上 真輝[1]、北村 尚斗[1]、石田 直哉[1]、井手本 康[1]（1. 東理大理工）
10:30 ～ 10:45

[2G08(学生講演)] イオン液体-水混合電解質における黒鉛電極の電気化学的挙動
○伊藤 優汰[1]、宮崎 晃平[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、安部 武志[1,2]（1. 京大院工、2. 京大院地環堂、3. 京大産官学）
10:45 ～ 11:00

S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性
セッション8（特別講演）
座長:高村 仁(東北大学)
11:00 ～ 11:30 S7会場 (オンライン)

[2G09(特別講演)] リチウム導電性材料の探索、応用と界面反

©公益社団法人 電気化学会

応解析

○鈴木 耕太[1,2]（1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ）

11:00 ～ 11:30

2021年3月22日(月)

S8-1会場

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション1（一般講演/学生講演）

座長:雨澤 浩史(東北大学)
09:00 ～ 09:45 S8-1会場 (オンライン)

[1H01(一般講演)] 材料推薦システムを指針としたリチウム導電体の合成と電気化学特性

○鈴木 耕太[1,2]、中山 威弥[1]、岩水 佑大[1]、世古 敦人[3,2]、平山 雅章[1]、田中 功[3]、菅野 了次[1]（1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ、3. 京都大学）

09:00 ～ 09:15

[1H02(学生講演)] FZ法によるガーネット型リチウムイオン伝導体 $L_{6.3}La_3Zr_{1.65}W_{0.35}O_{12}$単結晶の育成と評価

○穐山 直也[1,2]、石田 直哉[2]、井手本 康[2]、片岡 邦光[1]、秋本 順二[1]（1. 産業技術総合研究所、2. 東京理科大学）

09:15 ～ 09:30

[1H03(一般講演)] メカノケミカル法を用いた Li_4GeO_4ベース酸化物ガラスセラミック電解質の作製と評価

○米田 陽平[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

S8.電池の新しい展開

セッション2（一般講演/学生講演）

座長:秋本 順二(産業技術総合研究所)
09:45 ～ 10:30 S8-1会場 (オンライン)

[1H04(一般講演)] メカノケミカル法を用いた Li_2Oベース固体電解質の作製

○藤田 侑志[1]、川崎 友輔[1]、稲岡 嵩晃[1]、中野 匠[1]、木村 拓哉[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1]（1. 大阪府立大学）

09:45 ～ 10:00

[1H05(学生講演)] 多孔質 $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$を利用した全固体Li二次電池用 $LiCoO_2$の複合電極化とその電気化学的特性

○及川 聖[1]、荒地 良典[1]（1. 関西大学 ）

10:00 ～ 10:15

[1H06(学生講演)] **Mechanisms Governing Reaction Distribution Formation in Solid State Batteries Studied by Using *Operando* CT-XAFS**

○黄 溯[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、関澤 央輝[2]、新田 清文[2]、石黒 志[1]、宇留賀 朋哉[2]、奥村 豊旗[3]、唯 美津木[4]、内本 喜晴[5]、雨澤 浩史[1]（1. 東北大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 産業技術総合研究所、4. 名古屋大学、5. 京都大学）

10:15 ～ 10:30

S8.電池の新しい展開

セッション3（一般講演）

座長:倉谷 健太郎(産業技術総合研究所)
10:45 ～ 11:30 S8-1会場 (オンライン)

[1H08(一般講演)] 硫化物系全固体 LIBのコンディショニング条件検討

○三輪 託也[1]、脇 栄一[1]、泉谷 茉莉[1]、川合 光幹[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）

11:00 ～ 11:15

[1H09(一般講演)] 硫化物全固体 LIBの発熱メカニズム検討

○杉浦 晃一[1]、三輪 託也[1]、川合 光幹[1]、嶋田 幹也[1]、齋藤 喜康[2]（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. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

11:15 ～ 11:30

S8.電池の新しい展開

セッション4（一般講演/学生講演）

座長:一杉 太郎(東京工業大学)
11:30 ～ 12:15 S8-1会場 (オンライン)

[1H10(一般講演)] 全固体電池における Si負極のオペランド断面 SEM測定

○佐々木 勇治[1]、佐野 光[1]、古山 雅孝[1]、柴野 佑紀[1]、長谷川 裕一[1]、山本 祐輝[1]、田中 拓海[1]、福岡 歩[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）

11:30 ～ 11:45

[1H11(一般講演)] 機械学習による硫化物系全固体電池 X線CT像ならびに FIB-SEM像の3次元部材識別

○兒玉 学[1]、大谷 和史[2]、幸 琢寛[2]、蕪木 智裕[2]、平井 秀一郎[1]（1. 東京工業大学、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究セン

©公益社団法人 電気化学会

ター）

11:45 ～ 12:00

[1H12(学生講演)] リチウム金属全固体電池絶縁特性と X線CT/窒素吸着構造計測

○高嶋 快[1]、兒玉 学[1]、平井 秀一郎[1]（1. 東京工業大学）

12:00 ～ 12:15

S8.電池の新しい展開

セッション5（一般講演）

座長:平山 雅章(東京工業大学)

13:15 ～ 14:00 S8-1会場 (オンライン)

[1H13(一般講演)] 硫化物系全固体電池における正極の電極構造と電気化学特性

○金田 理史[1]、矢吹 明法[1]、森野 裕介[1]、大谷 和史[1]、古田 照実[1]、阿部 武志[1]、石黒 恭生[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）

13:15 ～ 13:30

[1H14(一般講演)] 硫化物固体電解質/正極活物質界面における電荷移動抵抗の解析

○森野 裕介[1]、金田 理史[1]、阿部 武志[1]、石黒 恭生[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））

13:30 ～ 13:45

[1H15(一般講演)] 硫化物系固体電解質薄膜を利用した5 V級正極 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$全固体 Li電池の高速充放電

○西尾 和記[1]、今関 大輔[1]、枝村 紅衣[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1,2]、一杉 太郎[1]（1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

13:45 ～ 14:00

S8.電池の新しい展開

セッション6（一般講演/学生講演）

座長:松田 厚範(豊橋技術科学大学)

14:00 ～ 14:45 S8-1会場 (オンライン)

[1H16(学生講演)] 逆蛍石型 Li_3CuS_2の全固体電池における電極特性と反応機構

○川﨑 友輔[1]、阿山 知司[1]、塚崎 裕文[1]、森 茂生[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1]（1. 大阪府立大学）

14:00 ～ 14:15

[1H17(一般講演)] 高耐湿性と高イオン伝導度の両立に向けた硫化物固体電解質の作製

○乙山 美紗恵[1]、倉谷 健太郎[1]、小林 弘典[1]（1. 産業技術総合研究所）

14:15 ～ 14:30

[1H18(一般講演)] 硫化物系固体電解質の伝導度の湿分による劣化と加熱による回復

○佐野 光[1]、森野 裕介[1]、松村 安行[1]、阿部 武志[1]、石黒 恭生[1]、作田 敦[2]、佐藤 大輝[3]、今西 哲士[3]、福井 賢一[3]、高橋 司[4]、平野 武広[5]、堀 智[5]、菅野 了次[5]（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. 大阪府立大学、3. 大阪大学、4. 三井金属、5. 東京工業大学）

14:30 ～ 14:45

S8.電池の新しい展開

セッション7（一般講演/学生講演）

座長:作田 敦(大阪府立大学)

15:15 ～ 16:00 S8-1会場 (オンライン)

[1H19(一般講演)] 硫黄正極複合体の高エネルギー密度化と電気化学特性

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

15:15 ～ 15:30

[1H20(学生講演)] 全固体 Li-S電池用 Li_2S正極材料の CaX_2 (X = Cl, Br, I)添加による電気化学活性の改善

○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）

15:30 ～ 15:45

[1H21(一般講演)] 全固体硫黄電池の実現に向けた硫化物固体電解質複合材料内の輸送評価

○大野 真之[1]（1. 九州大学）

15:45 ～ 16:00

S8.電池の新しい展開

セッション8（一般講演）

座長:菅野 了次(東京工業大学)

16:00 ～ 17:00 S8-1会場 (オンライン)

[1H22(一般講演)] 高出力 LiS電池向け硫黄正極材

○藤本 美咲[1]、小野 正樹[1]、伊藤 淳史[1]、荻原 航[1]、諸岡 正浩[1]、ロゼロ　ナバロ ナタリー　カロリーナ[2]、忠永 清治[2]（1. 日産自動車株式会社、2. 北海道大学）

16:00 ～ 16:15

[1H23(一般講演)] 硫化物固体電解質の溶解-再析出によるイオン伝導度低下要因解析

○小野 正樹[1]、藤本 美咲[1]、伊藤 淳史[1]、荻原 航[1]、諸岡 正浩[1]（1. 日産自動車株式会社）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

[1H24(一般講演)] シート型全固体電池の層間抵抗の解析
○山本 祐輝[1]、伊藤 宏[1]、田中 拓海[1]、菅原 亮[1]、福岡 歩[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）
16:30 ～ 16:45

[1H25(一般講演)] 硫化物系全固体電池の短絡時におけるリチウム金属の析出挙動
○長谷川 裕一[1]、幸 琢寛[1]、牟田 隆寿[1]、山本 祐輝[1]、松村 安行[1]、佐々木 勇治[1]、菅原 亮[1]、安田 博文[1]、福岡 歩[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）
16:45 ～ 17:00

2021年3月23日(火)

S8-1会場

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション9（一般講演/学生講演）

座長:獨古 薫(横浜国立大学)
09:00 ～ 09:45 S8-1会場 (オンライン)

[2H01(学生講演)] スクシノニトリル系分子結晶電解質の高速リチウムイオン伝導機構の分子動力学解析
○佐々木 遼馬[1,2]、守谷 誠[3]、渡邊 佑紀[1]、西尾 和記[1]、一杉 太郎[1]、館山 佳尚[1,2] （1. 東京工業大学、2. 物質・材料研究機構、3. 静岡大学）
09:00 ～ 09:15

[2H02(学生講演)] Li(FSI)$(SN)_2$有機結晶電解質を用いた薄膜型電池の作製と電池特性評価
○渡邊 佑紀[1]、田中 健二郎[2]、西尾 和記[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1,3]、守谷 誠[2]、一杉 太郎[1] （1. 東工大物質理工、2. 静岡大、3. JSTさきがけ）
09:15 ～ 09:30

[2H03(一般講演)] 金属リチウムの溶解析出の可逆性に及ぼすポリイミドセパレータの厚みの影響
○大賀 慎之輔[1]、武吉 潤也[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）
09:30 ～ 09:45

S8.電池の新しい展開

セッション10（学生講演）

座長:片山 祐(山口大学)
09:45 ～ 10:30 S8-1会場 (オンライン)

[2H04(学生講演)] Nylon11ナノファイバーを基盤とした高塩濃度固体高分子電解質のリチウム伝導特性
○横田 のはら[1]、田中 学[1]、川上 浩良[1] （1. 東京都立大学）
09:45 ～ 10:00

[2H05(学生講演)] 均一高分子網目構造を有する Li塩含有 TetraPEG電解質の物性およびイオン配位構造
○池田 奈美恵[1]、藤井 健太[1] （1. 山口大学）
10:00 ～ 10:15

[2H06(学生講演)] 高分子均一網目からなる高 Li塩濃度ゲル電解質の物性と電池適用
○田崎 菜摘[1]、橋本 慧[2]、宇賀田 洋介[1]、藤城 美希[1]、上野 和英[1]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[1] （1. 横浜国大院工、2. 横浜国大IAS）
10:15 ～ 10:30

S8.電池の新しい展開

セッション11（特別講演/受賞講演）

座長:今西 誠之(三重大学)
10:45 ～ 11:45 S8-1会場 (オンライン)

[2H07(特別講演)] 硫化物固体電解質を用いた全固体電池の開発
○林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）
10:45 ～ 11:15

[2H08(受賞講演)] リチウムイオン電池向け高耐熱電解質の研究開発
○奥村 壮文[1]、川治 純[1] （1. (株)日立製作所 研究開発グループ）
11:15 ～ 11:45

2021年3月24日(水)

S8-1会場

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション12（一般講演）

座長:館山 佳尚(物質・材料研究機構)
09:00 ～ 09:45 S8-1会場 (オンライン)

[3H01(一般講演)] 難黒鉛化性炭素電極/固体電解質界面におけるナトリウムイオン移動抵抗の解析
○吉田 恭輔[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部）
09:00 ～ 09:15

[3H02(一般講演)] 酸化物型全固体ナトリウム電池の充放電特性
○小林 剛[1]、沓澤 大[1]、小宮 世紀[1]、大沼 敏治[1] （1. (一財)電力中央研究所）
09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

[3H03(一般講演)] NASICON型固体電解質における Mg置換効果

○小宮 世紀[1]、小林 剛[1] （1. 電力中央研究所）

09:30 ～ 09:45

S8.電池の新しい展開

セッション13（一般講演/学生講演）

座長:棟方 裕一(東京都立大学)
09:45 ～ 10:30 S8-1会場 (オンライン)

[3H04(一般講演)] 全固体 Li電池における電気分極層の導入による電極/集電体界面抵抗低減

○西尾 和記[1]、今関 大輔[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1,2]、一杉 太郎[1] （1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

09:45 ～ 10:00

[3H05(学生講演)] 硫化物系固体電解質を用いた薄膜型モデル全固体 Li電池の作製

○武田 祐希[1]、今関 大輔[1]、枝村 紅衣[1]、西尾 和記[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1,2]、一杉 太郎[1] （1. 東工大物質理工 、2. JSTさきがけ）

10:00 ～ 10:15

[3H06(一般講演)] Anatase型 TiO_2エピタキシャル膜電極/固体電解質モデル界面の構築とリチウム脱挿入反応解析

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

10:15 ～ 10:30

S8.電池の新しい展開

セッション14（学生講演）

座長:忠永 清治(北海道大学)
10:45 ～ 11:15 S8-1会場 (オンライン)

[3H07(学生講演)] ナノ電気化学セル顕微鏡解析による全固体Liイオン電池用固体電解質表面の評価

○立野 佑太[1]、熊谷 明哉[2,3,1]、井田 大貴[4,1,5]、高橋 康史[6,5]、末永 智一[1]、珠玖 仁[1] （1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 東北大学材料化学高等研究所、3. 物質材料研究機構、4. 東北大学学際フロンティア研究所、5. 科学技術振興機構さきがけ、6. 金沢大学ナノ生命科学研究所）

10:45 ～ 11:00

[3H08(学生講演)] 水素化物 $Mg(BH_4)_2$負極のリシエーション過程における固体電解質自己生成反応

○佐藤 寛基[1]、猪石 篤[2,3]、坂本 遼[1]、南 浩成[4]、泉 博章[4]、出田 圭子[2]、岡田 重人[2,3] （1. 九州大学 総合理工学府、2. 九州大学 先導物質化学研究所、3. 京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット、4. スズキ株式会社）

11:00 ～ 11:15

S8.電池の新しい展開

セッション15（特別講演）

座長:岡田 重人(九州大学)
11:15 ～ 12:15 S8-1会場 (オンライン)

[3H09(特別講演)] チタン酸化物系負極を用いた大型リチウムイオン電池

○高見 則雄[1] （1. (株)東芝）

11:15 ～ 11:45

[3H10(特別講演)] リチウム・ナトリウム・カリウム層状酸化物における固体化学と電気化学

○久保田 圭[1] （1. 東京理科大学）

11:45 ～ 12:15

S8.電池の新しい展開

セッション16（一般講演/学生講演）

座長:小林 弘典(産業技術総合研究所)
13:15 ～ 14:00 S8-1会場 (オンライン)

[3H11(学生講演)] $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$正極結晶方位が全固体 Li電池の電池特性に与える影響

○枝村 紅依[1]、西尾 和記[1]、今関 大輔[1]、須藤 幹人[2]、松崎 晃[2]、清水 亮太[1,3]、一杉 太郎[1] （1. 東工大物質理工、2. JFEスチール、3. JSTさきがけ）

13:15 ～ 13:30

[3H12(学生講演)] チタン酸リチウムのメッシュ型参照極を用いた全固体三極式セルにおけるインピーダンス測定

○福西 吾郎[1]、田淵 真優[1]、池澤 憲篤[1]、岡島 武義[1]、北村 房男[1]、鈴木 耕太[1]、平山 雅章[1]、菅野 了次[1]、荒井 創[1] （1. 東京工業大学）

13:30 ～ 13:45

[3H13(一般講演)] 硫化物系全固体電池の拘束下における充放電時の厚み変位

○牟田 隆寿[1]、幸 琢寛[1]、大谷 和史[1]、古田 照実[1]、安田 博文[1]、蕪木 智裕[1]、石黒 恭生[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）

13:45 ～ 14:00

S8.電池の新しい展開

セッション17（一般講演/学生講演）

座長:白仁田 沙代子(長岡技術科学大学)
14:00 ～ 14:45 S8-1会場 (オンライン)

©公益社団法人 電気化学会

[3H14(一般講演)] 定期的な放電を含むフロート充電時に進行するリチウムイオン電池の劣化解析

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

14:00 ～ 14:15

[3H15(学生講演)] 蓄電池内部電流密度分布可視化技術を用いた電流局所集中原因特定に関する研究

○松田 聖樹[1]、鈴木 章吾[1]、木村 建次郎[1]、小林 弘典[2]、倉谷 健太郎[2]、奥村 豊旗[2]、美馬 勇輝[3]、木村 憲明[3] （1. 神戸大学、2. 産業技術総合研究所、3. Integral Geometry Science ）

14:15 ～ 14:30

[3H16(一般講演)] 充電時の一時的な温度上昇挙動についての要因分析

○川瀬 誠[1]、森 綾香[1]、渡辺 健[1]、内藤 均[1] （1. (国研)宇宙航空研究開発機構）

14:30 ～ 14:45

S8.電池の新しい展開

セッション18（学生講演）

座長:鹿野 昌弘(産業技術総合研究所)

15:15 ～ 16:00 S8-1会場 (オンライン)

[3H17(学生講演)] Co系正極材料を有する3極式ラミネート型リチウムイオン二次電池の微分容量曲線解析

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

15:15 ～ 15:30

[3H18(学生講演)] 1 ˚C劣化させたリチウムイオン二次電池の異なる昇温速度下の熱暴走試験

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

15:30 ～ 15:45

[3H19(学生講演)] 高温環境下におけるリチウムイオン二次電池の充放電および保管劣化と熱暴走

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

15:45 ～ 16:00

S8.電池の新しい展開

セッション19（一般講演/学生講演）

座長:森 大輔(三重大学)

16:00 ～ 17:00 S8-1会場 (オンライン)

[3H20(学生講演)] 新規フッ化物イオン伝導体 La-Sr-F-Sの合成と電気化学特性評価

○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）

16:00 ～ 16:15

[3H21(一般講演)] フルオロハイドロジェネートイオン液体電解質中における銀正極の充放電挙動

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

16:15 ～ 16:30

[3H22(一般講演)] 種々の電解液におけるセリウム系負極の電気化学的挙動

○八木橋 嶺[1]、横山 悠子[2]、近藤 靖幸[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,3]、安部 武志[1,3] （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、3. 京都大学大学院地球環境学堂）

16:30 ～ 16:45

[3H23(一般講演)] 固体電解質／液体電解質界面のフッ化物イオン移動挙動

南部 裕輝[1]、片倉 誠士[1]、嶺重 温[2]、○福塚 友和[1]、安部 武志[3] （1. 名古屋大学、2. 兵庫県立大学、3. 京都大学）

16:45 ～ 17:00

2021年3月22日(月)

S8-2会場

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1（一般講演）

座長:栄部 比夏里(産業技術総合研究所)

09:00 ～ 09:45 S8-2会場 (オンライン)

[1I01(一般講演)] 黒鉛の表面構造が SEIの特性に与える影響

○増田 佳穂[1]、稲生 朱音[2,5]、近藤 靖幸[3]、横山 悠子[4]、宮原 雄人[2]、宮崎 晃平[2,3]、安部 武志[2,3] （1. 東海カーボン（株）、2. 京大院工、3. 京大地環堂、4. 京大産官学、5. 兵庫県立大院工）

09:00 ～ 09:15

[1I02(一般講演)] 黒鉛へのリチウムイオン挿入脱離挙動に及ぼす電極構造の影響(2)

○丸山 翔平[1]、丸山 純[1] （1. 大阪産業技術研究所）

©公益社団法人 電気化学会

09:15 ～ 09:30

[1I03(一般講演)] 第一原理計算を用いた Li挿入グラファイトの熱力学的安定性の解析

○春山 潤[1]、高木 繁治[2]、下田 景士[2]、渡邊 巖[2]、袖山 慶太郎[3]、池庄司 民夫[4]、大谷 実[4] （1. 東京大学、2. 京都大学、3. 物質・材料研究機構、4. 産業技術総合研究所）

09:30 ～ 09:45

S8.電池の新しい展開

セッション2（一般講演/学生講演）

座長:谷口 泉(東京工業大学)
09:45 ～ 10:30 S8-2会場 (オンライン)

[1I04(学生講演)] LIB用電解質中における酸化グラフェンナノリボンの電気化学的挙動

宇井 幸一[1]、○川端 佳人[1]、Md. Mijanur Rahman[1]、孫 嘉良[2]、中山 敦子[1]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学大学院、2. 長庚大学）

09:45 ～ 10:00

[1I05(一般講演)] リチウムケイ化物からなる負極の電気化学的性質

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

10:00 ～ 10:15

[1I06(学生講演)] Pドーピングが Li吸蔵にともなう Si粒子の膨張におよぼす影響

○中野 拓磨[1,3]、道見 康弘[2,3]、薄井 洋行[2,3]、家氏 直哉[1,3]、安藤 明寛[1,3]、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）

10:15 ～ 10:30

S8.電池の新しい展開

セッション3（一般講演/学生講演）

座長:坂口 裕樹(鳥取大学)
10:45 ～ 11:30 S8-2会場 (オンライン)

[1I07(学生講演)] Hierarchical porous architectures derived from low-cost biomass equisetum arvense as a promising anode material for lithium-ion batteries

○チン ゲイ[1] （1. 九州工業大学）

10:45 ～ 11:00

[1I08(一般講演)] Si負極への Liプレドープにおける Li-ナフタレニド溶液の溶媒種の影響

○齋藤 守弘[1]、石井 駿也[2]、日又 悠輔[1]、福西 美香[1]、栄部 比夏里[3] （1. 成蹊大学、2. 東京農工大学、3. 産業技術総合研究所）

11:00 ～ 11:15

[1I09(一般講演)] 炭酸ガスを用いたナノ Si含有水系スラリーの水素抑制技術と電極特性

○一ノ谷 裕常[1]、大西 慶一郎[1]、浅見 圭一[1]、池内 勇太[2]、坂本 太地[2]、山下 直人[2]、向井 孝志[2] （1. 日本スピンドル製造株式会社、2. ATTACCATO合同会社）

11:15 ～ 11:30

S8.電池の新しい展開

セッション4（一般講演/学生講演）

座長:道見 康弘(鳥取大学)
11:30 ～ 12:15 S8-2会場 (オンライン)

[1I10(一般講演)] 高分解能蛍光 X線分析法による Si系負極の状態分析

○高原 晃里[1]、庄司 孝[1]、伊藤 嘉昭[1]、河原 直樹[1]、堂井 真[1]、小林 弘典[2] （1. (株)リガク、2. 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

[1I11(一般講演)] Si系負極の特性向上のための Li-Siナノ複合体の合成と構造, 電気化学評価

○淺野 翔[1]、平山 雅章[1]、畠 純一[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[2] （1. 東京工業大学 物質理工学院、2. 東京工業大学　科学技術創成研究院）

11:45 ～ 12:00

[1I12(学生講演)] Hollow-Structure Engineering of Silicon-Carbon Anode for Ultra-Stable Lithium-ion Batteries

○LIU HONGBIN[1]、CHEN YUN[1]、ZHAO YUE[1]、JIANG BO[1]、MA TINGLI[1] （1. 九州工業大学）

12:00 ～ 12:15

S8.電池の新しい展開

セッション5（一般講演）

座長:西川 慶(物質・材料研究機構)
13:15 ～ 14:00 S8-2会場 (オンライン)

[1I13(一般講演)] リチウム金属負極の表面コーティングによる二次電池の長寿命化検討

○Yong Che[1]，Henghui Xu[2]，Yutao Li[2]，John Goodenough[2]，Fandong Meng[1]，髙橋 勉[1]，宮川絢太郎[3]，高柳良基[3]，齊藤貴也[3] （1. Enpower Japan Corp.、2. University of Texas

©公益社団法人 電気化学会

at Austin、3.ソフトバンク株式会社）

13:15 ～ 13:30

[1I14(一般講演)] 金属リチウムの溶解析出制御を目的とした銅集電体の被膜設計

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

13:30 ～ 13:45

[1I15(一般講演)] 無機材料薄膜を被覆したリチウム金属負極の電気化学特性

吉川 輝武[1]、○田港 聡[1]、宮川 絢太郎[2]、齊藤 貴也[2]、森 大輔[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学、2. ソフトバンク株式会社）

13:45 ～ 14:00

S8.電池の新しい展開

セッション6（一般講演/学生講演）

座長:高井 茂臣(京都大学)
14:00 ～ 14:45 S8-2会場 (オンライン)

[1I16(一般講演)] 泳動電着法を利用したLiイオン電池負極材料用ナノ粒子の電気化学計測

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

14:00 ～ 14:15

[1I17(一般講演)] Roll to Roll Liプレドープの高速化基礎検討

○鈴木 浩史[1]、薬師寺 広基[1]、山本 雅浩[1]、相田 一成[1]、直井 雅也[1]、小島 健治[1] （1. 武蔵エナジーソリューションズ株式会社）

14:15 ～ 14:30

[1I18(学生講演)] セルロースナノファイバーをバインダーに用いたLIB負極用ナノカーボン複合膜の開発

○本田 志穂[1]、原 正則[1]、吉村 雅満[1] （1. 豊田工業大学大学院）

14:30 ～ 14:45

S8.電池の新しい展開

セッション7（一般講演/学生講演）

座長:萩原 理加(京都大学)
15:15 ～ 16:00 S8-2会場 (オンライン)

[1I19(学生講演)] 高安全性と大容量を両立したLIB負極用のTiO_2-TiN/Sn-SnO_2複合皮膜の創製および電気化学特性評価

○陳 雪雯[1]、呉 松竹[1]、松原 孝至[1]、日原 岳彦[1]、八代 仁[2] （1. 名古屋工業大学、2. 岩手大学）

15:15 ～ 15:30

[1I20(学生講演)] 4 V級カリウムイオン電池用有機電解液の開発

○保坂 知宙[1]、松山 達央[1]、久保田 圭[1,2]、多々良 涼一[1,2]、駒場 慎一[1,2] （1. 東京理科大学、2. 京都大学ESICB）

15:30 ～ 15:45

[1I21(一般講演)] 金属カリウムによる有機電解液の不純化がカリウムイオン電池特性に与える影響

○多々良 涼一[1,2]、松山 達央[1]、保坂 知宙[1]、久保田 圭[1,2]、安野 聡[3]、駒場 慎一[1,2] （1. 東京理科大学、2. 京都大学ESICB、3. 公益財団法人高輝度光科学研究センター）

15:45 ～ 16:00

S8.電池の新しい展開

セッション8（一般講演/学生講演）

座長:喜多條 鮎子(山口大学)
16:00 ～ 17:00 S8-2会場 (オンライン)

[1I22(学生講演)] Naイオン電池用硫酸バナジウム新規正極材料の電気化学特性

○西尾 陽[1]、伊舎堂 雄二[1]、中本 康介[1,2]、南 浩成[3]、泉 博章[3]、猪石 篤[1,2]、岡田 重人[1,2] （1. 九州大学、2. 京都大学　ESICB、3. スズキ株式会社）

16:00 ～ 16:15

[1I23(学生講演)] 3,6-ジフェニルテトラジンのNaイオン電池正極特性

○渡辺 隼[1]、古澤 将樹[2]、田島 正俊[3]、中本 康介[2]、岡田 重人[2]、アルブレヒト 建[2,4] （1. 九大院総合理工学府、2. 九大先導研、3. 九大院統合新領域、4. JSTーさきがけ）

16:15 ～ 16:30

[1I24(一般講演)] グライム系電解液に適合するNaイオン蓄電池正極用層状酸化物の合成

○時田 祐輔[1]、久保田 圭[1,2]、多々良 涼一[1]、ムスタファ ゴクタス[3]、フィリップ アデルヘルム[3]、駒場 慎一[1,2] （1. 東京理科大学、2. 京都大学ESICB、3. ベルリン・フンボルト大学）

16:30 ～ 16:45

[1I25(一般講演)] Na欠損型層状酸化物のNa補填用電極添加剤の開発

○松﨑 正義[1]、黒木 和俊[1]、時田 祐輔[1]、久保田 圭[1]、多々良 涼一[1]、梅津 和照[2]、岡田 宣宏[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 旭化成（株））

16:45 ～ 17:00

2021年3月23日(火)

S8-2会場

©公益社団法人 電気化学会

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション9（一般講演/学生講演）

座長:宮崎 晃平(京都大学)

09:00 ～ 09:45 S8-2会場 (オンライン)

[2I01(学生講演)] Na_2CO_3過剰添加により調製した$NaTi_2(PO_4)_3$負極のサイクル特性改善

○山下 真歩[1]、喜多條 鮎子[1]、小林 渉[2]、岡田 昌樹[2] （1. 山口大学、2. 東ソー）

09:00 ～ 09:15

[2I02(一般講演)] メカニカルミリングにより作製したマイクロサイズ Sn／ AB複合体を負極に用いたナトリウムイオン電池の電気化学特性

○丸林 良嗣[1]、山本 佳嗣[1]、廣田 充弘[2] （1. 三重県工業研究所、2. トライス株式会社）

09:15 ～ 09:30

[2I03(学生講演)] Controllable synthesis of orderly layered $VMoS_2$ as anode with super electrochemical performance for sodium ion batteries

○岳 喜岩[1]、王 佳佳[1]、何 [1]、 召[1]、于 涛[1]、吉田 暁弘[1,2]、阿布 里提[1]、官 国清[1,2] （1. 弘前大学、2. 弘前大学地域戦略研究所）

09:30 ～ 09:45

S8.電池の新しい展開

セッション10（一般講演/学生講演）

座長:薄井 洋行(鳥取大学)

09:45 ～ 10:30 S8-2会場 (オンライン)

[2I04(一般講演)] グルコン酸塩由来ハードカーボンの合成とNa電池負極特性

○田中 陽子[1]、五十嵐 大輔[1]、久保田 圭[1,2]、多々良 良一[1,2]、駒場 慎一[1,2] （1. 東京理科大学、2. 京都大学 ESICB）

09:45 ～ 10:00

[2I05(一般講演)] 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

○辻本 尚大[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部）

10:00 ～ 10:15

[2I06(学生講演)] 表面改質した低温焼成易黒鉛化炭素のNa吸蔵・放出特性　ー複合表面改質の焼成温度に関する系統的評価ー

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

10:15 ～ 10:30

2021年3月24日(水)

S8-2会場

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション11（一般講演/学生講演）

座長:嵯峨根 史洋(静岡大学)

09:00 ～ 09:45 S8-2会場 (オンライン)

[3I01(学生講演)] Mg二次電池正極材料α $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$-(1-α)$Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$($\alpha$=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9)の電池特性の評価と平均・局所構造解析

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

09:00 ～ 09:15

[3I02(一般講演)] マグネシウム二次電池正極材料α $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$-(1-α)$Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$系酸化物の理論計算を用いた安定構造および電子構造解析

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

09:15 ～ 09:30

[3I03(一般講演)] Mg二次電池スピネル型正極材料$Mg_{1.33}(V_{1.67-x}Mn_x)O_4$の電池特性と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造解析

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

09:30 ～ 09:45

S8.電池の新しい展開

セッション12（一般講演/学生講演）

座長:本間 格(東北大学)

09:45 ～ 10:30 S8-2会場 (オンライン)

[3I04(一般講演)] マグネシウム二次電池正極材料 $Mg_x(V, Ni, Co)_{2-x}O_4$の結晶・電子構造及び二次電池特性

○加納 顕人[1]、石田 直哉[1]、張 永[2]、金村 聖志[2]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工、2. 都立大）

09:45 ～ 10:00

[3I05(学生講演)] マグネシウム二次電池正極材料$Mg(Co,Ni,Mn)_{2-x}Al_xO_4$の電池特性および結晶・電子構造

○平田 悠貴[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本

©公益社団法人 電気化学会

康[1]（1. 東理大理工）
10:00 ～ 10:15

[3I06(一般講演)] BH_4^-を含んだグライム系電解系における Mg析出溶解反応の”その場”観察
西川 尚志[1]、○嵯峨根 史洋[1]（1. 静岡大学）
10:15 ～ 10:30

S8.電池の新しい展開
セッション13（一般講演/学生講演）
座長:内本 喜晴(京都大学)
10:45 ～ 11:15 S8-2会場 (オンライン)

[3I07(学生講演)] スルホン系電解液を用いたマグネシウム金属負極の溶解析出挙動の解析
○鷲尾 歩[1]、副田 和位[1]、石川 正司[1]（1. 関西大学）
10:45 ～ 11:00

[3I08(一般講演)] ポリイミドセパレータを用いた金属マグネシウムの溶解析出反応の解明
○斎藤 誠[1]、中林 志達[1]、張 永[1]、金村 聖志[1]（1. 東京都立大学）
11:00 ～ 11:15

S8.電池の新しい展開
セッション14（一般講演/学生講演）
座長:渡邉 正義(横浜国立大学)
13:15 ～ 14:00 S8-2会場 (オンライン)

[3I09(一般講演)] 電解液の HF低減技術と低 HF電解液が電池性能に与える影響
○中村 彰[1]、合庭 健太[1]、吉永 尚哉[1]（1. オルガノ株式会社）
13:15 ～ 13:30

[3I10(一般講演)] リチウムイオン電池正極における有機電解液の反応解析
○川相 誓也[1]、村山 美乃[1]、日浅 巧[2]、三田 洋樹[2]、本橋 一成[2]、山本 英治[1]、徳永 信[1]（1. 九州大学大学院理学府化学専攻、2. 株式会社村田製作所）
13:30 ～ 13:45

[3I11(学生講演)] 2,2,2-trifluoroethyl acetate を溶媒とする超濃厚電解液の溶液構造と電気化学特性
○越智 梨瑚[1]、三村 英之[2]、藤井 健太[1]（1. 山口大学、2. 東ソー・ファインケム(株)）
13:45 ～ 14:00

S8.電池の新しい展開
セッション15（一般講演/学生講演）
座長:石川 正司(関西大学)
14:00 ～ 14:45 S8-2会場 (オンライン)

[3I12(一般講演)] Li[$N(CF_3SO_2)_2$]-スルホラン系電解液中における Li析出・溶解反応に対する Solid Electrolyte Interphaseの影響
○西川 みか[1]、内谷 僚宏[1]、松本 崇敬[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1]（1. 慶應義塾大学）
14:00 ～ 14:15

[3I13(学生講演)] リチウム金属表面におけるスルホラン系高濃度電解液の還元分解機構
○宇賀田 洋介[1]、多々良 涼一[1]、上野 和英[1]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[1]（1. 横浜国大院工、2. 横浜国大IAS）
14:15 ～ 14:30

[3I14(学生講演)] ポリスルフィド難溶性電解液と多機能添加剤チタンブラック含有硫黄正極を用いたリチウム硫黄電池
○李 尚霖[1]、劉 佳麗[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1]（1. 横浜国立大学）
14:30 ～ 14:45

S8.電池の新しい展開
セッション16（一般講演/学生講演）
座長:片山 靖(慶應義塾大学)
15:15 ～ 16:00 S8-2会場 (オンライン)

[3I15(一般講演)] ミクロ多孔性活性炭-硫黄複合正極を用いた Li-S電池におけるクロロ置換電解液の効果
○松井 由紀子[1]、石川 正司[1]（1. 関西大学）
15:15 ～ 15:30

[3I16(学生講演)] Li-S電池用途の窒素含有ミクロ多孔性活性炭-硫黄複合体正極に適したスルホラン電解液の開発
○殿納屋 剛[1]、松井 由紀子[1]、日名子 英範[2]、石川 正司[1]（1. 関西大学、2. 旭化成株式会社）
15:30 ～ 15:45

[3I17(学生講演)] ポリグリシドール修飾ミクロ多孔性カーボンを利用した Li-S電池正極の性能向上
○吉田 瑠那[1]、石川 正司[1]（1. 関西大学）
15:45 ～ 16:00

S8.電池の新しい展開
セッション17（学生講演）
座長:門間 聰之(早稲田大学)
16:00 ～ 16:30 S8-2会場 (オンライン)

[3I18(学生講演)] Electrochemical characterization of lithium-sulfur battery with free-standing nanofibrous SiO_2/C interlayer

©公益社団法人 電気化学会

○Belgibayeva Ayaulym[1]、谷口 泉[1] （1. 東京工業大学）

16:00 ～ 16:15

[3I19(学生講演)] **Uniformly Fe_3O_4-impregnated carbon microspheres as a redox mediator for Li-sulfur batteries**

○Adi Akylbek[1]、Taniguchi Izumi[1] （1. 東京工業大学）

16:15 ～ 16:30

2021年3月22日(月)

S8-3会場

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1（一般講演）

座長:藪内 直明(東京電機大学)
09:00 ～ 09:45 S8-3会場 (オンライン)

[1J01(一般講演)] ベイズ最適化による $LiNiO_2$サイクル特性向上へ向けた添加元素の探索

○吉田 智大[1]、前園 涼[2]、本郷 研太[3] （1. 住友金属鉱山株式会社、2. 北陸先端科学技術大学院大学　情報科学系、3. 北陸先端科学技術大学院大学　情報社会基盤研究センター）

09:00 ～ 09:15

[1J02(一般講演)] Ni-rich系 $LiNi_xAl_{1-x}O_2$(x=0.95, 0.92)層状正極活物質の合成と電気化学特性

○金田 治輝[1,2]、古市 佑樹[1]、池澤 篤憲[2]、荒井 創[2] （1. 住友金属鉱山（株）、2. 東京工業大学）

09:15 ～ 09:30

[1J03(一般講演)] Ni-rich正極材料における Co, Al, Mn置換の効果

○東間 崇洋[1]、前園 涼[2]、本郷 研太[2] （1. 住友金属鉱山(株)、2. 北陸先端科学技術大学院大学）

09:30 ～ 09:45

S8.電池の新しい展開

セッション2（一般講演/学生講演）

座長:折笠 有基(立命館大学)
09:45 ～ 10:30 S8-3会場 (オンライン)

[1J04(学生講演)] 0.1Cでリチウム脱離した $Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (x = 0.09) の緩和解析

○亢 健[1]、高井 茂臣[1]、藪塚 武史[1]、八尾 健[2] （1. 京都大学エネルギー科学研究科、2. 京都大学）

09:45 ～ 10:00

[1J05(一般講演)] Li(Ni,Co,Mn)O2多孔質正極材における組成検討

○松本 大地[1]、菅沼 慎介[1]、林 一英[1] （1. 住友金属鉱山株式会社）

10:00 ～ 10:15

[1J06(一般講演)] 三元系正極材（ LiNixCoyMnzO2）の劣化要因解析

○黄 嵩凱[1]、菅沼 慎介[1]、林 一英[1] （1. 住友金属鉱山）

10:15 ～ 10:30

S8.電池の新しい展開

セッション3（一般講演/学生講演）

座長:北村 尚斗(東京理科大学)
10:45 ～ 11:30 S8-3会場 (オンライン)

[1J07(一般講演)] タングステン酸リチウム被覆による Ni系正極活物質の耐久性向上

○藤本 宰平[1]、岡本 遼介[1]、林 一英[1] （1. 住友金属鉱山株式会社）

10:45 ～ 11:00

[1J08(学生講演)] TiO_xと Li_2CO_3のダブルコーティングによる $LiNi_aCo_bAl_{1-a-b}O_2$ (a >0.85) 正極の耐水性の向上および水系バインダー工程への適用

○渡邉 達也[1]、平井 孝仁[1]、安藤 風馬[1]、鵜川 晋作[2]、イ ホジン[2]、入井 友海太[3]、槙 文彦[3]、郡司 貴雄[1]、武 建飛[4]、大坂 武男[5]、松本 太[1] （1. 神奈川大学、2. JSR株式会社、3. 日本化学産業株式会社、4. 青島産業エネルギー貯蔵技術研究所、5. 神奈川大学工学研究所）

11:00 ～ 11:15

[1J09(学生講演)] カソード電解質界面（ CEI）の形成による水系リチウム二次電池用 LiNiO2電極の電気化学特性向上とそのメカニズムの究明

○李 昌熹[1]、横山 悠子[3]、近藤 靖幸[2]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京大院工、2. 京大地環堂、3. 京大産官学）

11:15 ～ 11:30

S8.電池の新しい展開

セッション4（一般講演/学生講演）

座長:松本 太(神奈川大学)
11:30 ～ 12:15 S8-3会場 (オンライン)

[1J10(一般講演)] SEM-SXESを用いた $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$電極の解析

○岡本 遼介[1]、寺内 正己[2] （1. 住友金属鉱山株式会社、2. 東北大学 多元物質科学研究所）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

[1J11(学生講演)] $LiMnO_2$の相変化挙動に影響する因子の検討

○大黒 祐奈[1]、佐藤 貴仁[2]、藪内 直明[3]、高田 拡嗣[3]、藤井 康浩[3] （1. 横浜国立大学、2. 東京電機大学、3. 東ソー株式会社）

11:45 ～ 12:00

[1J12(一般講演)] Liイオン電池正極材料$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$の充放電過程における平均・電子構造および局所構造のレート依存

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

12:00 ～ 12:15

S8.電池の新しい展開

セッション5（一般講演/学生講演）

座長:駒場 慎一(東京理科大学)
13:15 ～ 14:00 S8-3会場 (オンライン)

[1J13(学生講演)] LiCrO2への Li・ Mn共ドープによる正極特性改善

○松田 奨平[1]、水上 友[1]、喜多條 鮎子[1] （1. 山口大学）

13:15 ～ 13:30

[1J14(一般講演)] コンバージョン型正極 FeF_3の充放電過電圧に関する検討

○鹿野 昌弘[1]、宮崎 武志[1]、吉井 一記[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）

13:30 ～ 13:45

[1J15(学生講演)] リチウム過剰系正極薄膜電極表面での被膜形成挙動の解析

○バスコロ 慧ジョシュア[1]、安江 拓朗[1]、稲本 純一[1]、松尾 吉晃[1] （1. 兵庫県立大学大学院）

13:45 ～ 14:00

S8.電池の新しい展開

セッション6（学生講演）

座長:直井 勝彦(東京農工大学)
14:00 ～ 14:45 S8-3会場 (オンライン)

[1J16(学生講演)] Li_2MnO_3系材料におけるアニオンレドックスの可逆性に影響する各種因子の研究

○雪下 一樹[1]、藪内 直明[1]、繁田 徳彦[2] （1. 横浜国立大学、2. ビー・エム・ダブリュー株式会社）

14:00 ～ 14:15

[1J17(学生講演)] アニオンレドックスを利用するリチウム過剰マンガン系酸化物の研究

○島田 奈々夏[1]、藪内 直明[1] （1. 横浜国立大学）

14:15 ～ 14:30

[1J18(学生講演)] 準安定リチウム過剰型マンガン系酸フッ化物正極材料の研究

○菅野 飛鳥[1]、藪内 直明[1]、日比野 光宏[2]、名倉 健祐[2]、夏井 竜一[2]、池内 一成[2] （1. 横浜国立大学、2. パナソニック株式会社）

14:30 ～ 14:45

S8.電池の新しい展開

セッション7（一般講演/学生講演）

座長:木村 勇太(東北大学)
15:15 ～ 16:00 S8-3会場 (オンライン)

[1J19(学生講演)] Li_5FeO_4の構造・形態制御による高容量化と反応機構の解明

○中村 祐輝[1]、小林 弘明[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

15:15 ～ 15:30

[1J20(一般講演)] 5V級正極材料 $LiCoPO_4$の表面 Fe^{3+}リッチ相形成および異種元素固溶による電気化学特性向上

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

15:30 ～ 15:45

[1J21(学生講演)] **Free-standing $LiCoPO_4$/C composite nanofibers as high-voltage cathode material for lithium-ion batteries**

○Belgibayeva Ayaulym[1]、谷口 泉[1] （1. 東京工業大学）

15:45 ～ 16:00

S8.電池の新しい展開

セッション8（一般講演）

座長:井手本 康(東京理科大学)
16:00 ～ 16:45 S8-3会場 (オンライン)

[1J22(一般講演)] μキャビティ集電体を用いたリチウムイオン電池用正極活物質の電気化学特性評価

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

16:00 ～ 16:15

[1J23(一般講演)] キノン系有機正極を利用した軽量かつ高エネルギー密度な二次電池の開発

○八尾 勝[1]、加藤 南[1]、安藤 尚功[1]、谷本 一美[1]、竹市 信彦[1]、齊藤 貴也[2]、宮川 絢太郎[2]、西山 浩司[2]、高柳 良基[2] （1. 産業技術総合研究所、2.

©公益社団法人 電気化学会

ソフトバンク株式会社）
16:15 ～ 16:30

[1J24(一般講演)] ヒドロキノンスルホン酸を正極活物質とした水溶液系リチウム二次電池の開発
○田港 聡[1]、髙木 宏規[1]、柿本 晃一[1]、森 大輔[1]、武田 保雄[1]、山本 治[1]、今西 誠之[1]（1. 三重大学）
16:30 ～ 16:45

2021年3月23日(火)

S8-3会場

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション9（一般講演/学生講演）

座長:盛満 正嗣(同志社大学)
09:00 ～ 09:45 S8-3会場 (オンライン)

[2J01(一般講演)] レドックスメディエーターを含有した電解液系におけるリチウム空気電池の正極反応解析
○小野 愛生[1]、松田 翔一[1,2]（1. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 エネルギー環境材料研究拠点、2. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 NIMS-SoftBank先端技術開発センター）
09:00 ～ 09:15

[2J02(学生講演)] Li-空気電池における空気極へのメディエータ塗工の効果とメカニズム解析
○茂呂 樹[1]、林 義哉[2]、本田 怜央[1]、大塚 裕美[3]、伊藤 仁彦[3]、久保 佳実[3]、堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1]（1. 成蹊大学、2. 東京農工大学、3. 物質・材料機構）
09:15 ～ 09:30

[2J03(学生講演)] Br-/Br3-メディエーターを含む非水系リチウム空気電池における放電生成物の分解特性
○田中 瑞季[1]、西岡 季穂[2]、森本 航太[2]、中西 周次[2,3]（1. 大阪大学・基礎工学部、2. 大阪大学・大学院基礎工学研究科、3. 大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター）
09:30 ～ 09:45

S8.電池の新しい展開

セッション10（一般講演/学生講演）

座長:齋藤 守弘(成蹊大学)
09:45 ～ 10:30 S8-3会場 (オンライン)

[2J04(一般講演)] 高エネルギー密度なリチウム空気電池における電解液の劣化挙動解析
○松田 翔一[1,2]、朝比奈 均[1,2]（1. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 エネルギー環境材料研究拠点、2. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 NIMS-SoftBank先端技術開発センター）
09:45 ～ 10:00

[2J05(学生講演)] アミド系電解液を利用した非水系リチウム空気電池の充放電特性
○西岡 季穂[1]、中西 周次[1,2]（1. 大阪大学・大学院基礎工学研究科、2. 大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター）
10:00 ～ 10:15

[2J06(一般講演)] リチウム空気二次電池用 TEMPO固定化正極への活性酸素種の影響調査
○望月 丈史[1]、門間 聰之[1]（1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科 応用化学専攻）
10:15 ～ 10:30

2021年3月24日(水)

S8-3会場

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション11（一般講演/学生講演）

座長:荒井 創(東京工業大学)
09:00 ～ 09:45 S8-3会場 (オンライン)

[3J01(学生講演)] 多層カーボンナノチューブ正極を用いたリチウム–空気二次電池の放充電反応の解析
宇井 幸一[1]、○上村 俊成[1]、Md. Mijanur Rahman[1]、竹口 竜弥[1]（1. 岩手大院理工）
09:00 ～ 09:15

[3J02(一般講演)] 小角 X線散乱によるリチウム空気電池正極のオペランド構造解析
○畠山 義清[1]、須賀 亮文[1]、杉本 俊太郎[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2]（1. 群馬大学、2. アイオン（株））
09:15 ～ 09:30

[3J03(学生講演)] Li-空気電池用 LiNO3/グライム電解液による Liデンドライト抑制効果の外的因子による影響の評価
○日又 悠輔[1]、小山 和輝[1]、佐藤 隆人[1]、林 義哉[2]、大塚 裕美[3]、伊藤 仁彦[3]、久保 佳実[3]、堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1]（1. 成蹊大学、2. 東京農工大学、3. 物質・材料研究機構）
09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

S8.電池の新しい展開

セッション12（一般講演）

座長:石原 達己(九州大学)
09:45 ～ 10:30 S8-3会場 (オンライン)

[3J04(一般講演)] $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$空気極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[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部）

09:45 ～ 10:00

[3J05(一般講演)] アルカリ水溶液における酸素電極用カーボン担体の触媒活性と耐久性に与える影響

○倪 佳媛[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部）

10:00 ～ 10:15

[3J06(一般講演)] 合剤電極における亜鉛析出挙動に対するカーボン材料の影響(2)

○林 皓一[1]、宮崎 晃平[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部）

10:15 ～ 10:30

S8.電池の新しい展開

セッション13（学生講演）

座長:竹口 竜弥(岩手大学)
10:45 ～ 11:15 S8-3会場 (オンライン)

[3J07(学生講演)] 亜鉛-空気二次電池の正極触媒としての炭素分散メソポーラス $NiCo_2O_4$の噴霧熱分解法による合成と評価

○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）

10:45 ～ 11:00

[3J08(学生講演)] 高分子担体設計による Cu上での酸素発生反応促進

○内山 駿作[1]、森永 明日香[1]、片山 祐[1]、堤 宏守[1] （1. 山口大学大学院）

11:00 ～ 11:15

S8.電池の新しい展開

セッション14（一般講演）

座長:宮原 雄人(京都大学)
13:15 ～ 13:45 S8-3会場 (オンライン)

[3J09(一般講演)] Biと Ruを含むパイロクロア型酸化物の作製と KOH水溶液中での酸素電極反応

○奈良 隆希[1]、横溝 英子[2]、OLU Pierre-Yves[2]、衣本 太郎[2] （1. 大分大院工、2. 大分大理工）

13:15 ～ 13:30

[3J10(一般講演)] NBRO触媒の組成・構造と酸素反応に対する触媒活性

鈴木 隼人[1]、池谷 ちなみ[1]、○盛満 正嗣[1] （1. 同志社大学）

13:30 ～ 13:45

S8.電池の新しい展開

セッション15（一般講演）

座長:松本 一彦(京都大学)
13:45 ～ 14:45 S8-3会場 (オンライン)

[3J11(一般講演)] 種々の酸化黒鉛から合成したグラフェンライクグラファイトの PF_6^-アニオン挿入脱離特性

○稲本 純一[1]、關藤 和博[1]、五行 由磨[2]、児島 克典[2]、田村 宜之[2]、松尾 吉晃[1] （1. 兵庫県立大学大学院、2. 昭和電工マテリアルズ）

13:45 ～ 14:00

[3J12(一般講演)] 溶液中の配位状態が黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応に及ぼす影響

○嵯峨根 史洋[1]、鈴木 拓海[1] （1. 静岡大学）

14:00 ～ 14:15

[3J13(一般講演)] Development of High-Performance Aqueous Dual-Ion Batteries Using High-Concentration LiFSI-LiTFSI Bisalt Electrolyte

○LI HUAN[1]、SONG JUNTAE[2]、渡邊 源規[1]、高垣 敦[1,2]、石原 達己[1,2] （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. 九州大学工学研究院応用化学部門 ）

14:15 ～ 14:30

[3J14(一般講演)] アルミニウムアニオン蓄電池における硫黄-炭素複合材料の正極構成の影響

○妹尾 博[1]、小島 敏勝[1]、上村 祐也[2]、佐々木 淳也[2]、津田 哲哉[2] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 大阪大学大学院）

14:30 ～ 14:45

S8.電池の新しい展開

セッション16（一般講演/学生講演）

座長:池澤 篤憲(東京工業大学)
15:15 ～ 16:00 S8-3会場 (オンライン)

©公益社団法人 電気化学会

[3J15(一般講演)] 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
○田代 駿介[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部）
15:15 ～ 15:30

[3J16(学生講演)] マイクロメーターサイズの貫通孔を有するLFP/ACハイブリッド構造を用いた高入出力正極の開発
○山田 三瑠[1]、渡邉 達也[1]、郡司 貴雄[1]、安藤 信雄[2]、中村 将[3]、板垣 薫[4]、杣 直彦[4]、林 成実[5]、大阪 武男[2]、松本 太[1] （1. 神奈川大学、2. 神奈川大学工学研究所、3. 長岡工業高等専門学校、4. 株式会社ワイヤード、5. 新潟県工業技術総合研究所）
15:30 ～ 15:45

[3J17(一般講演)] 放射性バナジウム^{48}Vを元素プローブとした膜透過測定による VRFB用膜の評価
○白﨑 謙次[1] （1. 東北大学）
15:45 ～ 16:00

S8.電池の新しい展開

セッション17（一般講演）

座長:佐野 光(国立研究開発法人産業技術総合研究所)
16:00 ～ 16:45 S8-3会場 (オンライン)

[3J18(一般講演)] 銅ナノワイヤー/銅繊維シート電極を用いた新規蓄電素子の電気化学的特性評価
○長谷川 雅人[1]、村松 大輔[2]、塚田 学[1]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学大学院工学研究院、2. (株)巴川製紙所）
16:00 ～ 16:15

[3J19(一般講演)] 銀ナノワイヤー/金属繊維シート集電体構造から成る新規蓄電素子の作製と物性
○清村 雄也[1]、村松 大輔[2]、塚田 学[1]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学大学院工学研究院、2. （株）巴川製紙所）
16:15 ～ 16:30

[3J20(一般講演)] コバルトナノワイヤー/銅繊維シート電極の作製と特性評価
○中村 圭太[1]、村松 大輔[2]、塚田 学[1]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学大学院工学研究院、2. （株）巴川製紙所）
16:30 ～ 16:45

2021年3月22日(月)

S9-1会場

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

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

座長:難波江 裕太(東京工業大学)
13:45 ～ 14:45 S9-1会場 (オンライン)

[1K01(学生講演)] プロトン性イオン液体を用いた高性能Ptナノ粒子担持カーボンナノチューブの革新的調製法の開発
○佐々木 友弥[1]、高橋 力[1]、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学）
13:45 ～ 14:00

[1K02(学生講演)] ナノ空間での*in situ*メタル化による Pt微粒子の合成とその電気化学特性
○小野 隆太郎[1]、森永 明日香[2]、内山 駿作[2]、堤 宏守[1,2]、中山 雅晴[1,2]、片山 祐[1,2] （1. 山口大工、2. 山口大院創）
14:00 ～ 14:15

[1K03(学生講演)] Ptとアイオノマの分布状態が電池性能および耐久性に与える影響
○小林 亜貴[1,3]、内田 誠[2]、柿沼 克良[2]、藤井 隆宏[3] （1. 山梨大学大学院医工農学教育部、2. 山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター、3. Panasonic株式会社アプライアンス社）
14:15 ～ 14:30

[1K04(学生講演)] 二元機能酸素電極触媒としてのタングステン系複合金属炭化物
○和田 匡司[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九州工業大学大学院）
14:30 ～ 14:45

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

セッション2（学生講演）

座長:津田 哲哉(大阪大学)
15:15 ～ 16:15 S9-1会場 (オンライン)

[1K05(学生講演)] Pt/Nb/Pt(111)モデル触媒表面の酸素還元反応特性
○霞 裕幸[1]、高野 智也[1]、工藤 大輔[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学）
15:15 ～ 15:30

[1K06(学生講演)] Ir添加 Pt-M(111)表面合金の酸素還元反応特性
○木村 功輝[1]、三宅 翔樹[1]、楠木 啓介[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学）

©公益社団法人 電気化学会

15:30 ～ 15:45

[1K07(学生講演)] Pt単結晶上に気相合成した Pt/SnO_2の表面構造と酸素還元反応特性

○千田 祥大[1]、安達 淳[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学）

15:45 ～ 16:00

[1K08(学生講演)] Feフタロシアニン複合系触媒の酸性中での酸素還元特性

○作野 芳洸[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九州工業大学）

16:00 ～ 16:15

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

セッション3（学生講演）

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)

16:15 ～ 17:15 S9-1会場 (オンライン)

[1K09(学生講演)] PEFC用カソード触媒としての貴金属添加チタン酸ナノシート

○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）

16:15 ～ 16:30

[1K10(学生講演)] カーボン担体を用いた PEFC用異元素添加酸化チタンナノ粒子酸素還元触媒の合成

○渡辺 啓太[1]、松澤 幸一[2]、足立 吉徳[3]、池上 芳[4]、大城 善郎[5]、永井 崇昭[4]、門田 隆二[4]、石原 顕光[4] （1. 横浜国立大学　理工学部、2. 横浜国立大学大学院　工学研究院、3. 横浜国立大学大学院　理工学府、4. 横浜国立大学　先端科学高等研究院、5. 熊本県産業技術センター）

16:30 ～ 16:45

[1K11(学生講演)] 層状複水酸化物-PBIコンポジット電解質膜の作製と水酸化物イオン伝導特性

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

16:45 ～ 17:00

[1K12(学生講演)] 表面修飾分子の末端基設計による白金上でのアンモニア酸化反応活性向上

○東中 大輝[1]、日高 祐[1]、片山 祐[1]、堤 宏守[1] （1. 山口大院創）

17:00 ～ 17:15

2021年3月23日(火)

S9-1会場

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

【燃料電池の展開ー材料からシステムまで（ AFC、PEFC(アルカリ膜型、 DMFC等を含む)、 PAFC）】セッション4（一般講演）

座長:福長 博(信州大学)

09:00 ～ 09:45 S9-1会場 (オンライン)

[2K01(一般講演)] アミジン基修飾ケッチェンブラックを担体とする白金担持カーボン触媒

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

09:00 ～ 09:15

[2K02(一般講演)] イオン照射カーボン担持 Ptナノ粒子触媒の*in situ* XAFS測定～担体への欠陥導入による弱い酸素吸着化～

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

09:15 ～ 09:30

[2K03(一般講演)] 固体高分子形燃料電池の多孔金属ガス拡散層の研究

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

09:30 ～ 09:45

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

セッション5（一般講演）

座長:林 灯(九州大学)

09:45 ～ 10:30 S9-1会場 (オンライン)

[2K04(一般講演)] フタロシアニン鉄を担持した酸化グラフェン膜の燃料電池特性

○鯉沼 陸央[1]、入佐 謙一郎[1]、畠山 一翔[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）

09:45 ～ 10:00

[2K05(一般講演)] 金属ドープ TiO2単結晶電極上の酸化還元反応の活性化因子

○亀田 菜摘[1]、中村 将志[1]、出崎 亮[2]、山本 春也

©公益社団法人 電気化学会

[2]、星 永宏[1] （1. 千葉大学、2. 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構）

10:00 ～ 10:15

[2K06(一般講演)] チタン酸窒化物担持活性炭の作製と硫酸水溶液中での酸素還元反応の検討

○杉山 舞優[1]、衣本 太郎[2]、古代 東也[1] （1. 大分大院工、2. 大分大理工）

10:15 ～ 10:30

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

セッション6（一般講演）

座長:衣本 太郎(大分大学)

10:45 ～ 11:30 S9-1会場 (オンライン)

[2K07(一般講演)] H_2-CO_2燃料電池における Pt black正極のCO_2還元特性

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

10:45 ～ 11:00

[2K08(一般講演)] **SnO_2を担体に用いた PEFC電極触媒の作製法に関する研究**

○井上 裕介[1]、野田 志云[2]、松田 潤子[2,3]、西原 正通[3,4]、林 灯[1,2,3,4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] （1. 九州大学工学部機械航空工学科、2. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、3. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター、4. 九州大学持続的共進化地域創成拠点、5. 九州大学エネルギー研究教育機構）

11:00 ～ 11:15

[2K09(一般講演)] 固体高分子形燃料電池における過電圧分離に関する検討

○福長 博[1] （1. 信州大学）

11:15 ～ 11:30

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

セッション7（特別講演）

座長:光島 重徳(横浜国立大学)

11:30 ～ 12:00 S9-1会場 (オンライン)

[2K10(特別講演)] 水素・燃料電池に関する海外の最新動向ー飛躍的な水素エネルギー普及拡大に向けた新たな潮流ー

○米田 雅一[1] （1. みずほ情報総研株式会社）

11:30 ～ 12:00

2021年3月24日(水)

S9-1会場

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

【燃料電池の展開ー材料からシステムまで（ AFC、PEFC(アルカリ膜型、 DMFC等を含む)、 PAFC）】セッション8

座長:石原 顕光(横浜国立大学)

09:00 ～ 10:00 S9-1会場 (オンライン)

[3K01(一般講演)] 電位負荷環境下における Pt-Niナノワイヤー触媒の形態変化と酸素還元反応活性

○加藤 優太[1]、井口 誼美[1]、庄 宇[1]、加藤 優[1]、八木 一三[1] （1. 北海道大学）

09:00 ～ 09:15

[3K02(一般講演)] 電気化学 STMを用いた金単結晶電極上への白金錯体の吸着・析出挙動の in-situ測定

○原 正則[1]、犬飼 潤治[2,3]、吉本 惣一郎[4]、板谷 謹悟[5] （1. 豊田工業大学、2. 山梨大学、3. マレーシア国民大学、4. 熊本大学、5. 東北大学）

09:15 ～ 09:30

[3K03(一般講演)] Ir-Pt系単結晶表面の水素酸化反応および過酸化水素生成特性

○林 謙汰[1]、富森 雄[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学大学院）

09:30 ～ 09:45

[3K04(一般講演)] Pt/C水素アノード触媒の過酸化水素発生速度に対する粒径と温度の効果

○内田 裕之[1]、史 国玉[1]、Imran Muhammad[1]、Tryk Donald[1] （1. 山梨大学）

09:45 ～ 10:00

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

セッション9（一般講演）

座長:柿沼 克良(山梨大学)

10:00 ～ 11:15 S9-1会場 (オンライン)

[3K05(一般講演)] 第一原理計算と教師あり学習を用いた白金スキン触媒ナノ粒子への酸素吸着特性の解析

○難波 優輔[1]、古山 通久[1] （1. 信州大学）

10:00 ～ 10:15

[3K06(一般講演)] 酸素還元反応を活性化する $PtPd_xCo_y$単結晶電極の表面構造の解析と疎水性物質修飾

○鳥畑 真周[1]、中村 将志[1]、轟 直人[2]、和田山 智正[2]、星 永宏[1] （1. 千葉大学大学院、2. 東北大学大学院）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

[3K05-08-3add] 休憩

10:30 ～ 10:45

[3K07(一般講演)] 疎水性カチオンによる Pt単結晶電極上の硫酸イオン吸着阻害と ORR高活性化

○榎本 慎也[1]、久米田 友明、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大学）

10:45 ～ 11:00

[3K08(一般講演)] 表面構造と疎水性物質による Pt_3Fe単結晶電極上の ORR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）

11:00 ～ 11:15

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

セッション10（特別講演）

座長:光島 重徳(横浜国立大学)

11:15 ～ 11:45 S9-1会場 (オンライン)

[3K09(特別講演)] Pt系触媒の ORR活性と耐久性

○大門 英夫[1]、佐藤 優美[1]、肥後 雄太[1]、岩井 聡希[1]、坂井 勇太[1]、西尾 渉[1]、稲葉 稔[1] （1. 同志社大学）

11:15 ～ 11:45

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

セッション11（特別講演）

座長:光島 重徳(横浜国立大学)

11:45 ～ 12:15 S9-1会場 (オンライン)

[3K10(特別講演)] 燃料電池用電極触媒に関する総合討論

○内田 裕之[1]、(パネリスト)和田山 智正[2]、大門 英夫[3]、星 永宏[4]、古山 通久[5]、石原 顕光[6] （1. 山梨大学、2. 東北大学、3. 同志社大学、4. 千葉大学、5. 信州大学、6. 横浜国立大学）

11:45 ～ 12:15

2021年3月22日(月)

S9-2会場

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

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

セッション1（学生講演）

座長:八代 圭司(東北大学)

09:00 ～ 09:45 S9-2会場 (オンライン)

[1L01(学生講演)] $(Ba,Sr)_6RE_2Co_4O_{15}$-$Ba(Ce,Pr,Y)O_3$複合材料中の元素拡散が PCFC用空気極特性に及ぼす影響

○國本 直希[1]、神内 直人[2]、室山 広樹[1]、松井 敏明[1]、江口 浩一[1] （1. 京都大学、2. 大阪大学 産業科学研究所）

09:00 ～ 09:15

[1L02(学生講演)] $Pr_{1-x}Tb_xO_{2-d}$触媒層を用いた SOFC用空気極の特性

○堀江 一馬[1]、浦山 拓之[1]、阿部 凌也[1]、千葉 玲一[1] （1. 日本大学）

09:15 ～ 09:30

[1L03(学生講演)] Pr_6O_{11}-Tb_4O_7-CeO_2三元系触媒においての高温物性

○川口 凜[1]、阿部 樹[1]、佐藤 藤太[1]、千葉 玲一[1] （1. 日本大学）

09:30 ～ 09:45

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

セッション2（一般講演）

座長:大友 順一郎(東京大学)

09:45 ～ 10:30 S9-2会場 (オンライン)

[1L04(一般講演)] 固体酸化物形セル用 Ni-Co高分散 SDC水素極の可逆交互運転による微細構造変化

○西野 華子[1]、Eman H. Da'as[2]、内田 裕之[2] （1. 山梨大学　燃料電池ナノ材料研究センター、2. 山梨大学　クリーンエネルギー研究センター）

09:45 ～ 10:00

[1L05(一般講演)] SOECセパレータコーティングの劣化機構解明

○犬塚 理子[1]、長田 憲和[1]、亀田 常治[1] （1. 東芝エネルギーシステムズ株式会社）

10:00 ～ 10:15

[1L06(一般講演)] 固体酸化物セルにおけるニッケル電極の形態安定性

○古橋 龍[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1] （1. 東北大学）

10:15 ～ 10:30

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

セッション3（一般講演）

座長:松井 敏明(京都大学)

10:45 ～ 11:45 S9-2会場 (オンライン)

[1L07(一般講演)] 固体酸化物形水蒸気電解セルの DRT解析に関する研究

©公益社団法人 電気化学会

○遠藤 直希[1]、牛島 怜[2]、夏越 克哉[2]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[3,4,5]、谷口 俊輔[3,4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5,6] （1. 九州大学工学部、2. 九州大学水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学持続的共進化地域創成拠点、6. 九州大学エネルギー研究教育機関）

10:45 ～ 11:00

[1L08(一般講演)] 固体酸化物形水蒸気電解セルの交換電流密度に関する研究

○福元 拓朗[1]、森 滉稀[2]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[3,4,5]、谷口 俊輔[3,4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5,6] （1. 九州大学工学部機械航空工学科、2. 九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学持続的共進化地域創成拠点、6. 九州大学エネルギー研究教育機構）

11:00 ～ 11:15

[1L09(一般講演)] バリウムジルコネート系プロトン導電体の高温機械特性

日當 圭佑[1]、○井口 史匡[1] （1. 東北大学）

11:15 ～ 11:30

[1L10(一般講演)] プロトン伝導性固体酸化物形燃料電池の高効率化に向けた積層型電解質の設計

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

11:30 ～ 11:45

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

セッション4（受賞講演）

座長:堀田 照久(産業技術総合研究所)
11:45 ～ 12:15 S9-2会場 (オンライン)

[1L11(受賞講演)] SOFC集電材向け電着コーティング技術の開発

○中尾 孝之[1]、井上 修一[2]、齋藤 禎[2]、塚本 然造[3]、西村 茂文[3]、藤本 哲朗[4] （1. 大阪ガス(株)、2. 大阪ガスマーケティング、3. シミズ、4. 京セラ）

11:45 ～ 12:15

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

セッション5（受賞講演）

座長:川田 達也(東北大学)
13:15 ～ 13:45 S9-2会場 (オンライン)

[1L12(受賞講演)] プロトン酸化物薄膜燃料電池の発電特性

○青木 芳尚[1] （1. 北海道大学）

13:15 ～ 13:45

S10会場

S10.キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】セッション1（一般講演）

座長:岩間 悦郎(東京農工大学)
10:45 ～ 11:30 S10会場 (オンライン)

[1M01(一般講演)] ミクロ孔性ガラス状炭素電極の開発と電気二重層キャパシタへの応用

○白石 壮志[1]、小泉 真也[1]、畠山 義清[1] （1. 群馬大学）

10:45 ～ 11:00

[1M02(一般講演)] キノン誘導体の可逆反応を実現できる炭素材料の探索

○滝本 大裕[1,2]、鈴木 啓介[1]、秀島 翔[1]、杉本 渉[1] （1. 信州大学、2. 琉球大学）

11:00 ～ 11:15

[1M03(一般講演)] 電気化学キャパシタへの応用を目指した複合カーボンナノファイバーシートの作製と評価

芦葉 舞[1]、芦沢 実[1]、○松本 英俊[1] （1. 東京工業大学）

11:15 ～ 11:30

S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション2（特別講演）

座長:白石 壮志(群馬大学)
11:30 ～ 12:15 S10会場 (オンライン)

[1M04(特別講演)] 柔粘性イオン結晶を用いた蓄電デバイスの開発

○藤田 正博[1] （1. 上智大学）

11:30 ～ 12:15

S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション3（学生講演）

座長:知久 昌信(大阪府立大学)
13:15 ～ 14:30 S10会場 (オンライン)

[1M05(学生講演)] DMC系電解液とシームレス活性炭電極を組み合わせた電気二重層キャパシタの高電圧充電に伴う発生ガス分析

○浜田 圭[1]、畠山 義清[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2] （1. 群馬大院・理工、2. アイオン（株）

©公益社団法人 電気化学会

)

13:15 ～ 13:30

[1M06(学生講演)] スプレードライ法によるカプセル型カーボンナノ複合体構造を有するバナジン酸リチウム負極の合成

○松村 圭祐[1]、髙木 健太[1]、瀧澤 樹[1]、松浦 太郎[1]、橋詰 直輝[1]、岩間 悦郎[1,2]、直井 和子[3]、折笠 有基[4]、直井 勝彦[1,2] （1. 東京農工大学、2. 東京農工大学次世代キャパシタ研究センター、3. （有）ケー・アンド・ダブル、4. 立命館大学）

13:30 ～ 13:45

[1M07(学生講演)] バナジウム、マンガン混合溶液を用いた電気二重層キャパシタの高エネルギー密度化に関する研究

○瀧澤 玲雄[1]、吉原 佐知雄[1] （1. 宇都宮大学）

13:45 ～ 14:00

[1M08(学生講演)] 異種金属コート LVPによるLTO//LVPフルセルのサイクル特性向上とメカニズム解明

○原田 雄太[1]、沖田 尚久[1]、福山 正博[1]、岩間 悦郎[1]、直井 和子[2]、直井 勝彦[1,3] （1. 東京農工大学、2. （有）ケー・アンド・ダブル、3. 東京農工大次世代キャパシタセンター）

14:00 ～ 14:15

[1M09(学生講演)] 水和度の異なる酸化ルテニウムを用いたCapacitive Deionizationの塩吸着量

○冨樫 亮[1]、秀島 翔[1]、杉本 渉[1]、滝本 大裕[1,2] （1. 信州大学、2. 琉球大学）

14:15 ～ 14:30

S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション4（特別講演）

座長:畠山 義清(群馬大学)

15:15 ～ 16:00 S10会場 (オンライン)

[1M10(特別講演)] 電解液の脱溶媒和状態を考慮した多孔性カーボン電極の設計

○瓜田 幸幾[1] （1. 長崎大学）

15:15 ～ 16:00

S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション5（受賞講演）

座長:石川 正司(関西大学)

16:00 ～ 16:45 S10会場 (オンライン)

[1M11(受賞講演)] 電気化学的エネルギー貯蔵を指向した新規カーボン電極の開発

○白石 壮志[1] （1. 群馬大学）

16:00 ～ 16:45

2021年3月23日(火)

S10会場

S10.キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション6（特別講演）

座長:杉本 渉(信州大学)

09:15 ～ 10:00 S10会場 (オンライン)

[2M01(特別講演)] 高分子バインダー/添加剤設計を通した蓄電池の合理的界面設計

○松見 紀佳[1]、サイゴウラン パトナイク[1]、アグマン グプタ[1]、テジキラン ピンディ ジャヤクマール[1]、ラージャシェーカル バダム[1]、ラーマン ヴェーダラージャン[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学）

09:15 ～ 10:00

2021年3月22日(月)

S11会場

S11.電解技術の新展開

【電解技術の新展開】

セッション1（一般講演）

座長:原 正則(豊田工業大学)

09:00 ～ 09:30 S11会場 (オンライン)

[1N01(一般講演)] ゼロギャップ型電解スタックによるCO_2からCOへの電気化学的還元

○小野 昭彦[1]、小藤 勇介[1]、清田 泰裕[1]、山際 正和[1]、御子柴 智[1]、北川 良太[1] （1. 株式会社東芝　研究開発センター）

09:00 ～ 09:15

[1N02(一般講演)] ガス拡散電極を用いた CO2電解セルによるエチレン生成

○工藤 由紀[1]、田村 淳[1]、山際 正和[1]、小野 昭彦[1]、清田 泰裕[1]、吉田 孝史[1]、北川 良太[1] （1. 株式会社東芝　研究開発センター）

09:15 ～ 09:30

S11.電解技術の新展開

セッション2（学生講演）

座長:原 正則(豊田工業大学)

09:30 ～ 10:30 S11会場 (オンライン)

[1N03(学生講演)] Bi系パイロクロア型酸化物触媒の電気化学的炭酸ガス還元特性

○石橋 直樹[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1.

©公益社団法人 電気化学会

九州工業大学大学院）

09:30 ～ 09:45

[1N04(学生講演)] 金属ドープ共有結合性有機構造体を搭載したガス拡散電極による高速 CO2電解

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

09:45 ～ 10:00

[1N05(学生講演)] 金属銅触媒上での高速二酸化炭素電解における酸素混入の影響

○名木田 海都[1]、原田 隆史[1]、神谷 和秀[1]、中西 周次[1]（1. 大阪大学）

10:00 ～ 10:15

[1N06(学生講演)] Pt/Cを有する固体高分子形セルを用いたCO_2電解還元におけるH_2添加の影響

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

10:15 ～ 10:30

S11.電解技術の新展開

セッション3（学生講演）

座長:松田 翔風(長岡技術科学大学)

10:45 ～ 11:30 S11会場 (オンライン)

[1N07(学生講演)] Cu電極上の表面修飾がCO_2の電気化学的還元特性に与える影響

○宮崎 涼[1]、福永 明彦[1]（1. 早稲田大学）

10:45 ～ 11:00

[1N08(学生講演)] トルエン直接電解水素化電解槽における随伴水の制御

○大井 翔太[1]、長澤 兼作[2]、髙村 徹[3]、三須 義竜[3]、松岡 孝司[3]、光島 重徳[2,4]（1. 横浜国立大学　理工学部、2. 横浜国立大学　先端科学高等研究院、3. ENEOS株式会社　中央技術研究所、4. 横浜国立大学　工学研究院）

11:00 ～ 11:15

[1N09(学生講演)] 固体高分子形水電解の分極分離法によるアノード多孔質移動層の評価

○石田 泰基[1]、長澤 兼作[2]、佐野 陽祐[3]、黒田 義之[2,4]、光島 重徳[2,4]（1. 横浜国立大学　理工学部　、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、4. 横浜国立大学大学院　工学研究院）

11:15 ～ 11:30

S11.電解技術の新展開

セッション4（一般講演）

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)

11:30 ～ 12:15 S11会場 (オンライン)

[1N10(一般講演)] 吸水電解質セルを用いた水電解ー燃料電池可逆作動特性

○田中 孝明[1]、Vediyappan Veeramani[1]、松本 広重[1]（1. 九州大学）

11:30 ～ 11:45

[1N11(一般講演)] 修飾グラフェンを担体に用いた$IrRuO_x$合金ナノ粒子水電解アノード触媒の開発

○原 正則[1]、Joshi Prerna[1]、Yadav Rohit[1]、吉村 雅満[1]（1. 豊田工業大学）

11:45 ～ 12:00

[1N12(一般講演)] 気相法により作製したIrO_2/TiO_2(110)表面系の酸素発生反応特性

○轟 直人[1]、林 謙汰[1]、横井 瑞穂[1]、和田山 智正[1]（1. 東北大学）

12:00 ～ 12:15

S11.電解技術の新展開

セッション5（学生講演）

座長:黒田 義之(横浜国立大学)

13:15 ～ 14:00 S11会場 (オンライン)

[1N13(学生講演)] 導電性ダイヤモンドパウダー充填電解フローセルによる有機物の電解特性評価

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

13:15 ～ 13:30

[1N14(学生講演)] 金属ナノ粒子担持遷移金属ダイカルコゲナイド触媒の電気化学特性

○田鎖 玲子[1]、北野 翔[1]、Kowalski Damian[1]、青木 芳尚[1]、幅崎 浩樹[1]（1. 北海道大学）

13:30 ～ 13:45

[1N15(学生講演)] 海水電解において選択的酸素発生活性を示すマンガン酸化物触媒

○村上 愛[1]、恒川 舜[1]、今井 麻人[1]、小林 大介[1]、吉田 真明[1,2]、中山 雅晴[1,2]（1. 山口大院創成科学、2. ブルーエナジーセンター）

13:45 ～ 14:00

S11.電解技術の新展開

セッション6（一般講演）

座長:近藤 剛史(東京理科大学)

14:00 ～ 14:45 S11会場 (オンライン)

[1N16(一般講演)] 熱処理を施した電解二酸化マンガンの酸素還元活性とその因子解析

©公益社団法人 電気化学会

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

14:00 ～ 14:15

[1N17(一般講演)] **貴金属を使わない Fe/Ni/S系高性能酸素還元・酸素発生触媒の構築と応用**

○中嶋 直敏[1]、Ganesan Pandian[1]、Staykov Aleksandar[1]、Shu Hiroaki[2]、上島 貢[2] （1. 九州大学、2. 日本ゼオン）

14:15 ～ 14:30

[1N18(一般講演)] ウォルフレマイト型酸化タングステンへのNiと Feの導入およびその酸素発生活性

○武田 愛理[1]、中村 巧汰[1]、中山 雅晴[1,2] （1. 山口大院創成科学、2. ブルーエナジーセンター）

14:30 ～ 14:45

S11.電解技術の新展開

セッション7（学生講演）

座長:松島 永佳(北海道大学)

15:15 ～ 16:15 S11会場 (オンライン)

[1N19(学生講演)] ハイブリッドナノシート自己修復触媒における電気化学的触媒層形成プロセスの検討

○中嶋 律起[1]、谷口 達也[2]、大石 彩加[2]、永島 郁男[2]、猪俣 昭彦[2]、錦 善則[3]、Zaenal Awaludin[3]、中井 貴章[3]、加藤 昭博[3]、光島 重徳[4,5]、黒田 義之[4,5] （1. 横浜国立大学 理工学部、2. 川崎重工業株式会社、3. デノラ・ペルメレック株式会社、4. 横浜国立大学 工学研究院、5. 横浜国立大学 先端科学高等研究院）

15:15 ～ 15:30

[1N20(学生講演)] Fe-Ni-Co合金のアノード酸化によるアルカリ水電解用高活性アノードの作製

○西本 政弘[1]、コヴアルスキー ダミアン[1]、北野 翔[1]、青木 芳尚[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

15:30 ～ 15:45

[1N21(学生講演)] アルカリ水電解用アノードの気泡脱離促進に向けた影響因子の評価

○松川 和幸[1]、池田 隼太[5]、黒田 義之[3,4]、三角 隆太[3]、真嶋 正利[2]、俵山 博匡[2]、奥野 一樹[2]、東野 孝浩[2]、光島 重徳[3,4] （1. 横浜国立大学 理工学部、2. 住友電気工業株式会社 エネルギー・電子材料研究所、3. 横浜国立大学 大学院 工学研究院、4. 横浜国立大学 先端科学高等研究院、5. 横浜国立大学理工学府 ）

15:45 ～ 16:00

[1N22(学生講演)] スパッタ法を用いた Zr酸化物系薄膜のKOH中の酸素発生反応

○野坂 敦史[1]、鈴木 隆[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）

16:00 ～ 16:15

S11.電解技術の新展開

セッション8（学生講演）

座長:中山 雅晴(山口大学)

16:15 ～ 17:00 S11会場 (オンライン)

[1N23(学生講演)] アルカリ水電解用隔膜のガス透過性評価法

○古田 梨菜[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）

16:15 ～ 16:30

[1N24(学生講演)] 逆電流を考慮した加速劣化試験を用いたアルカリ水電解における酸素発生用電極の劣化評価

○円城寺 勇斗[1]、アブドルハリム アシュラフ[2]、長澤 兼作[2]、黒田 義之[2,3]、光島 重徳[2,3] （1. 横浜国立大学 理工学部、2. 横浜国立大学IAS、3. 横浜国立大学 工学研究院）

16:30 ～ 16:45

[1N25(学生講演)] AEM型水電解を用いた重水素同位体分離に及ぼす水量論比の研究

○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）

16:45 ～ 17:00

2021年3月23日(火)

S11会場

S11.電解技術の新展開

【電解技術の新展開】

セッション9（学生講演）

座長:長澤 兼作(横浜国立大学)

09:00 ～ 09:15 S11会場 (オンライン)

[2N01(学生講演)] 固体高分子形水電解のための IrRuナノ粒子連結触媒の表面構造制御

○杉田 佳之[1]、田巻 孝敬[1,2]、黒木 秀記[2,1]、山口 猛央[1,2] （1. 東京工業大学 化学生命科学研究所、2. 地方独立行政法人 神奈川県立産業技術総合研究所 (KISTEC)）

09:00 ～ 09:15

©公益社団法人 電気化学会

S11.電解技術の新展開

セッション10（一般講演）

座長:長澤 兼作(横浜国立大学)

09:15 ～ 09:30 S11会場 (オンライン)

[2N02(一般講演)] 高電位下で優れた耐腐食性を発揮する導電性チタン酸化物を担体とした酸素発生反応用電極触媒の開発

○菅原 勇貴[1]、日原 拓哉[1]、Anilkumar Gopinathan M.[2,1]、鎌田 慶吾[1]、山口 猛央[1]

（1. 東京工業大学、2. Noritake Co. Ltd.）

09:15 ～ 09:30

2021年3月24日(水)

S12会場

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】

セッション1（一般講演/学生講演）

座長:加藤 善大(東北工業大学)

09:00 ～ 09:45 S12会場 (オンライン)

[3O01(一般講演)] Sub-10nmアルミナナノファイバー被覆アルミニウム表面が発現する滑落性制御型超撥水

○菊地 竜也[1]、小野田 文哉[1]、岩井 愛[1]、鈴木 亮輔[1]（1. 北海道大学）

09:00 ～ 09:15

[3O02(学生講演)] テクスチャリングプロセスを適用したWの陽極酸化挙動

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

09:15 ～ 09:30

[3O03(学生講演)] 熱水処理によるアモルファス TiO_2薄膜の低温結晶化

○藤田 柊哉[1]、北野 翔[1]、コワルスキー ダミアン[1]、青木 芳尚[1]、須藤 幹人[1,2]、幅崎 浩樹[1]（1. 北海道大学、2. JFEスチール（株））

09:30 ～ 09:45

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション2（一般講演）

座長:土谷 博昭(大阪大学)

09:45 ～ 10:30 S12会場 (オンライン)

[3O04(一般講演)] 硫酸溶液中における白金パラジウム合金の腐食挙動

○大井 梓[1]、後藤 愛生[1]、多田 英司[1]、西方 篤[1]

（1. 東京工業大学）

09:45 ～ 10:00

[3O05(一般講演)] 海水電解用酸素発生陽極を用いたイオン交換膜法における電極電位の検討

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

10:00 ～ 10:15

[3O06(一般講演)] アルカリ水電解に用いる Co-Ni-Zn合金電極の酸素発生に対する活性の検討

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

10:15 ～ 10:30

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション3（学生講演）

座長:坂入 正敏(北海道大学)

10:45 ～ 11:00 S12会場 (オンライン)

[3O07(学生講演)] LIB容量と潤滑性を向上した TiO_2-TiN/MoS_2複合皮膜の電解創製と特性評価

○乗松 陽太[1]、呉 松竹[1]、陳 雪雯[1]、河合 光[1]

（1. 名古屋工業大学）

10:45 ～ 11:00

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション4（特別講演）

座長:坂入 正敏(北海道大学)

11:00 ～ 12:00 S12会場 (オンライン)

[3O08(特別講演)] ハイブリッド電解法を活用した次世代高安全性大容量 Liイオン電池電極材料の創製

○呉 松竹[1]（1. 名古屋工業大学）

11:00 ～ 12:00

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション5（特別講演）

座長:安住 和久(北海道大学)

13:00 ～ 14:00 S12会場 (オンライン)

[3O09(特別講演)] 電位サイクル下での白金・白金合金の溶解現象

○西方 篤[1]（1. 東京工業大学）

13:00 ～ 14:00

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション6（一般講演/学生講演）

座長:大井 梓(東京工業大学)

14:00 ～ 14:45 S12会場 (オンライン)

[3O10(一般講演)] 自己修復性を有する表面層形成による Al合金の防食について

○千葉 誠[1]、平澤 晃大[1]、冨岡 弓乃[1]、辻 湧貴

©公益社団法人 電気化学会

[1]、河村 弥季[1]、星 敬仁[1]、髙田 りん[1]、古川 沙姫[1]、兵野 篤[1]、高橋 英明[1] （1. 旭川工業高等専門学校）

14:00 ～ 14:15

[3O11(学生講演)] 亜硝酸イオン形層状複水酸化物含有アクリルゲルシートを用いた鋼板の防食効果

○歌門 孝太[1]、牧 秀志[1]、松井 雅樹[1]、水畑 穣[1,2] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学）

14:15 ～ 14:30

[3O12(一般講演)] 防錆効果のある有機物を含有する塩化物水溶液における SM400鋼の腐食挙動

○熊谷 剛彦[1]、三成 優伍[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] （1. 北海道大学）

14:30 ～ 14:45

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション7（一般講演/学生講演）

座長:千葉　誠(旭川工業高等専門学校)

15:15 ～ 16:30 S12会場 (オンライン)

[3O13(一般講演)] 炭素鋼のさび層構造と電気化学特性に及ぼす金属カチオンの影響

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

15:15 ～ 15:30

[3O14(学生講演)] リアルタイム ICP-OES用溶液フロー電気化学セルの開発

○藤村 諒大[1]、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）

15:30 ～ 15:45

[3O15(一般講演)] レーザー干渉計を用いた磁場中の銅電解に伴うイオン濃度分布のその場測定

○亀水 豪[1]、西川 慶[2]、松島 永佳[3]、上田 幹人[3] （1. 北大工、2. 物質・材料研究機構、3. 北大院工）

15:45 ～ 16:00

[3O16(一般講演)] 3Dプリンタで作製した水膜厚さ制御セルによる電気化学測定

○坂入 正敏[1]、門馬 悠一郎[1] （1. 北海道大学）

16:00 ～ 16:15

[3O17(一般講演)] 氷結環境における電極インピーダンス応答

○安住 和久[1] （1. 北海道大学）

16:15 ～ 16:30

2021年3月22日(月)

S13会場

S13.化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション1（一般講演）

座長:秀島 翔(信州大学)

09:00 ～ 10:00 S13会場 (オンライン)

[1P01(一般講演)] 汗中タンパク質検出を目指したニトロセルロース膜ベース免疫センサの開発

○長峯 邦明[1]、佐々木 栞里[1]、塚田 風吾[1]、時任 静士[1] （1. 山形大学）

09:00 ～ 09:15

[1P02(一般講演)] **Development of wine quality sensing device for the chemical qualification of the geographical indication of Hokkaido**

○Parvin Begum[1]、川口 俊一[1]、諸角 達也[1]、曾根 輝雄[1] （1. 北海道大学）

09:15 ～ 09:30

[1P03(一般講演)] 分子インプリント高分子固定カーボンペースト電極を用いたテオフィリンセンサチップの開発

○吉見 靖男[1]、Aaryashree Aaryashree[1] （1. 芝浦工業大学）

09:30 ～ 09:45

[1P04(一般講演)] 受容体分子の変形に伴う電荷分布の変化を利用したコルチゾールアプタマー固定化電界効果トランジスタバイオセンサ

○黒岩 繁樹[1]、林 宏樹[2]、遠山 良[2]、大橋 啓之[1]、門間 聰之[1,2]、逢坂 哲彌[1,2] （1. 早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構、2. 早稲田大学大学院　先進理工学研究科）

09:45 ～ 10:00

S13.化学センサの新展開

セッション2（一般講演）

座長:大河内 美奈(東京工業大学)

10:00 ～ 10:15 S13会場 (オンライン)

[1P05(一般講演)] 誘電泳動を用いたインフルエンザウイルス検出法の開発

○平岡 類[1]、管野 天[1]、河合 志希保[1]、有本 聡[1]、中南 貴裕[1]、吉岡 俊彦[1]、鈴木 雅登[2]、安川 智之[2] （1. パナソニック株式会社、2. 兵庫県立大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

S13.化学センサの新展開

セッション3（学生講演）

座長:大河内 美奈(東京工業大学)
10:15 ～ 10:30 S13会場 (オンライン)

[1P06(学生講演)] アプタマー修飾微粒子の誘電泳動挙動の計測と検出への応用
○林 雄貴[1]、鈴木 雅登[1]、安川 智之[1]（1. 兵庫県立大学）
10:15 ～ 10:30

S13.化学センサの新展開

セッション4（学生講演）

座長:大河内 美奈(東京工業大学)
10:45 ～ 11:15 S13会場 (オンライン)

[1P07(学生講演)] 電気回転法を用いた化学刺激に伴う細胞活性化のリアルタイム計測
○竹内 梨乃[1]、鈴木 雅登[1]、安川 智之[1]（1. 兵庫県立大学）
10:45 ～ 11:00

[1P08(学生講演)] ラインイメージングセンサを用いたコロニーフィンガープリンティングによる近縁微生物の判別
○田中 雄介[1]、纐纈 宏也[1]、前田 義昌[1]、林 泰圭[2]、原田 学[2]、吉野 知子[1]、松永 是[1]、田中 剛[1]（1. 東京農工大院工、2. 株式会社マルコム）
11:00 ～ 11:15

S13.化学センサの新展開

セッション5（学生講演）

座長:安川 智之(兵庫県立大学)
11:15 ～ 12:15 S13会場 (オンライン)

[1P09(学生講演)] Control of Interfacial Potentials on Bipolar Electrodes Using Ion-Selective Membranes
○Ab Mutalib Nurul Asyikeen[1]、鄧 懿[1]、薛 安汝[1]、鈴木 博章[1]（1. 筑波大学）
11:15 ～ 11:30

[1P10(学生講演)] 垂直配向ナノシート電極を用いた食物アレルゲンの電気化学的検出
○尾形 雄太[1]、滝本 大裕[1,2]、秀島 翔[1]、杉本 渉[1]（1. 信州大学大学院、2. 琉球大学）
11:30 ～ 11:45

[1P11(学生講演)] フェニルボロン酸ハイドロゲルと薄膜状キャパシタを用いた高血糖状態の検出機構の開発と無線伝送への応用
○藤田 創[1]、山岸 健人[2]、田原 優[3]、橋本 道尚[2]、藤枝 俊宣[1]（1. 東京工業大学、2. シンガポール工科デザイン大学、3. 早稲田大学）
11:45 ～ 12:00

[1P12(学生講演)] Peptide-nanowire interface for capture and release of cancer-derived exosomes
○スワッタナーラック タナワット[1]、チオドルス イワン[2]、田中 祐圭[1]、嶋田 泰佑[2]、大樹 竹下[2]、安井 隆雄[2]、馬場 嘉信[2]、大河内 美奈[1]（1. 東京工業大学、2. 名古屋大学）
12:00 ～ 12:15

S13.化学センサの新展開

セッション6（特別講演）

座長:田中 剛(東京農工大学)
13:15 ～ 14:00 S13会場 (オンライン)

[1P13(特別講演)] マイクロ流路ディスク型デバイスによるバイオセンシング (Biosensing utilizing Microfluidic disc shaped device)
○久保 いづみ[1]（1. 創価大学）
13:15 ～ 14:00

S13.化学センサの新展開

セッション7（特別講演）

座長:田中 剛(東京農工大学)
14:00 ～ 14:45 S13会場 (オンライン)

[1P14(特別講演)] 唾液ストレス計測用バイオセンサ・チップのプロトタイプ開発
○脇田 慎一[1,2,3]（1. 産業技術総合研究所、2. 神戸大学大学院、3. 大阪大学大学院）
14:00 ～ 14:45

S13.化学センサの新展開

セッション8（学生講演）

座長:上田 太郎(長崎大学)
15:15 ～ 16:30 S13会場 (オンライン)

[1P15(学生講演)] ZnOガスセンサの粒子形状および結晶面制御による VOCの高感度検知
○愼改 豪[1]、古賀 佳菜子[1]、川浪 弘貴[1]、Böpple Matthias[2]、中村 有水[1]、Barsan Nicolae[2]、木田 徹也[1]（1. 熊本大学、2. University of Tübingen）
15:15 ～ 15:30

[1P16(学生講演)] 変調信号を用いたヒーター加熱による半導体センサでのガス識別
○佐伯 真彬[1]、大倉 裕貴[1]、吉河 武文[1]、岩田 達哉[1]（1. 富山県立大学）
15:30 ～ 15:45

[1P17(学生講演)] 酸化パラジウム担持ガドリニウムシリ

©公益社団法人 電気化学会

ケートを用いた接触燃焼式メタンセンサ

○李 沅俊[1]、田村 真治[1]、采女 泰久[2]、波多野 博憲[2]、今中 信人[1] （1. 大阪大学、2. 矢崎エナジーシステム (株) ）

15:45 ～ 16:00

[1P18(学生講演)] 多孔質ガラス NOx検出チップを用いた低濃度 NO測定の研究

○浅沼 光吾[1]、丸尾 容子[1] （1. 東北工業大学）

16:00 ～ 16:15

[1P19(学生講演)] 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 Ⅱ ーアクティブ法の適用ー

○渡部 聡大[1]、伊藤 幸大[2]、鈴木 明日也[2]、丸尾 容子[1,2] （1. 東北工業大学、2. 東北工業大学大学院）

16:15 ～ 16:30

2021年3月23日(火)

S13会場

S13.化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション9（一般講演）

座長:岩田 達哉(富山県立大学)
09:30 ～ 10:30 S13会場 (オンライン)

[2P01(一般講演)] ゾルゲル法における添加物が白金担持酸化タングステン薄膜の水素ガスクロミック特性に及ぼす影響

○岡崎 慎司[1]、坂本 麗[1]、川田 博之[1] （1. 横浜国立大学）

09:30 ～ 09:45

[2P02(一般講演)] 異方性 SnO_2の焼成温度がガス応答に及ぼす影響

梅 ウンテイ[1]、○末松 昂一[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学）

09:45 ～ 10:00

[2P03(一般講演)] 多孔質 In_2O_3系半導体式 NO_2センサ：Au担持が応答特性に及ぼす効果 I

○上田 太郎[1]、Boehme Inci[2]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1]、Weimar Udo[2]、Barsan Nicolae[2] （1. 長崎大学、2. チュービンゲン大学）

10:00 ～ 10:15

[2P04(一般講演)] 酸化モリブデン担持酸化スズナノ粒子を用いた VOC検知特性

増本 勝司[1]、○末松 昂一[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学）

10:15 ～ 10:30

S13.化学センサの新展開

セッション10（一般講演）

座長:田村 真治(大阪大学)
10:45 ～ 11:30 S13会場 (オンライン)

[2P05(一般講演)] 紫外線照射下での酸化物半導体ガスセンサの VOC応答特性：酸化物膜の多孔質化や Au担持が応答特性に及ぼす影響

○兵頭 健生[1]、靏岡 未央子[1]、鎌田 海[1]、上田 太郎[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学）

10:45 ～ 11:00

[2P06(一般講演)] 酸化セリウム酸素センサの交流測定における電極の影響

○伊藤 敏雄[1]、伊豆 典哉[1]、鶴田 彰宏[1]、赤松 貴文[1]、申 ウソク[1]、上堀内 健二[2]、滝澤 正夫[2]、吉田 功[2] （1. 産業技術総合研究所、2. ミナト医科学株式会社）

11:00 ～ 11:15

[2P07(一般講演)] 乾式ボールミリングによる h-BN補助電極の微粉化と水素ガス検知特性

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

11:15 ～ 11:30

2021年3月24日(水)

S14会場

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】
セッション1（学生講演）

座長:北本 仁孝(東京工業大学)
09:00 ～ 10:30 S14会場 (オンライン)

[3Q01(学生講演)] コア・シェル構造 Ag-In-Ga-S量子ドットの水溶化と発光特性制御

○都澤 諒[1]、宮前 千恵[1]、亀山 達矢[1]、上松 太郎[2]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. 大阪大学）

09:00 ～ 09:15

[3Q02(学生講演)] 発光性半導体ナノ粒子（量子ドット）を用いた EL素子の作製：発光効率向上を目的とした素子構造の検討

○泉 竜之介[1]、三田 寛人[1]、上松 太郎[1]、鳥本 司[2]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学、2. 名古屋大学）

09:15 ～ 09:30

[3Q03(学生講演)] Cuドープによる $AgInTe_2$量子ドットの近

©公益社団法人 電気化学会

赤外発光波長制御

○武藤 千聖[1]、亀山 達矢[1,2]、桑畑 進[3]、鳥本 司[1] （1. 名大院工、2. JST-PRESTO、3. 阪大院工）

09:30 ～ 09:45

[3Q04(学生講演)] 二層電解液を用いたメタルナノワイヤーの電析

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

09:45 ～ 10:00

[3Q05(学生講演)] Eu:CaS/ZnO直立ナノワイヤシンチレータの電気化学的形成

○尾原 光[1]、若月 幸子[1]、中西 梓[2]、Khoo Pei Loon[1]、篠崎 順一[2]、伊﨑 昌伸[1] （1. 豊橋技術科学大学、2. 株式会社　三ツ矢　技術センター）

10:00 ～ 10:15

[3Q06(学生講演)] 液中レーザーアブレーション法によるGd_2O_3:Er,Ybアップコンバージョンナノ粒子の作製と光学特性

○鄭 優莉[1]、北本 仁孝[1]、原 正彦[1]、和田 裕之[1] （1. 東京工業大学）

10:15 ～ 10:30

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

セッション2（学生講演）

座長:國本 雅宏(早稲田大学)
10:45 ～ 12:15 S14会場 (オンライン)

[3Q07(学生講演)] 『陽極酸化ポーラスアルミナを用いた膜乳化法による単分散ナノ粒子形成とサイズ制御』

○淺見 玲那[1]、柳下 崇[1] （1. 東京都立大学）

10:45 ～ 11:00

[3Q08(学生講演)] Preparation of CeO_2 nanoparticles by laser ablation in liquid and the anti-ultraviolet properties

○Shi Mengqi[1]、北本 仁孝[1]、原 正彦[1]、和田 裕之[1] （1. 東京工業大学）

11:00 ～ 11:15

[3Q09(学生講演)] Pt触媒 Siエッチングにおける時空間パターン形成がもたらすヘリカルポアの自己組織化

○安田 拓海[1]、前田 有輝[1]、松﨑 健太[1]、岡崎 豊[2]、小田 玲子[3]、北田 敦[1]、邑瀬 邦明[1]、深見 一弘[1] （1. 京都大学大学院　工学研究科 材料工学専攻、2. 京都大学大学院　エネルギー科学研究科、3. ボルドー大学）

11:15 ～ 11:30

[3Q10(学生講演)] ガルバニ置換反応により作製した Ag-Ptナノリングの電極触媒活性と光照射効果

○太田 直希[1]、笹本 康介[1]、亀山 達矢[1,2]、鳥本 司[1] （1. 名大院工、2. JST-さきがけ）

11:30 ～ 11:45

[3Q11(学生講演)] 電気化学的に形成した鉄酸化物膜の構造と磁気的性質

○勝間 大知[1]、Khoo PeiLoon[1]、品川 勉[2]、伊﨑 昌伸[1] （1. 豊橋技術科学大学、2. 大阪産業技術研究所）

11:45 ～ 12:00

[3Q12(学生講演)] 電気化学的に形成した CuO層の光カソード特性

○中北 幸太[1]、Khoo PeiLoon[1]、伊﨑 昌伸[1] （1. 豊橋技術科学大学）

12:00 ～ 12:15

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

セッション3（一般講演）

座長:柳下 崇(東京都立大学)
13:15 ～ 14:30 S14会場 (オンライン)

[3Q13(一般講演)] 光反応と電気化学反応による金ナノ粒子/ITO電極上への銀ナノ構造の作製と消去

○吉川 裕之[1]、大畑 竜太郎[1]、民谷 栄一[1] （1. 大阪大学）

13:15 ～ 13:30

[3Q14(一般講演)] プラズモンセンサ実装の電気化学セルを用いた電解液分解反応の in-situ SERS測定

○國本 雅宏[1]、東海林 輝[1]、柳沢 雅広[2]、本間 敬之[1,2] （1. 早稲田大学 先進理工、2. 早稲田大学 ナノ・ライフ）

13:30 ～ 13:45

[3Q15(一般講演)] 水溶液電解析出法による(111)-NiO膜の形成

○品川 勉[1,2]、高橋 雅也[1]、千金 正也[1] （1. 大阪産業技術研究所、2. 豊橋技術科学大学）

13:45 ～ 14:00

[3Q16(一般講演)] 酸素官能基を制御した酸化グラフェン膜のイオン透過現象

○鯉沼 陸央[1]、大堀 慶[1]、田中 貴大[1]、津川 樹[1]、畠山 一翔[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）

14:00 ～ 14:15

[3Q17(一般講演)] ソルボサーマル法によるスピネル型複合酸化物超微粒子の合成と酸素発生に対す

©公益社団法人 電気化学会

る触媒活性

○多郎畑 匠[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学）

14:15 ～ 14:30

2021年3月22日(月)

S15会場

S15.クロモジェニック材料の新展開

【クロモジェニック材料の新展開】
セッション1（特別講演）

座長:田嶌 一樹(国立研究開発法人産業技術総合研究所)
13:15 ～ 13:45 S15会場 (オンライン)

[1R01(特別講演)] 遷移金属酸化物のエレクトロクロミック特性とそのデバイスへの応用

○阿部 良夫[1] （1. 北見工業大学）

13:15 ～ 13:45

S15.クロモジェニック材料の新展開

セッション2（一般講演/学生講演）

座長:小林 範久(千葉大学)
13:45 ～ 14:45 S15会場 (オンライン)

[1R02(学生講演)] 表面処理方法の検討による PBナノ粒子分散インクの濡れ性向上と EC特性評価

○JEONG CHANYANG[1,2]、田嶌 一樹[1]、渡邊 浩[1]、秋山 晴久[1]、福井 理晃[3]、亀井 理祥[3] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 国立大学法人北見工業大学、3. 林テレンプ株式会社）

13:45 ～ 14:00

[1R03(一般講演)] ATOナノ粒子エレクトロクロミック電極の応答特性の粒子サイズ依存性

○渡邊 雄一[1]、金澤 賢司[1]、駒崎 友亮[1]、延島 大樹[1]、植村 聖[1] （1. 産業技術総合研究所）

14:00 ～ 14:15

[1R04(学生講演)] 調光銀ミラーデバイスのための銀ナノワイヤ半透明対極の検討

○相良 奈里美[1]、青木 純[2] （1. 名古屋工業大学、2. 名古屋工業大学大学院）

14:15 ～ 14:30

[1R05(学生講演)] 調光銀ミラーデバイス電解質溶液のゲル化とその特性評価

○古川 智貴[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

14:30 ～ 14:45

S15.クロモジェニック材料の新展開

セッション3（一般講演/学生講演）

座長:渡邊 雄一(産業技術総合研究所)
15:15 ～ 16:30 S15会場 (オンライン)

[1R06(学生講演)] 調光銀ミラーデバイスのサイクル特性向上に向けた駆動条件の検討

○森田 久也[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

15:15 ～ 15:30

[1R07(学生講演)] MnO_2を対極反応層に用いた銀析出型EC素子の発消色特性。

○若月 洸[1]、木村 俊輔[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大学）

15:30 ～ 15:45

[1R08(一般講演)] 光機能性物質間のエネルギー移動制御に基づくエレクトロフルオロクロミズム

○中村 一希[1]、柳川 菜美子[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大学）

15:45 ～ 16:00

[1R09(学生講演)] 銀析出型マルチカラー ECと青色電気化学発光を発現できる反射・発光表示素子

○古川 慶太[1] （1. 千葉大学）

16:00 ～ 16:15

[1R10(学生講演)] 電気化学発光素子のための青色発光材料の検討とその性能評価

○岩井 一真[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学院）

16:15 ～ 16:30

S16会場

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】
セッション1（一般講演）

座長:南本 大穂(北海道大学)
09:00 ～ 10:00 S16会場 (オンライン)

[1S01(一般講演)] イオン液体／金属スパッタリングによる固溶型 AuRh合金ナノ粒子の合成と酸素還元反応に対する電極触媒活性

○秋吉 一孝[1,2]、渡辺 夢三[1]、亀山 達矢[1]、川脇 徳久[3]、桑畑 進[4]、鳥本 司[1,2] （1. 名古屋大学、2. 名古屋大学VBL、3. 東京理科大学、4. 大阪大学）

09:00 ～ 09:15

[1S02(一般講演)] 疎水性金属ポルフィリン錯体を内包したミセル型カプセルの電気化学挙動

丸山 雪菜[1]、織口 咲[1]、吉沢 道人[2]、○吉本 惣一

©公益社団法人 電気化学会

郎[1]（1. 熊本大学、2. 東京工業大学）
09:15 ～ 09:30

[1S03(一般講演)] アルカリ溶液中での Pd基本指数面および高指数面の ORR活性における面・カチオン依存性
○木口 史也[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1]（1. 千葉大学）
09:30 ～ 09:45

[1S04(一般講演)] Electrocatalytic nitrate reduction on Pt-Pd nanoparticle-modified FTO electrodes
○Sarker Abinash Chandro[1]、加藤 優[1]、八木 一三[1]（1. 北海道大学）
09:45 ～ 10:00

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
セッション2（学生講演）
座長:保田 諭(日本原子力研究開発機構)
10:00 ～ 10:30 S16会場 (オンライン)

[1S05(学生講演)] *In situ*赤外分光法による Ni^{2+}-Cu^{2+}共存層状二酸化マンガン上でのアンモニア酸化反応機構解析
○森永 明日香[1]、白井 敬介[1]、名木田 賢治[1]、堤 宏守[1]、中山 雅晴[1]、片山 祐[1]（1. 山口大院創）
10:00 ～ 10:15

[1S06(学生講演)] 単一金属原子触媒が示す窒素電解還元能の第一原理計算を用いた理論的解析
○大橋 圭太郎[1]、杉本 梨乃、原田 隆史[2]、神谷 和秀[1,2]、中西 周次[1,2]（1. 大阪大学大学院 基礎工学研究科、2. 太陽エネルギー化学研究センター）
10:15 ～ 10:30

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
セッション3（学生講演）
座長:保田 諭(日本原子力研究開発機構)
10:45 ～ 11:15 S16会場 (オンライン)

[1S07(学生講演)] 酸性中における Ni修飾 Au単結晶電極の水素発生反応
○田中 駿乃介[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1]（1. 千葉大学）
10:45 ～ 11:00

[1S08(学生講演)] 酸性溶液中におけるルテニウム三核クラスター薄膜の電気化学挙動と水素発生に及ぼすアニオンの影響
○湊本 博紀[1]、加藤 仁之介[1]、阪本 大貴[1]、西山 勝彦[1]、阿部 正明[2]、吉本 惣一郎[1]（1. 熊本大学、2. 兵庫県立大学）
11:00 ～ 11:15

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
セッション4（一般講演）
座長:八木 一三(北海道大学)
11:15 ～ 11:45 S16会場 (オンライン)

[1S09(一般講演)] ナノ界面における同位体選択的水素発生反応の効率制御
○南本 大穂[1]、逢坂 凌[1]、本間 瑞穂[1]、向山 義治[2]、村越 敬[1]（1. 北海道大学、2. 東京電機大学）
11:15 ～ 11:30

[1S10(一般講演)] グラフェンーパラジウム電極を用いた水素同位体分離
○保田 諭[1]、松島 永佳[2]、朝岡 秀人[1]、福谷 克之[3,1]（1. 日本原子力研究開発機構、2. 北海道大学、3. 東京大学）
11:30 ～ 11:45

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
セッション5（特別講演）
座長:星 永宏(千葉大学)
11:45 ～ 12:15 S16会場 (オンライン)

[1S11(特別講演)] 金属中心の配位構造制御に基づく新規電子移動触媒の開発
○神谷 和秀[1]（1. 大阪大学）
11:45 ～ 12:15

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
セッション6（特別講演）
座長:星 永宏(千葉大学)
13:15 ～ 14:00 S16会場 (オンライン)

[1S12(特別講演)] イオン液体／電極界面における電位窓拡張効果の微視的検討：一和周波発生振動分光法で分かることー
○大内 幸雄[1]（1. 東京工業大学）
13:15 ～ 14:00

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
セッション7（一般講演）
座長:星 永宏(千葉大学)
14:00 ～ 14:15 S16会場 (オンライン)

[1S13(一般講演)] イオン液体/電極界面におけるアニオン吸脱着挙動の研究: カチオンのアルキル鎖構造依存性
岸田 響[1]、 成紫[1]、周 尉[2]、キム ドセオク[3]、○

©公益社団法人 電気化学会

岩橋 崇[1]、大内 幸雄[1] （1. 東京工業大学、2. 上海大学、3. Sogang大学）

14:00 ～ 14:15

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション8（一般講演）

座長:大内 幸雄(東京工業大学)

14:15 ～ 14:45 S16会場 (オンライン)

[1S14(一般講演)] 減衰全反射型紫外分光法によるイオン液体/有機半導体界面の電子状態研究

○田邉 一郎[1]、井本 彩葉[1]、岡上 大二朗[1]、今井 雅也[1]、熊谷 翔平[2]、牧田 龍幸[2]、三谷 真人[2]、岡本 敏宏[2]、竹谷 純一[2]、福井 賢一[1] （1. 大阪大学、2. 東京大学）

14:15 ～ 14:30

[1S15(一般講演)] プラズモン誘起表面反応の広帯域表面増強ラマン散乱によるその場計測

○池田 勝佳[1] （1. 名古屋工業大学）

14:30 ～ 14:45

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション9（一般講演）

座長:大内 幸雄(東京工業大学)

15:15 ～ 15:45 S16会場 (オンライン)

[1S16(一般講演)] Ag underpotential deposition at thiolate/Au interface on surface-enhanced Raman spectroscopy

○ＨＯＮＧ ＭＩＳＵＮ[1]、横田 泰之[1,2]、ＷＯＮＧ ＲＡＹＭＯＮＤ[1]、早澤 紀彦[1]、數間 恵弥子[1,2]、金 有洙[1] （1. 理化学研究所、2. 科学技術振興機構さきがけ）

15:15 ～ 15:30

[1S17(一般講演)] 大気中探針増強ラマン分光における自己収束的探針先端加工: 増強効果と STM像への影響

○横田 泰之[1,2]、Hong Misun[1]、早澤 紀彦[1]、楊 波[1]、数間 恵弥子[1,2]、金 有洙[1] （1. 理化学研究所、2. JSTさきがけ）

15:30 ～ 15:45

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション10（学生講演）

座長:池田 勝佳(名古屋工業大学)

15:45 ～ 16:00 S16会場 (オンライン)

[1S18(学生講演)] 表面増強赤外分光法による硫黄–有機共重合体修飾 Pt電極上での１-プロパノール酸化反応解析

○松本 友[1]、片山 祐[1]、堤 宏守[1] （1. 山口大院創）

15:45 ～ 16:00

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション11（一般講演）

座長:池田 勝佳(名古屋工業大学)

16:00 ～ 17:00 S16会場 (オンライン)

[1S19(一般講演)] 金属ナノ構造によるプロトン伝導光制御

○福島 知宏[1]、崔 元碩[1]、村越 敬[1] （1. 北大院理）

16:00 ～ 16:15

[1S20(一般講演)] 光電子分光法ー電気化学複合装置を用いたフェロセン終端自己組織化単分子膜のレドックス反応解析

○ウォン レイモンド[1]、横田 泰之[1,2]、脇坂 暢[3]、犬飼 潤治[4]、金 有洙[1] （1. 理化学研究所、2. JST さきがけ、3. 富山県立大学、4. 山梨大学）

16:15 ～ 16:30

[1S21(一般講演)] パルスレーザー照射による Pt(111)電極界面の過渡構造変化

○奥田 幹生[1]、山方 啓[2]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大学、2. 豊田工業大学）

16:30 ～ 16:45

[1S22(一般講演)] 透明電極付基板の表面改質による易密着性付与と応用検討

○田嶌 一樹[1]、JEONG CHANYANG[1,2]、渡邊 浩[1]、秋山 陽久[1]、福井 理晃[3]、亀井 理祥[3] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 国立大学法人北見工業大学、3. 林テレンプ株式会社）

16:45 ～ 17:00

2021年3月23日(火)

S16会場

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション12（一般講演）

座長:澤口 隆博(産業技術総合研究所)

10:00 ～ 10:30 S16会場 (オンライン)

[2S01(一般講演)] 非水電解液／グラファイト電極界面におけるトリオキソトリアンギュレンの配向と酸化還元活性との相関

○北野 祥平[1,2]、田邉 一郎[2]、福井 賢一[2] （1. 株式会社カネカ、2. 大阪大学）

©公益社団法人 電気化学会

10:00 ～　10:15

[2S02(一般講演)] Preparation of multicolor carbon dots for photoelectrochemical studies

○テパキッドゥアリクン マナンヤー[1]、上松 太郎[1]、桑畑 進[1]（1. 大阪大学）

10:15 ～　10:30

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション13（一般講演）

座長:澤口 隆博(産業技術総合研究所)

10:45 ～ 11:00 S16会場 (オンライン)

[2S03(一般講演)] 光捕集効果を示すMOFからのエネルギー移動による量子ドットの発光増強

○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）

10:45 ～　11:00

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション14（学生講演）

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)

11:00 ～ 11:30 S16会場 (オンライン)

[2S04(学生講演)] 走査型電気化学セル顕微鏡を用いた高配向性熱分解グラファイトの電気化学イメージング

○宮越 洋介[1]、河邉 佑典[1]、唐 睿[2]、西原 洋知[2]、福間 剛士[3]、高橋 康史[3,4]（1. 金沢大学、2. 東北大学・材料科学高等研究所、3. 金沢大学・ナノ生命科学研究所、4. JSTさきがけ）

11:00 ～　11:15

[2S05(学生講演)] 走査型電気化学セル顕微鏡を用いたナノシート材料の電気化学イメージング

○片桐 孝介[1]、河邉 佑典[1]、Kukunuri Suresh[2]、伊藤 良一[2]、福間 剛士[3]、高橋 康史[4,3]（1. 金沢大学、2. 筑波大学、3. 金沢大学　ナノ生命科学研究所、4. JST さきがけ）

11:15 ～　11:30

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション15（一般講演）

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)

11:30 ～ 11:45 S16会場 (オンライン)

[2S06(一般講演)] 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）

11:30 ～　11:45

2021年3月24日(水)

S17会場

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

【明日をひらく技術・教育シンポジウム】

セッション1（学生講演）

座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校)

09:00 ～ 10:30 S17会場 (オンライン)

[3T01(学生講演)] 発泡アルミニウム電極を用いたリンの回収

○果 京蕾[1]、上面 正義[2]、Mohktar Guizani[1]、川口 俊一[1]（1. 北海道大学、2. 昭和電工マテリアル）

09:00 ～　09:15

[3T02(学生講演)] 電気泳動法による金属内包ナノカーボンの分離

田畑 柊[1]、齋藤 史恵[1]、佐藤 逸夏[1]、佐藤 舜[1]、宮越 昭彦[1]、○小寺 史浩[1]（1. 国立高専機構　旭川工業高等専門学校）

09:15 ～　09:30

[3T03(学生講演)] メタノールの電極酸化における塩素のオキソ酸の影響

佐藤 舜[1]、齋藤 史恵[1]、梅田 実[2]、○小寺 史浩[1]（1. 国立高専機構　旭川工業高等専門学校、2. 長岡技術科学大学）

09:30 ～　09:45

[3T04(学生講演)] 中間層の導入によるプラズマ溶射HApコーティングの耐久性及び密着性への影響

○田嶋 祐麿[1]、武 成祥[1]、渥美 太郎[1]、伊澤 悟[1]、廣瀧 蒼介[1]、倉内 龍澄[1]（1. 小山工業高等専門学校）

09:45 ～　10:00

[3T05(学生講演)] 電解条件制御による虹色アルミニウムの作製

○那脇 健太[1]、田中 陸[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）

10:00 ～　10:15

[3T06(学生講演)] 包接化合物と酵素膜電極を利用したバイオセンサの開発

○中村 祥吾[1]、松井 響平[2]、野田 達夫[1]（1. 大阪府立大学工業高等専門学校、2. 大阪府立大学大学院工学研究科/工学域）

10:15 ～　10:30

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

©公益社団法人 電気化学会

セッション2（一般講演）

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)
10:45 ～ 11:30 S17会場 (オンライン)

[3T07(一般講演)] グローバルエンジニアを育成するための専門実験への英語教育の取組

○武 成祥[1]、飯島 道弘[1]、出川 強志[1]、西井 圭[1]、酒井 洋[1] （1. 小山工業高等専門学校）

10:45 ～ 11:00

[3T08(一般講演)] 電解還元重合反応および重合膜特性に及ぼすホスホニウム塩電解質の影響

○綱島 克彦[1]、中 宗一朗[1]、山田 裕久[2]、嶋田 仁[3]、谷 篤史[3] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校、3. 神戸大学）

11:00 ～ 11:15

[3T09(一般講演)] 各種基板上での模擬バイオフィルムの大気中および水中濡れ挙動の観察

○平井 信充[1]、菅原 菜々子[1]、加藤 妃華[1]、堀井 雅也[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）

11:15 ～ 11:30

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション3（特別講演）

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)
11:30 ～ 12:15 S17会場 (オンライン)

[3T10(特別講演)] GEAR 5.0と抗バイオフィルム国際規格へのチャレンジ

○兼松 秀行[1] （1. 鈴鹿工業高等専門学校）

11:30 ～ 12:15

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション4（特別講演）

座長:武 成祥(小山工業高等専門学校)
13:00 ～ 13:45 S17会場 (オンライン)

[3T11(特別講演)] 電気化学解析を通じた燃料電池触媒設計

○山田 裕久[1] （1. 奈良工業高等専門学校）

13:00 ～ 13:45

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション5（一般講演）

座長:小寺 史浩(旭川工業高等専門学校)
13:45 ～ 14:30 S17会場 (オンライン)

[3T12(一般講演)] 不飽和型四級ホスホニウムカチオンをゲストとする準包接水和物の調製と熱力学特性

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

13:45 ～ 14:00

[3T13(一般講演)] 国際的環境問題対策支援技術を基盤とする出前授業教材の開発

窪田 法明[1]、岩田 修一[2]、○田村 健治[3] （1. 窪田特許事務所、2. 東京都公立大学法人　東京都立産業技術高等専門学校　電子情報工学コース、3. 東京都公立大学法人　東京都立産業技術高等専門学校　一般科目）

14:00 ～ 14:15

[3T14(一般講演)] 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(1)

○城石 英伸[1] （1. 東京工業高等専門学校）

14:15 ～ 14:30

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション6（学生講演）

座長:野田 達夫(大阪府立大学工業高等専門学校)
14:30 ～ 15:30 S17会場 (オンライン)

[3T15(学生講演)] 鉄鋼スラグに適用可能なバイオフィルム定量法の検討

○中根 十愛[1]、梅川 響[1]、廣田 さくら[1]、平井 信充[1] （1. 鈴鹿工業高等専門学校）

14:30 ～ 14:45

[3T16(学生講演)] 電解沈降 LDH薄膜の合成とイオン伝導度の評価

○森下 華寿美[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）

14:45 ～ 15:00

[3T17(学生講演)] イオン液体を含浸した Pt担持ポーラスカーボン触媒上での酸素還元挙動の解析

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

15:00 ～ 15:15

[3T18(学生講演)] メソポーラスカーボン担体を用いた Pt_{ML}/Pd_{core}/C系コアシェルカソード触媒の合成およびその評価

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

15:15 ～ 15:30

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

©公益社団法人 電気化学会

セッション7（学生講演）
座長:山田 裕久(奈良工業高等専門学校)
15:30 ～ 17:00 S17会場 (オンライン)

[3T19(学生講演)] 中温域プロトン伝導ガラス電解質の複合化による耐久性向上およびアンモニア電解合成への応用(2)
○水野 梨花[1]、志田 敦[1]、今野 龍刀[1]、城石 英伸[1]、齋藤 守弘[2]、田中 優実[3]（1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大学、3. 東京理科大学）
15:30 ～ 15:45

[3T20(学生講演)] 鉛フリーパイロクロア型ナノ粒子の電気化学的水素酸化能
○内田 有亮[1]、佐藤 友介[1]、城石 英伸[1]、齋藤 守弘[2]（1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大学）
15:45 ～ 16:00

[3T21(学生講演)] スプレードラム乾燥法で調製した前駆体を用いた PEFC用 Fe/N/C型酸素還元触媒の開発
○樫村 和明[1]、石井 汰樹[1]、城石 英伸[1]、宮澤 薫一[2]、田中 優実[2]（1. 東京工業高等専門学校、2. 東京理科大学）
16:00 ～ 16:15

[3T22(学生講演)] 噴霧凍結乾燥法によって調製した酸化グラフェンによる酸素還元反応
○林 出帆[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2]（1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学）
16:15 ～ 16:30

[3T23(学生講演)] 含アミノ化合物由来非金属触媒の電解二酸化炭素還元性能の評価と電解セルの改良検討
○新奥 孝太[1]、西澤 菜々美[1]、城石 英伸[1]、原田 祐弥[2]、吉田 司[2]（1. 東京工業高等専門学校、2. 山形大学）
16:30 ～ 16:45

[3T24(学生講演)] 貴金属担持 $TiO_{2-x}N_x$ナノ粒子触媒を用いた低温常圧下における電気化学的窒素還元(3)
○今野 龍刀[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2]、原田 祐弥[3]、吉田 司[3]（1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学、3. 山形大学）
16:45 ～ 17:00

2021年3月22日(月)

S18会場

S18.電力貯蔵技術の新しい展開
【電力貯蔵技術の新しい展開】
セッション1（特別講演）
座長:佐藤 縁(国立研究開発法人産業技術総合研究所)
13:15 ～ 14:00 S18会場 (オンライン)

[1U01(特別講演)] 環境・エネルギー分野における研究開発の俯瞰～ゼロエミッション化に向けた技術動向と電力貯蔵技術への期待～
○尾山 宏次[1]（1. 国立研究開発法人科学技術振興機構）
13:15 ～ 14:00

S18.電力貯蔵技術の新しい展開
セッション2（特別講演）
座長:重松 敏夫(住友電気工業株式会社パワーシステム研究開発センター二次電池部)
14:00 ～ 14:45 S18会場 (オンライン)

[1U02(特別講演)] 再エネ主力電源化に向けた蓄電池システムの活用技術について
○田中 晃司[1]（1. 東京電力エナジーパートナー(株)）
14:00 ～ 14:45

S18.電力貯蔵技術の新しい展開
セッション3（特別講演）
座長:玉越 富夫(日本ガイシ株式会社)
15:15 ～ 16:00 S18会場 (オンライン)

[1U03(特別講演)] 電力貯蔵技術関連分野のブロックチェーン技術の活用
○高坂 大介[1]（1. デジタルグリッド株式会社）
15:15 ～ 16:00

S18.電力貯蔵技術の新しい展開
セッション4（一般講演）
座長:辻村 清也(筑波大学)
16:00 ～ 16:15 S18会場 (オンライン)

[1U04(一般講演)] パルスレーザー堆積法を用いて作製した金属酸化物薄膜電極の VO^{2+}/VO_2^+反応活性評価(2)
○木村 建斗[1]、宮崎 晃平[1,2]、宮原 雄人[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、稲澤 信二[1]、安部 武志[1,2]（1. 京大院工、2. 京大地環堂、3. 京大産官学）
16:00 ～ 16:15

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

©公益社団法人 電気化学会

セッション5（学生講演）
座長:辻村 清也(筑波大学)
16:15 ～ 16:30 S18会場 (オンライン)

[1U05(学生講演)] The selection of organic electro-active redox couples for aqueous organic redox flow battery (AORFB)
○李 日升[1]、佐藤 縁[1,2]、大平 昭博[2] （1. 筑波大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）
16:15 ～ 16:30

一般学術

一般学術講演分類
【電気化学基礎：1溶液化学、2反応・基礎一般、3測定法、4溶融塩】
セッション1（一般講演）
座長:押切 剛伸(山形県立産業技術短期大学校)
13:15 ～ 13:45 一般学術 (オンライン)

[1V01(一般講演)] Li欠陥を有する $Li_{1.75}S$における Liの移動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）
13:15 ～ 13:30

[1V02(一般講演)] 非水電解液中の酸化リチウムコバルト(III)の表面電位測定法
○水畑 穣[1,2]、鈴木 良将[1]、牧 秀志[1]、松井 雅樹[1]、岡江 功弥[3]、守澤 和彦[3]、永峰 政幸[3] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学、3. 株式会社村田製作所）
13:30 ～ 13:45

一般学術講演分類
セッション2（学生講演）
座長:押切 剛伸(山形県立産業技術短期大学校)
13:45 ～ 14:15 一般学術 (オンライン)

[1V03(学生講演)] 非水電解液中の酸化リチウムコバルト(III)の表面電位の電解液濃度依存性
○鈴木 良将[1]、牧 秀志[1]、松井 雅樹[1]、水畑 穣[1,2]、岡江 功弥[3]、守澤 和彦[3]、永峰 政幸[3] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学、3. 株式会社村田製作所）
13:45 ～ 14:00

[1V04(学生講演)] 電極表面の不均一さを考慮した電極反応の速度論的解析
○中西 聖嗣[1]、北隅 優希[1]、加納 健司[2]、白井 理[1] （1. 京都大学大学院農学研究科、2. 京都大学産官学連携本部）
14:00 ～ 14:15

一般学術講演分類
セッション3（一般講演）
座長:三浦 誠(北海道職業能力開発大学校)
14:15 ～ 14:45 一般学術 (オンライン)

[1V05(一般講演)] 密度汎関数法と古典溶液理論を用いたVS_4電極と有機溶媒分子の分解反応電位の解析
○萩原 聡[1]、春山 潤[2]、大谷 実[1]、梅村 勇輝[3]、竹内 友成[3]、栄部 比夏里[3] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所機能材料コンピュテーショナルデザイン研究センター、2. 東京大学物性研究所、3. 国立研究開発法人産業技術総合研究所電池技術研究部門）
14:15 ～ 14:30

[1V06(一般講演)] ジメチルスルホン溶媒中での電位基準およびイオン拡散係数の検討
○澤 裕馬[1]、赤星 晴夫[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学）
14:30 ～ 14:45

一般学術講演分類
セッション4（一般講演）
座長:向山 義治(東京電機大学)
15:15 ～ 16:00 一般学術 (オンライン)

[1V07(一般講演)] 多重 MHD電極による銅の酸化還元反応における二価イオン空孔反応熱の検討
○三浦 誠[1]、押切 剛伸[2]、杉山 敦史[3,4,5]、高木 智士[6]、森本 良一[7]、茂木 巖[8]、三浦 美紀[9]、山内 悠輔[10,5]、青柿 良一[11,5] （1. 北海道職業能力開発大学校、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 吉野電化工業、4. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、5. 物質・材料研究機構、6. 福島大学大学院共生システム理工学研究科、7. 埼玉県産業技術総合センター、8. 東北大学金属材料研究所、9. ポリテクセンター君津、10. クィーンズランド大学、11. 職業能力開発総合大学校）
15:15 ～ 15:30

[1V08(一般講演)] 多重 MHD電極によるフェリシアン・フェロシアン酸化還元反応中の一価イオン空孔の反応熱測定
○杉山 敦史[1,2,3]、三浦 誠[4]、押切 剛伸[5]、森本 良一[6]、三浦 美紀[7]、逢坂 哲彌[2]、茂木 巖[8]、山内 悠輔[3,9]、青柿 良一[3,10] （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

©公益社団法人 電気化学会

開発大学校、5. 山形県立産業技術短期大学校 、6. 埼玉県産業技術総合センター 、7. ポリテクセンター君津 、8. 東北大学金属材料研究所 、9. クィーンズランド大学、10. 職業能力開発総合大学校 ）

15:30 ～ 15:45

[1V09(一般講演)] イオン空孔由来のマイクロバブルを用いた垂直 MHD流れの解析

高木 智士[1]、浅田 隆志[1]、○押切 剛伸[2]、三浦 誠[3]、茂木 巖[4]、青柿 良一[5,6] （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. 東北大学金属材料研究所、5. 物質・材料研究機構、6. 職業能力開発総合大学校）

15:45 ～ 16:00

2021年3月24日(水)

一般学術

一般学術講演分類

【電気化学基礎：1溶液化学、2反応・基礎一般、3測定法、4溶融塩】

セッション5（一般講演）

座長:松本 歩(兵庫県立大学)

13:15 ～ 13:45 一般学術 (オンライン)

[3V01(一般講演)] 多価金属カチオンを含む有機系電解液中におけるリチウム金属負極の電気化学特性(2)

○YU DANNI[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京大院工、2. 京大地環堂、3. 京大産官学）

13:15 ～ 13:30

[3V02(一般講演)] ゾルーゲル法により作製した$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$薄膜電極の界面反応解析

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

13:30 ～ 13:45

一般学術講演分類

セッション6（学生講演）

座長:黒田 義之(横浜国立大学)

13:45 ～ 14:45 一般学術 (オンライン)

[3V03(学生講演)] 希薄溶液相への高分子電解質の添加による逆電気透析発電の出力改善

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

13:45 ～ 14:00

[3V04(学生講演)] *Lithium-ion battery health status estimation based on online feature extraction with Gaussian process regression*

○汪 継偉[1]、鄧 忠偉[2]、于 涛[1]、吉田 暁弘[1]、徐 立軍[3]、車 云弘[2]、官 国清[1]、阿布 里提[1] （1. 弘前大学大学院、2. 重慶大学、3. 新疆工学院）

14:00 ～ 14:15

[3V05(学生講演)] Pt/Cを有する膜電極接合体におけるCO_2から CO生成する反応の速度論的解析

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

14:15 ～ 14:30

[3V06(学生講演)] シリコン上への置換析出反応を利用した都市鉱山からの金回収ー電極電位測定によるプロセスモニタリングー

○岩井 優奈[1]、髙島 憂美[1]、松本 歩[1]、八重 真治[1] （1. 兵庫県立大学）

14:30 ～ 14:45

一般学術講演分類

セッション7（一般講演）

座長:宮崎 晃平(京都大学)

15:15 ～ 15:45 一般学術 (オンライン)

[3V07(一般講演)] カーボン担持ジルコニア触媒の合成とその酸性電解質中での酸素還元能の評価

○芹澤 康平[1]、永井 崇昭[2]、池上 芳[2]、門田 隆二[2]、大城 善郎[3]、光島 重徳[2,4]、石原 顕光[2]、黒田 義之[2,4] （1. 横浜国立大学理工学部、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院、3. 熊本県産業技術センター、4. 横浜国立大学工学研究院）

15:15 ～ 15:30

[3V08(一般講演)] 酸化チタンナノシートを用いた粉末電極触媒の調製と酸性電解質中での酸素還元能

○中島 督晴[1]、石原 顕光[2]、光島 重徳[1,2]、黒田 義之[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）

15:30 ～ 15:45

一般学術講演分類

【材料・デバイス：1表示材料・素子、2蛍光体材料、3その他の材料】

セッション1（一般講演）

座長:松田 翔風(長岡技術科学大学)

15:45 ～ 16:00 一般学術 (オンライン)

©公益社団法人 電気化学会

[3V09(一般講演)] Photochemical conversion of ethanolamine/Zn^{2+} complex gel under vacuum ultraviolet irradiation associated with color tunable photoluminescence

○孫 麗娜[1]、宇田 恭太[2]、吉田 司[2]、硯里 善幸[1]（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. 山形大学大学院）

15:45 ～ 16:00

一般学術講演分類

セッション2（学生講演）

座長:松田 翔風(長岡技術科学大学)

16:00 ～ 16:15 一般学術 (オンライン)

[3V10(学生講演)] **Synthesis of high-entropy oxide Li$M$$O_2$ epitaxial thin films (M = 1/6Cr, 1/6Mn, 1/6Fe, 1/6Co, 1/6Ni, and 1/6Cu)**

○王 凱東[1]、西尾 和記[1]、堀場 弘司[2]、北村 未歩[2]、枝村 紅依[1]、今関 大輔[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1,3]、組頭 広志[4,2]、一杉 太郎[1]（1. 東京工業大学、2. 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設、3. 科学技術振興機構 さきがけ、4. 東北大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

S1.溶液化学の新しい展開

【溶液化学の新しい展開】

セッション1（特別講演）

座長:亀田 恭男(山形大学)

2021年3月23日(火) 09:00 〜 09:45 S1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶液化学懇談会

[2A01(特別講演)] 量子ビームと溶液化学

○山口 敏男[1]（1. 福岡大学）

09:00 〜　09:45

©公益社団法人 電気化学会

2A01

量子ビームと溶液化学

○山口敏男（福岡大））

Quantum Beams and Solution Chemistry

Toshio Yamaguchi (Fukuoka Univ.)

１．目的

自然界、化学工業、生体系における様々なプロセスの多くは溶液中で進行する。従って、溶液化学は、物理化学、電気化学、分析化学、錯体化学、生物化学、地球化学、大気化学等にわたる学際的学問である。溶液の特性やその中で進行するプロセスは、溶質―溶質、溶質―溶媒、溶媒―溶媒相互作用が相互に関わっているために、これらの相互作用をできるだけ精確に分離し、分子レベルで明らかにすることが重要である。また、溶液相では固相とは異なり、イオンや分子は絶えず運動している。従って、溶液の静的構造とダイナミクスの両面を分子レベルで明らかにする必要がある。本講演では、分子と同じサイズと時間スケールをもつ量子ビーム（中性子線・X 線）を用いて、広い濃度、温度、圧力範囲における溶液の静的構造とダイナミクスの研究について歴史的発展を振り返りながら新しい展開について述べる。

２．実験

X 線は核外電子により散乱されるため、電子数の少ない水素原子など軽原子の位置情報を得るのが困難である。一方、中性子は原子核により散乱されるので、原子固有の散乱長をもち、軽原子、特に水素原子は重原子と同じ程度の精度で位置を決定できる。高強度のシンクロトロン放射光を用いた X 線回折、X 線吸収分光法、熱外中性子を利用できるパルス中性子を用いた中性子回折や同位体置換法は著しく発展している。更に、実験で得られる構造因子を再現する Empirical Potential Structure Refinement (EPSR)モデリングを用いる。溶液中の分子の振動・並進・回転運動を調べるために、1 meV（8 Å）付近のエネルギーを持つ冷中性子を用いた中性子準弾性散乱や meV 分解能で測定できる X 線非弾性散乱法を用いる [1,2]。

３．結果および考察

溶液中に存在する金属錯体種は、溶媒と配位子の配位子置換反応により、配位子濃度に応じて複数の化学種が平衡で存在する。これらの化学種の組成は熱力学諸量(ΔG, ΔH, ΔS)により実験的に精確に決定できるが、金属イオン濃度は mM オーダーである。X 線吸収分光法を用いたアセトニトリル中の銅クロロ錯体の構造と熱力学パラメータの研究例を挙げる [3]。また、高原子価や低原子価金属錯体は不安定なために単結晶の単離が困難である。In situ 電気化学セルと X 線吸収分光法による Ru 錯体の構造決定例を紹介する [4]。リチウム二次電池の電解液漏れの事故が報告され、リチウム溶液の状態分析に対する要望が急速に高まっている。^{Nat}Li と ^{7}Li 同位体を用いて、濃厚塩化リチウム水溶液の過冷却・ガラス状態やリチウム電解液の構造決定例を述べる [5]。有機溶媒―水二成分溶液は、分離分析におけるクロマトグラフィーの移動相として、また、生体系では α ーヘリックスを誘起する変成剤として使用される。H/D 置換した 7 種類のエタノール―水二成分溶液の中性子同位体置換法により、この系の物理化学的パラメータの異常性発現やタンパク質の α―ヘリックス構造転移の原因をミクロ構造か明らかにした [6]。クロマトグラフィの固定相であるメソポーラスシリカ中の水や液体の構造やダイナミクスは分離機構を理解し、分離能向上のために重要である。メソポーラスシリカ MCM-41（孔径 20～30 Å）、有機基をシリカマトリックス中に規則的に取り込んだハイブリッド有機シリカ PMO 細孔中の水や水-有機溶媒二成分溶液の構造とダイナミクスの結果を紹介する [7]。金属資源を含む海底熱水孔に関連する超臨界流体 [8] や、地震や火山の要因となる GPa 圧力領域の溶液の構造解析例 [9] を紹介する。地球の気候変動に関係する空気中に浮揚させたエアロゾル液滴の構造と性質の最近の研究例を紹介する。

(1)山口敏男，*波紋*, **27**, 55 (2017); (2) 吉田亨次ら，*波紋*, **29**, 86 (2019); (3) T. Yamaguchi et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 845 (1993); (4) M. Valli et al. *Inorg. Chem*. **36**, 4622 (1997); (5) M Yamagami et al. *J. Chem. Phys*. **100**, 3122 (1994); (6) 藤永丈晴ら，*福岡大学理学集報*, **37**(1), 23 (2007); (7) M. Aso et al. *Pure Appl Chem*. **85**, 289 (2013); (8) K. Yamanaka et al. *J. Chem. Phys*.**101**, 9830 (1994); (9) T. Yamaguchi et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 250 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1.溶液化学の新しい展開

セッション2（特別講演）

座長:梅林 泰宏(新潟大学)

2021年3月23日(火) 09:45 〜 10:30 S1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶液化学懇談会

[2A02(特別講演)] 軟 X線発光分光法の溶液化学への展開

○堀川 裕加[1、2]（1. 山口大学、2. 理研RSC）

09:45 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2A02

軟 X 線発光分光法の溶液化学への展開

○堀川裕加[1, 2]（山口大[1]，理研 RSC[2]）

Application of soft X-ray spectroscopy to solution chemistry

Yuka Horikawa,[1, 2] (Yamaguchi Univ.,[1] RIKEN SPring-8 Center[2])

１．目的

X 線の中でも低エネルギー領域に相当する軟 X 線を用いた分光法は軽元素分析や軽元素を含む分子の電子状態分析に古くから用いられてきたが，軟 X 線は真空中でしか扱えないため測定対象は気体と固体試料に限られていた．しかし薄膜窓材を利用した溶液セルの開発により，観測対象が液体試料にまで広がってきた．そこで軟 X 線分光法を溶液化学研究へ応用するべく，まずは溶液中のカルボン酸の電子状態抽出をすることから試みた．これまでに得られた結果の中から水溶液中の酢酸分子，1-メチルイミダゾール（1-MI）中の酢酸分子の電子状態観測の結果を示し，酢酸/1-MI 混合溶液で電気伝導率が上がる理由について考察する．

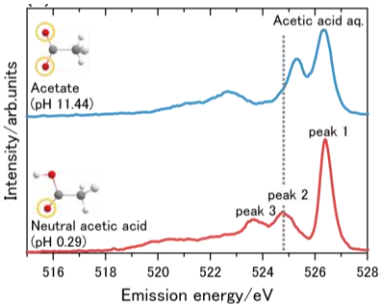


Fig. 1. Emission spectra of acetic acid in aqueous solution.

２．実験

実験は SPring-8 BL17SU 発光分光ステーションにて実施した．溶液セルの流路に液体試料を送液し，150 nm 厚の薄膜窓材から軟 X 線を流路中に照射し，分子から放射された光を，窓材を通して再び真空中に取り込むことで常温常圧下の液体試料の軟 X 線分光測定を行った．

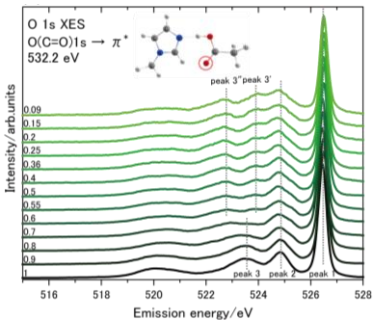


Fig. 2. Emission spectra of acetic acid in 1-MI solution.

３．結果および考察

最初に水溶液中の酢酸分子の電子状態観測を行った．酸素 K 端の軟 X 線吸収スペクトルを詳細に見ていくと吸収端よりも低エネルギー側に水には吸収がないが，酢酸のみ吸収を起こすエネルギーがあることが分かった．そこでこのエネルギーを励起光として利用した発光スペクトル測定を行うことで，酢酸分子のみから放出された光を検出することができ，水溶液中の酢酸分子の電子状態を抽出することに成功した．また溶液の pH を調整することで酢酸中性分子，酢酸イオンのスペクトル形状を取得した(Fig. 1)[1]．次に酢酸/1-MI 混合系を調べた．酢酸/1-MI 等量混合液体は酢酸水溶液に比べて 1 桁高い電気伝導率を示すが，混合液体中で酸から塩基へプロトンが移動せず電気的に中性な分子で構成されていることが報告されていた[2]．イオンがほとんど存在していないにも関わらず高い電気伝導率を示すことから，溶液中での酢酸分子の状態分析は興味深かった．そこで軟X線分光を用いて等モル混合中で酢酸中性分子が存在していることの確認と，混合濃度を変えた場合の酢酸の電子状態変化を調べた[3]．発光分光測定を行ったところ（Fig. 2，ラベルは酢酸のモル分率），どの混合濃度においてもスペクトル形状は Fig. 1 の中性分子の場合の形状に近く，ほとんどの酢酸分子が中性分子として存在していることが示唆された．またスペクトル形状変化を詳細に見ていくと，モル分率 0.7 付近のスペクトルでは 525.2 eV 付近が盛り上がってきており，これは Fig. 1 の酢酸イオンのピークと一致した．この濃度では酢酸イオンも混在していることが分かった．また酢酸のモル分率が 0.7 以下で peak 3(523.5 eV)が peak 3’ (523.9 eV)と peak 3” (522.7 eV)に分裂する様子が観測され，これは酢酸と 1-MI が水素結合を結んだことによるものと帰属された．IR 測定の結果も合わせるとこの混合系では全領域に渡って酢酸中性分子が存在し，酢酸モル分率 0.85 付近で酢酸モノマー数が増加，0.70 付近で酢酸イオン数が増加，それより低濃度領域では徐々に酢酸と 1-MI の水素結合体が増えているという様子が分かった．電気伝導率が高い領域で酢酸モノマーが多数いることから，酢酸同士が結合していないことが電気伝導率の上昇に関係しているのではないかということが分かった．

(1) Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8676 (2009).
(2) H. Doi et al., *Chem. Eur. J.* **19**, 11522 (2013).
(3) N. Yoshimura, O. Takahashi, M. Oura, and Y. Horikawa, *J. Phys. Chem. B* **123**, 1332 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1.溶液化学の新しい展開

セッション3（一般講演/学生講演）

座長:亀田 恭男(山形大学)

2021年3月23日(火) 10:45 ～ 11:15 S1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶液化学懇談会

[2A03(学生講演)] カーボネート系濃厚電解液と四分岐ポリエチレングリコールから成るゲル電解質の基礎物性

○石川 凌太郎[1]、橋本 慧[2]、宇賀田 洋介[1]、上野 和英[1]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[1] （1. 横浜国大院工、2. 横浜国大IAS）

10:45 ～ 11:00

[2A04(一般講演)] リチウム一硫黄電池正極/正極不溶型電解液界面近傍における異常なイオン濃縮

○梅林 泰宏[1]、荒井 奈々[1]、渡辺 日香里[1]、川名 結衣[1]、西川 慶[2]、関 志朗[3]、都築 誠二[4]、上野 和英[5]、獨古 薫[5]、渡邉 正義[5] （1. 新潟大学、2. NIMS、3. 工学院大、4. 産総研、5. 横浜国大）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

2A03

カーボネート系濃厚電解液と四分岐ポリエチレングリコールから成るゲル電解質の基礎物性

○石川凌太郎[1], 橋本慧[2], 宇賀田洋介[1], 上野和英[1,2], 渡邉正義[2], 獨古薫[1,2] (横浜国大院工[1], 横浜国大 IAS[2])

Fundamental properties of Gel Electrolyte Comprising Carbonate Based Concentrated Electrolyte and Homogeneous Tetra-Arm Poly (Ethylene Glycols)

Ryotaro Ishikawa,[1] Kei Hashimoto,[2] Yosuke Ugata,[1] Kazuhide Ueno,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kaoru Dokko[1,2]
(Graduate School of Engineering Science[1] and Institute of Advanced Sciences[2], Yokohama National Univ.)

１．目的

近年、Li 塩濃厚電解液が様々な特異な物理化学特性を示すことから注目を集めている [1]。濃厚電解液中では、大部分の溶媒分子が Li^+イオンに配位しており、配位していないフリーな溶媒分子は殆ど存在しない。当研究室では、Li 塩濃度の上昇に伴い系中のフリーな溶媒分子の活量が極めて小さくなる事で、電解液の熱安定性や酸化安定性が向上することを報告している [2,3]。また、ジメチルカーボネート (DMC)系濃厚電解液を電解質に用いることで、5 V 級の高電位正極を使用したリチウムイオン電池の安定作動が可能であることが報告されている [4]。

高分子ゲル電解質は、電極との良好な接触性、優れた機械特性、液漏れ防止等の利点を有する [5]。 特に polyethylene oxide(PEO)を用いたゲル電解質は、PEO のガラス転移温度が比較的低いことから保持した電解液の輸送特性を阻害しづらいのでイオン伝導性も優れている。近年では四分岐の Poly(ethylene glycol)(Tetra-PEG)を高分子網目とした低高分子濃度のゲル電解質も報告されている [6]。本研究では、Tetra-PEG に DMC 系濃厚電解液を保持させたゲル電解質を検討した。PEG と濃厚電解液から成るゲル電解質中では、電子供与性の高い PEG が Li^+イオンと錯形成することで、系中にフリーな溶媒分子が生じ、熱的・電気化学的安定性の低下を招くことが懸念される。この問題について詳細な議論を行なうために、予め Li 塩を配位させた PEG も用意し、Li 塩のプレドープが電解質の Li^+の配位構造および物性に及ぼす影響について調査した。

２．実験

直鎖の PEG(分子量 10000)と Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA)を任意の[Li]/[O]のモル比でアセトニトリルに溶解させ、60 ℃真空下で 2 日間乾燥し溶媒を除いて LiTFSA-PEG 複合体(LS-PEG)を得た。これをアルゴン雰囲気下のグローブボックス内にて、DMC と LiTFSA から成る濃厚電解液([Li(DMC)$_{1.5}$][TFSA])に溶解させることで高分子溶液(高分子濃度 5 wt%)を調製した。調製した高分子溶液中での Li^+イオンの配位構造を調べるために、Raman スペクトル測定を行なった。

３．結果および考察

Fig. 1 に DMC 分子の C-O 単結合の伸縮振動に帰属される Raman バンドを示す。neat DMC では 916 cm^{-1} 付近にピークが現れるが、[Li(DMC)$_{1.5}$][TFSA]溶液においてはこのピークが消失し、Li^+イオンに配位した DMC に由来するピークが高波数側(934 cm^{-1})に現れた。これは[Li(DMC)$_{1.5}$][TFSA]溶液中では殆どの DMC 分子が Li^+イオンに配位していることを示唆している。PEG/[Li(DMC)$_{1.5}$][TFSA]溶液の Raman バンドには、低波数側にもピークがわずかに含まれており、これは DMC 分子に配位していた Li^+イオンが PEG との錯形成のために奪われ、Li^+に配位していないフリーな DMC 分子が生成されたためだと考えられる。一方で PEG に Li 塩をプレドープさせた LS-PEG/[Li(DMC)$_{1.5}$][TFSA]溶液では、フリーな DMC 由来のピークは見られず、濃厚電解液の配位構造の崩壊は抑制された。発表当日は、PEG へのリチウム塩のプレドープによる電解質の輸送特性、熱安定性、電気化学特性への影響に関しても報告する。

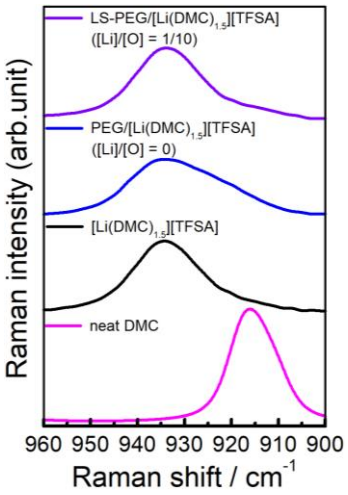


Fig. 1. Raman spectra of C-O stretching vibration of DMC.

(1) Y. Yamada *et al., J. Electrochem. Soc.,* **162**, A2406-A2403 (2015). (2) K. Yoshida *et al., J. Phys. Chem. C.,* **115**, 18384-18394 (2011). (3) K. Yoshida *et al., J. Am. Chem. Soc.,* **133**, 13121-13129 (2011). (4) J. Wang *et al., Nature Communications*, **7**, 1-9 (2016). (5) D. Zhou *et al., Chem*, **5**, 2326-2352 (2019). (6) M. Saki *et al., ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, 1276-1282 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2A04

リチウム一硫黄電池正極/正極不溶型電解液界面近傍における異常なイオン濃縮

○梅林 泰宏[1]、荒井 奈々[1]、渡辺 日香里[1]、川名 結衣[1]、西川 慶[2]、関 志朗[3]、都築 誠二[4]、上野 和英[5]、
獨古 薫[5]、渡邉 正義[5] ([1]新潟大学、[2]NIMS、[3]工学院大、[4]産総研、[5]横浜国大)

Anomalous Ion Condensation at around the Positive Electrode/Electrolyte Interface
of Polysulfide Insoluble Lithium-Sulfur Battery
Yasuhiro Umebayashi,[1] Nana Arai,[1] Hikari Watanabe,[1] Yui Kawana,[1] Kei Nishikawa,[2] Shiro Seki,[3] Seiji Tsuzuki,[4]
Kazuhide Ueno,[5] Kaoru Dokko,[5] Masayoshi Watanabe,[5] (Niigata Univ.,[1] NIMS.,[2] Kogakuin Univ.,[3] AIST.,[4] YNU.[5])

１．目的

リチウム-硫黄 (Li-S) 電池は、現行リチウムイオン電池に比べ数倍以上の高い理論容量を持つものの、正極活物質である硫黄の放電還元種ポリスルフィドが電解液に溶解し、負極で自己放電する課題があり実用化に至っていない。ポリスルフィドの溶解性および放電反応は電解液に強く依存し、反応経路が未だ不明である。オリゴエーテルであるグライムからなる溶媒和イオン液体 (SIL) [1] やスルホランを溶媒とする超濃厚リチウム塩溶液 [2] はポリスルフィド溶解性に乏しく、これらを用いる正極不溶型 Li-S 電池が提案された。最近、われわれは、反応経路解明のため正極不溶型 Li-S 電池のオペランド顕微 Raman 分光測定を行った。オペランド顕微 Raman 測定により硫黄 S_8 やポリスルフィドの Raman バンドが観測されただけでなく、正極/電解液界面近傍の異常なイオン分布を見出した。本発表では、この電解液依存性について報告する。

２．実験

正極は、ケッチェンブラックと硫黄を水性バインダーで結着させ、アルミニウム箔集電体に塗布して得た。負極に金属リチウム箔、セパレータに GA-50 ガラス濾紙を用いた。LiTFSA ($Li(CF_3SO_2)_2N$; TFSA : ビス-(トリフルオロメタンスルホニル)アミド)); SL (テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド) =1 : 2 を HFE (1,1,2,2-テトラフルオロエチル 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル)で 3 倍希釈した溶液を電解液として用いた。Li-Gn 系 SIL は LiTFSA とテトラグライム (G4 : CH_3O-$(CH_2CH_2O)_4$-CH_3) および HFE をモル比 1:1:4 で混合して電解液とした。CR-2032 コインセルには上から負極、セパレータ、正極の順に配置し、負極とセパレータに光透過用に直径 3 mm の穴を開けた。オペランド顕微 Raman 用電池ホルダーはミックラボ製カシメレスコイン電池ホルダーを改良し、材質をポリフェニレンサルファイド樹脂製とし、厚さ 0.5 mm の石英窓を取り付け、CR-2032 コインを組み込み使用した。顕微 Raman 測定は JASCO NRS-4500 を用い、充放電試験は EC FRONTIER Co. Ltd. ECAD-1000 を用い 1/20 C レート、室温下で行った。Raman スペクトルは 50 分毎に測定し、得られた全スペクトルはベースライン補正後、SL 系では SL 由来の 963 cm^{-1}、G4 系では HFE 由来の 1130 cm^{-1} の Raman バンドを用いて規格化した。

３．結果および考察

SL 系および G4 系電解液を用いた Li-S 電池いずれも、第 1 と第 2 サイクルの放電曲線に第 1 および第 2 プラトーが現れ、Li-S 電池に典型的な放電曲線であった。得られた Raman スペクトルには、TFSA 由来の Raman バンドが 743 cm^{-1} に現れ、放電が進むにつれて低波数シフトしながら溶媒に対する相対強度が減少した。これは、放電に伴い正極電位が低下し、電気二重層中の TFSA が会合体 (AGG) から遊離 TFSA へ変化しながら濃度低下することを示唆している。言い換えると、AGG から遊離 TFSA への変化は、放電に伴い正極/電解液界面近傍の Li^+ 濃度が減少することを示唆する。定電流間欠滴定法およびオペランドインピーダンス法によれば、放電に伴う過電圧の増加は、正極における電荷移動抵抗に帰属される。つまり、正極/電解液界面近傍における Li^+ 輸送が放電時の大きな過電圧に寄与する。これは、G4 系に比べ SL 系で放電過電圧が小さくレート特性に優れることと一致し、バルクイオン伝導率から予想されるより SL 系の限界電流が大きいことから示唆される電極/電解液界面での特異的 Li^+ 輸送を支持する。当日は、正極の単粒子測定についても触れる。

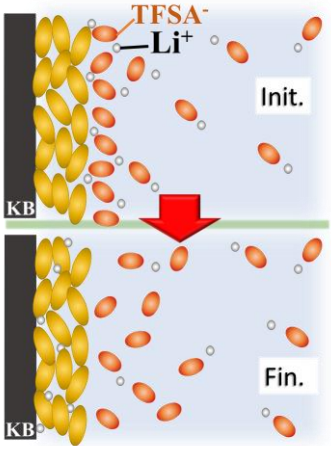


Fig. 1 Illustration of Li^+ concentration decrease at the electrode/electrolyte interface with the Li-S battery discharge.

(1) N. Tachikawa, *et al.*, *Chem. Commun.*, **47**, 8157, (2011).
(2) K. Dokko, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **122**, 10736, (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1.溶液化学の新しい展開

セッション4（一般講演）

座長:上野 和英(横浜国立大学)

2021年3月23日(火) 11:15 ～ 11:45 S1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶液化学懇談会

[2A05(一般講演)] スルホラン系正極不溶型電解液を用いたリチウムー硫黄電池の充放電中のインピーダンススペクトル解析

○渡辺 日香里[1]、上野 和英[2]、弓削 眞子[3]、川名 結衣[3]、獨古 薫[2]、渡邉 正義[2]、板垣 昌幸[1]、梅林 泰宏[3] （1. 東京理科大学、2. 横浜国立大学、3. 新潟大学）

11:15 ～ 11:30

[2A06(一般講演)] 非水系 MgX_2 ($X = ClO_4^-, TFSA^-$) 電解液中におけるイオン輸送現象の解析

○内田 悟史[1]、佐野 光[1]、尾崎 弘幸[1]、清林 哲[1] （1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2A05

スルホラン系正極不溶型電解液を用いたリチウムー硫黄電池の充放電中のインピーダンススペクトル解析

○渡辺日香里[1]，上野和英[2]，弓削眞子[3]，川名結衣[3]，獨古　薫[2]，渡邉正義[2]，板垣　昌幸[1]，梅林泰宏[3]
（東京理科大[1]，横浜国大[2]，新潟大[3]）

In-situ impedance spectrum analyses for polysulfide insoluble lithium sulfur battery using sulfone based electrolyte solution

Hikari Watanabe,[1] Kazuhide Ueno,[2] Mako Yuge,[3] Yui Kawana,[1] Kaoru Dokko,[2] Masayoshi Watanabe,[2] MasayukItagaki[1] and Yasuhiro Umebayashi[3] (Tokyo Univ of Sci.,[1] Yokohama National Univ.[2], Niigata Univ.[3])

１．目的

最近，リチウム塩に対して 2~3 倍の溶媒しか含まない超濃厚電解質溶液 (SCES) が次世代蓄電池電解液として注目されている．特に，スルホラン (SL) と呼ばれる溶媒を用いた SCES はポリスルフィド難溶性であり，活物質に硫黄を用いたリチウム硫黄電池電解液として期待されている[1]．リチウム硫黄電池の放電反応は，用いる電解液や電極材料に強く依存するものの，その反応経路は明らかにされていない．最近，SL 系 SCES を用いたリチウム硫黄の放電反応ついて知見を得るために， in-situ (電池駆動時の) インピーダンス測定を試みた．放電に伴い，第一プラトーでは正極の電荷移動抵抗が増大するものの，第二プラトーでは正極の電荷移動抵抗は一定であることを見出した[2]．本研究では，より詳細に電極反応を明らかにするために，充電反応時のインピーダンス測定を試みた．

２．実験

測定セルには，イーシフロンティ製の三電極セルを用いた．正極は，ケッチェンブラックと硫黄を水性バインダーで結着させ，アルミニウム箔集電体に塗布して作製した．負極および参照極には金属リチウム箔，セパレータには GA-50 ガラス濾紙を用いた． SL 系 SCES は LiTFSA (TFSA :ビス-(トリフルオロメタンスルホニル)アミド)と SL および、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2 ,3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (HFE) をモル比 1:2:2 で混合して電解液とした．bio-logic 社製電気化学測定システム VSP を用いて，C レート 1/20C で充放電しながらインピーダンス測定を行った．インピーダンスは応答交流電圧が 5 mV になるように交流電流を印加し，1 MHz~10 mHz の周波数範囲を測定した．

３．結果および考察

図 1 に SOC = 48-65 %における充電時および放電時の瞬間のインピーダンススペクトルを示す．SOC = 48-65 %は放電過程における第二プラトー領域に相当する．充放電過程いずれも 2 つの容量性半円が観測され，高周波数側の容量性半円は充電・放電に伴いほとんど変化しなかった．一方で，低周波数側の容量性半円は充電に伴い小さく減少し，加えて，拡散に起因するインピーダンスの挙動が確認できた．高周波数側の容量性半円は活物質/集電体界面の接触抵抗，低周波数側の容量性半円は正極及び負極の電荷移動抵抗の合計であると帰属し，充電時に見られた拡散のインピーダンスは Li^+イオンの拡散に起因すると考えられる．電荷移動抵抗は放電の進行に伴い、ほとんど変化しないものの，充電に伴い半円が小さくなった．加えて，放電時の電荷移動抵抗は，充電時のそれのおよそ 10 倍も大きな値となった．それぞれの電極の充放電に伴う電荷移動抵抗の変化を確認すると，正極の寄与が大きい．正極/電解液界面における Li^+イオンの移動といった電荷移動の過程が充放電で異なることが示唆される．

(1) A. Nakanishi et al., *J. Phys. Chem. C*, **123**, 14229, 2019.
(2) 渡辺日香里ら，電気化学会第 87 回大会, 3E08.

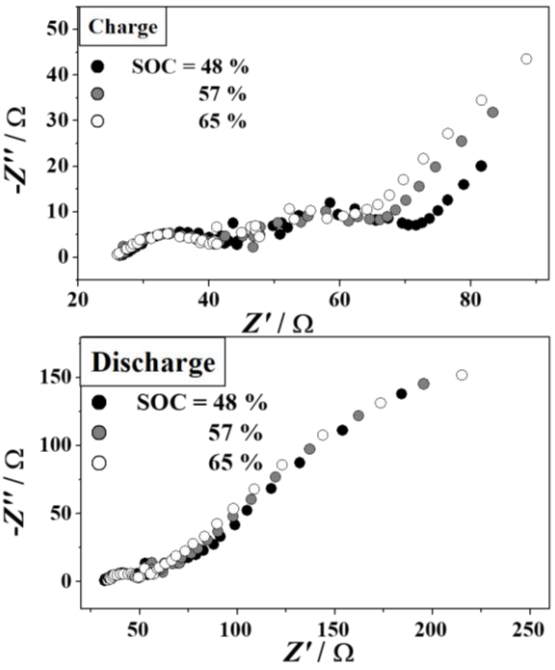


図 1 充電時および放電時における SL 系リチウム硫黄電池のインピーダンススペクトル.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2A06

非水系 MgX_2 ($X = ClO_4^-$, $TFSA^-$) 電解液中におけるイオン輸送現象の解析

○内田悟史，佐野光，尾崎弘幸，清林哲（産総研）

Ionic transport in non-aqueous MgX_2 ($X = ClO_4^-$, $TFSA^-$) electrolyte solution

Satoshi Uchida, Hikaru Sano, Hiroyuki Ozaki, and Tetsu Kiyobayashi (AIST)

１．目的

Mg 塩を溶解させた非水電解液中のイオン伝導メカニズムは、Li, Na 系と比べて、まだ十分な理解が得られていない。本研究では、実験的に得られた電解液の物性とシミュレーションの結果を照合することにより、同一の塩濃度（イオンのモル分率）において、価数の大きい Mg^{2+} を含む電解液の比伝導度が 1 価の Li^+, Na^+ を含む電解液よりも低くなる理由について考察する。

２．実験

本研究では電解液濃度をイオン（カチオンとアニオン）のモル分率, $x = (N_+ + N_-) / (N_+ + N_- + N_{solv})$, で示す。$Mg(TFSA)_2$ (TFSA = bis(trifuoromethanesulfonyl)amide), LiTFSA および NaTFSA を γ-butyrolactone (GBL) に $0.0309 \le x \le 0.306$ となるようにそれぞれ溶解させた。同様に perchlorate 塩を用いた電解液も調製した。これらの電解液について $288 \le T/\mathrm{K} \le 328$ の範囲でイオン伝導度および粘度を測定した。イオン伝導度のシミュレーションは Ref. 1, 2 で示される格子モンテカルロ法を用いて行った。

３．結果および考察

Fig. は TFSA 塩を用いたそれぞれの電解液について実験的に得られた T/K = 298 における比伝導度（下段）と、この実験値から得られた理論パラメータによるシミュレーションの結果（上段）を示す。

実験結果から $x < 0.1$ においてのみ Mg 系が Li, Na 系の比伝導度をわずかに上回るが、$x > 0.1$ においては Li, Na 系よりも明らかに低いことがわかる。また、比伝導度が最大値を示す x の値は Mg 系が最も小さい。

シミュレーションにより、比伝導度の最大値と、そのときの x の値は cation-anion 間の相互作用を表すパラメータ ζ によって指数関数的に減少することがわかった。実験値とシミュレーションの照合により、Mg 系の ζ は 1 価 cation の二系に比べて 2 倍近くであることが示され、Mg が 2 価であることと矛盾しない結果となった。Perchlorate 塩を用いた電解液についても同様の実験およびシミュレーションの結果が得られている。

以上の結果より、非水系 Mg 電解液においては、強力な cation-anion 間相互作用が溶媒によって十分に遮蔽できず、cation, anion それぞれの動きが大きく阻害されるため、Mg^{2+} の価数が大きいにも関わらず、Li, Na 系よりも低い伝導度を示すと言える。

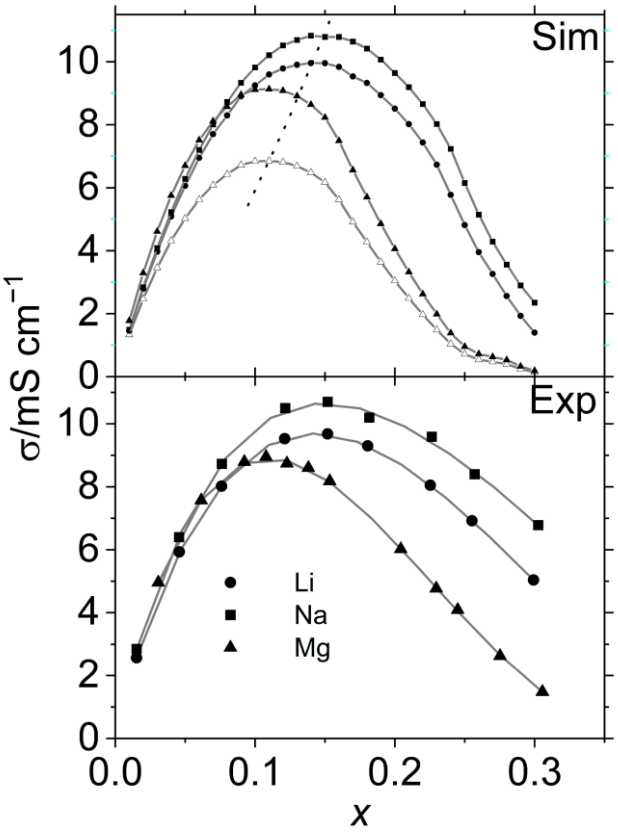


FIG. Experimental (Exp) and simulated (Sim) specific conductivity, σ, of LiTFSA, NaTFSA, and $Mg(TFSA)_2$ dissolved in GBL at T/K = 298 as function of ionic fraction, x.

参考文献

1. H. Ozaki, K. Kuratani, and T. Kiyobayashi, J. Electrochem. Soc. 163, H576 (2016).
2. H. Ozaki, K. Kuratani, H. Sano, and T. Kiyobayashi, J. Chem. Phys. 147, art.no.034904 (2017).

本研究の一部は JSPS 科研費 JP18K05309 の支援を受けて行った。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1.溶液化学の新しい展開

セッション5（一般講演）

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)

2021年3月23日(火) 11:45 ～ 12:00 S1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶液化学懇談会

[2A07(一般講演)] $^{6}Li/^{7}Li$同位体置換法中性子回折による濃厚 LiTFSA-アセトニトリルおよび LiTFSA-DMF溶液の構造解析

○亀田 恭男[1]、天羽 優子[1]、臼杵 毅[1]、梅林 泰宏[2]、藤井 健太[3]、上野 和英[4]、池田 一貴[5]、大友 季哉[5]（1. 山形大学、2. 新潟大学、3. 山口大学、4. 横浜国立大学、5. 高エネルギー加速器研究機構）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2A07

^{6}Li/^{7}Li 同位体置換法中性子回折による濃厚 LiTFSA-アセトニトリルおよび LiTFSA-DMF 溶液の構造解析

○亀田 恭男[1], 天羽 優子[1], 臼杵 毅[1], 梅林 泰宏[2], 藤井 健太[3], 上野 和英[4],池田 一貴[5], 大友 季哉[5]
(1. 山形大学、2. 新潟大学、3. 山口大学、4. 横浜国立大学、5. 高エネルギー加速器研究機構)

Structure of Concentrated LiTFSA-acetonitrile and LiTFSA-DMF Solutions Determined by Neutron Diffraction with ^{6}Li/^{7}Li Isotopic Substitution Method

Yasuo Kameda,[1] Yuko Amo,[1] Takeshi Usuki,[1] Yasuhiro Umebayashi,[2] Kenta Fujii,[3] Kazuhide Ueno,[4] Kazutaka Ikeda,[5] and Toshiya Otomo[5] (Yamagata Univ.,[1] Niigata Univ.,[2] Yamaguchi Univ.,[3] Yokohama National Univ.,[4] KEK[5])

１．目的

Li 塩を高濃度に含む有機溶液は，高性能リチウムイオン電池の電解質として近年注目を集めている．濃厚な LiTFSA(TFSA: $N(SO_2CF_3)_2$)-アセトニトリル(AN: CH_3CN)[1] および LiTFSA-*N*,*N*-ジメチルホルムアミド(DMF: $(CH_3)_2NCHO$)[2] 溶液は有望な電解質の候補として提案されている．本研究では，濃厚 LiTFSA-AN および LiTFSA-DMF 溶液中における Li^+の溶媒和構造の詳細を実験から直接求める目的で中性子回折実験を行った[3].

２．実験

^{6}Li/^{7}Li 同位体分率が異なる 10 mol%および 33 mol% *LiTFSA-AN-d_3 および*LiTFSA-DMF-d_7 溶液を調製し，内径 10 mm の薄肉バナジウムセルに封入した．中性子回折実験は J-PARC MLF 実験施設に設置されている NOVA 分光器を用いて 25℃で行った．Li の同位体分率のみが異なり，他の条件は全く同一とした試料溶液について観測された散乱断面積の差分を取る事により，Li^+周囲の構造情報を含む差分干渉項 $\Delta_{Li}(Q)$を求め，$\Delta_{Li}(Q)$の最小二乗法解析により，Li^+の第一配位圏に存在する溶媒分子および $TFSA^-$の最近接距離、平均振幅および配位数を求めた．さらに $\Delta_{Li}(Q)$の Fourier 変換より Li^+周囲の分布関数 $G_{Li}(r)$を得た.

３．結果および考察

10 および 33 mol% *LiTFSA-AN および DMF 溶液について観測された Li^+周囲の分布関数 $G_{Li}(r)$を Fig. 1a および 1b にそれぞれ示す．10 mol% LiTFSA-AN および -DMF 溶液の $G_{Li}(r)$に見られる r ~ 2 Å のピークは最近接 $Li^{+}\cdots$N(AN)および $Li^{+}\cdots$O(DMF)相互作用に帰属される．観測された差分干渉項 $\Delta_{Li}(Q)$の最小二乗法解析より，10 mol% LiTFSA-AN 溶液について，最近接 $Li^{+}\cdots$N(AN)距離 $r(Li^{+}\cdots N)$ = 2.051(7) Å および配位数 $n(Li^{+}\cdots N)$ = 3.25(4) を求めた．10 mol% LiTFSA-DMF 溶液中における最近接 $Li^{+}\cdots$O(DMF)距離および配位数は，$r(Li^{+}\cdots O)$ = 1.95(2) Å および $n(Li^{+}\cdots O)$ = 3.4(1) である事が明らかになった．10 mol% LiTFSA 溶液中では Li^+の溶媒和数は 4 よりもやや小さい値を取る事が分かった．33 mol% LiTFSA-AN および-DMF 溶液について観測された $G_{Li}(r)$の第 1 ピークには，溶媒分子の N および O 原子のみならず $TFSA^-$の O 原子の寄与も含まれる事が明らかになった．33 mol% LiTFSA-AN 溶液中では Li^+の第 1 配位圏には 1.63(7)個の AN 分子および 2.0(1)個の $TFSA^-$が含まれる事が明らかになった．一方，33 mol% LiTFSA-DMF 溶液中の Li^+周囲には 1.3(2)個の DMF 分子および 3.2(2)個の $TFSA^-$が存在することが示された．33 mol% LiTFSA-AN および-DMF 溶液中では，$Li^{+}\cdots TFSA^-$接触イオン対が生成している．

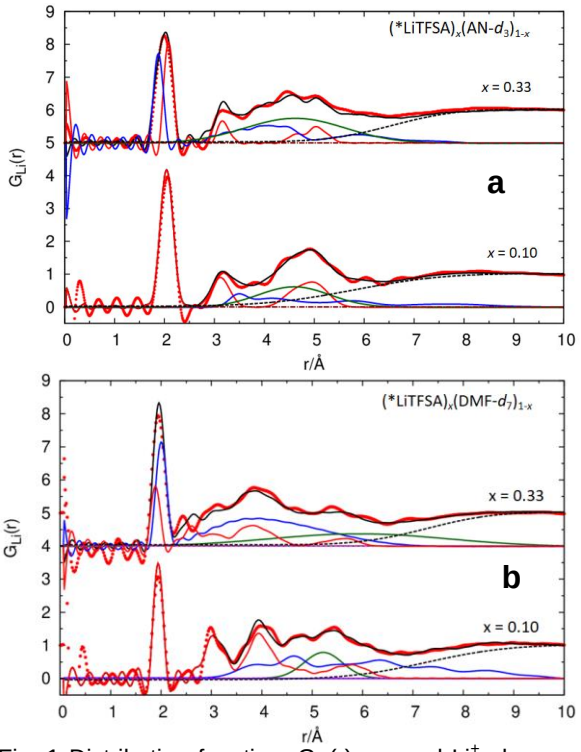


Fig. 1 Distribution function, $G_{Li}(r)$, around Li^+ observed for $(*LiTFSA)_x(Solvent)_{1-x}$ system (Solvent = a: AN, b: DMF, x = 0.1, 0.33).

(1) Y. Yamada, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5039 (2014).
(2) K. Fujii, et al. *J. Phys. Chem. C* **121**, 22720 (2017).
(3) Y. Kameda, et al. *J. Phys. Chem. B* **124**, 10456 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション1（受賞講演）

座長:北村 房男(東京工業大学)

2021年3月24日(水) 09:00 〜 09:30 S2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：分子機能電極研究会

[3B01(受賞講演)] 金属間化合物触媒の創出と電気化学反応への応用

○郡司 貴雄[1] （1. 神奈川大学）

09:00 〜 09:30

©公益社団法人 電気化学会

3B01

金属間化合物触媒の創出と電気化学反応への応用

○郡司　貴雄（神奈川大）

Development of ordered intermetallic electrocatalysts and application to electrochemical reactions
Takao Gunji (Kanagawa University)

概要

電気化学反応を効率的に進行させるために、電極触媒は非常に重要な位置づけであり、高活性・高選択性を有する新規材料の開発は喫緊の重要課題といえる。例えば Pt や Pd などの貴金属触媒は、燃料電池用の電極触媒をはじめ、多くの重要な用途に対して優れた特性を発揮する一方、それぞれの触媒活性が十分でないだけではなく、触媒反応過程で生成する一酸化炭素と強く結合することによって、触媒としての機能が失われるなどの問題が残っている。このような貴金属触媒が持つ問題を緩和するために、Pt や Pd の活性点に対して第二元素を添加し、合金化した“合金ナノ粒子触媒”が触媒開発の主流となっている。

合金の中でも金属間化合物とは、数種類の金属がランダムに混ざったものとは違い 2 種類の金属が規則的に配列しているという特徴がある。金属間化合物は元素種の組み合わせにより、触媒の電子状態、結晶構造を任意にチューニングすることが可能であるため、成分元素とは異なる化学的性質を示す。私はこの魅力的な金属間化合物について、電極触媒を始めとした様々な反応へ展開することによって、今までに例のない新しい性能を兼ね備えた新奇な触媒特性の発見を期待し研究を行ってきた。

本講演では私が現在までに取り組んできた、燃料電池の電極反応のための Pd 系金属間化合物触媒の開発[1-3]に加え、最近の取り組みである電極触媒による CO_2 の還元反応[4-5]についても報告する予定である。とくに最近では、Pd との金属間化合物化によって、興味深い現象も得られたため、最新のデータも取り上げ紹介したい。

文献

[1] T. Gunji, S. H. Noh, T. Tanabe, C. Y. Nien, T. Ohsaka, F. Matsumoto, *Chem. Mater.* 2017, 29, 2906.
[2] T. Gunji, R. H. Wakabayashi, S. H. Noh, B. Han, F. Matsumoto, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, *Electrochimica Acta* 2018, 283, 1045.
[3] T. Gunji, S. H. Noh, F. Ando, T. Tanabe, B. Han, T. Ohsaka, F. Matsumoto, *J. Mater. Chem. A* 2018, 8, 14828.
[4] T. Gunji, H. Ochiai, Y. Isawa, Y. Liu, F. Nomura, M. Miyauchi, F. Matsumoto, *Catal. Sci. Techno.* 2019, 9, 6577.
[5] T. Gunji, H. Ochiai, T. Ohira, Y. Liu, Y. Nakajima, F. Matsumoto, *Chem. Mater.* 2020, 32, 6855.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション2（一般講演）

座長:栄長 泰明(慶應義塾大学)

2021年3月24日(水) 09:30 ～ 10:30 S2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：分子機能電極研究会

[3B02(一般講演)] 長鎖アルキルビオロゲン類のグラファイト電極上における吸着挙動

○北村 房男[1]、宮内 友里乃[1]、岡島 武義[1] （1. 東京工業大学）

09:30 ～ 09:45

[3B03(一般講演)] 酸素プラズマ処理したグラファイトナノファイバー電極の電気化学特性評価

○小森 喜久夫[1]、工 新ノ助[1]、加藤 輝一[1]、高田 主岳[2] （1. 近畿大学、2. 名古屋工業大学）

09:45 ～ 10:00

[3B04(一般講演)] GDH修飾 SWCNT電極による初代ラット肝培養細胞の糖代謝・糖新生モニタリングの試み

○小森 喜久夫[1]、碓井 政貴[2]、酒井 康行[2]、木村 啓志[3] （1. 近畿大学、2. 東京大学、3. 東海大学）

10:00 ～ 10:15

[3B05(一般講演)] 多段階パルス電解重合法による p,n-両ドープ可能なポリシロロジチオフェンの高集積化

○山口 孝浩[1]、米田 真由[1]、金子 湧貴[1]、本田 光典[1]、中野 正浩[1] （1. 金沢大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

3B02

長鎖アルキルビオロゲン類のグラファイト電極上における吸着挙動

○北村房男[1]，宮内　友理乃[1]，岡島　武義[1]（東工大物質理工[1]）

Adsorption Behavior of Viologens with Long Alkyl Chains on a Graphite Electrode Surface
Fusao Kitamura[1], Yurino Miyauchi[1], Takeyoshi Okajima[1] (Tokyo Tech.[1])

１．目的

グラファイトの basal 面に吸着したアルキルビオロゲンが，サイクリックボルタモグラム（CV）上で鋭いレドックスピークを示す現象に関して，これまで電気化学および分光化学的側面から種々検討を加えてきた．特に，アルキル側鎖長とともにレドックスピークがポジティブシフトする現象は興味深く，これまで主に炭素数 8 までのアルキルビオロゲンの吸着挙動について詳細に調べてきた．しかし，この現象に対する側鎖長の効果は，実際にはどの程度の炭素数までみられるのかについてはまだ十分に検討してこなかった．そこで今回は，炭素数が 9, 10,および 12 の対称型ジアルキルビオロゲン（以降では C_9V, $C_{10}V$, $C_{12}V$ とそれぞれ表記する）の CV 挙動について，グラファイトの basal 面および edge 面を比較しながら検討を行った．また，アルキル側鎖部位がビオロゲンの酸化還元電位に及ぼす電子的影響を見積もるため，密度汎関数法に基づく分子化学計算を実施した．

２．実験方法

本研究で用いたビオロゲン類（C_9V, $C_{10}V$, $C_{12}V$）は，4,4’-ジピリジンと対応する *n*-臭化アルキルから Menshutkin 反応により，ジカチオン体の臭化物塩として合成した．電気化学測定では 0.1 M KBr 水溶液を電解液に用い，作用極に市販のグラファイト（basal 面、および edge 面），およびグラッシーカーボン（GC）ディスク電極（それぞれ直径 3 mm）を用いた．また，酸化還元電位の計算は密度汎関数法（DFT）で行い，アルキル鎖長を C_1 から C_{12} まで変えたジカチオン（CnV^{2+}）とカチオンラジカル（$CnV^{+\cdot}$）状態について自由エネルギー計算を行い，その差から算出した．

３．結果および考察

Fig. 1 に，PGE および PGB 電極を用いて C_9V について得られた CV を示す．-0.25 V を中心とする一対の電流ピークは吸着第一層による一電子酸化還元反応，-0.4 V 付近に現れている対は同反応により多層析出が起こる部分に対応する．PGE 電極のほうが第一層目のピークが大きく現れているのは実表面積の違いを反映している[1]．一方，多層析出ピークは PGB 電極でのほうが明瞭に観測されているが，この電位はアルキル鎖が長くなるほど正方向にシフトした．一方，吸着第一層目のアノードピーク電位とアルキル鎖長の関係を Fig. 2 に示す。今回検討した C_9V～$C_{12}V$ のピーク電位は，これまで報告してきた C_8V までの電位シフトの延長上にほぼ乗っており，ビオロゲンの吸着安定性にアルキル鎖が大きく寄与していることが改めて示された．

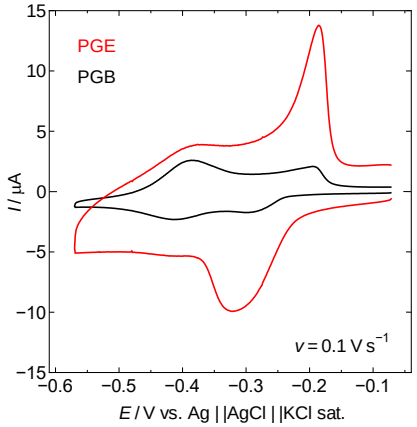


Fig.1 CVs obtained at PGE(red) and PGB(black) electrodes in deaerated aqueous 0.1 M KBr solution contained 0.1 mM C_9V.

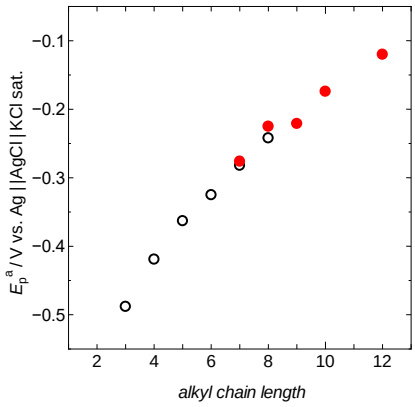


Fig.2 Anodic peak potentials of adsorbed viologens on a PGB electrode as a function of alkyl chain length. Data were obtained from CVs at 0.1 V s^{-1}. Open circles were obtained in the previous study.

(1) 畑野，岡島，北村，2018 年電気化学秋季大会講演要旨集 1N12.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3B03

酸素プラズマ処理したグラファイトナノファイバー電極の電気化学特性評価

○小森 喜久夫[1]，工 新ノ助[1]，加藤 輝一[1]，高田 主岳[2]（近大工[1]，名工大院[2]）

Electrochemical Properties of Oxygen Plasma-treated Graphite Nanofiber Electrodes
K. Komori,[1] S. Takumi,[1] K. Kato,[1] and K. Takada[2] (Kindai Univ.[1] and Nagoya Inst. Tech.[2])

1．目的

グラフェンエッジを表面に露出した積層型のカーボンナノファイバー（CNF）は、化学種の吸着や、化学種との電子移動に有利なカーボンナノ材料として期待されている。一方、バイオセンサやバイオ燃料電池など、酵素を固定化した直接電子移動型電気化学デバイスでは、酵素の吸着量や配向性が電気化学応答に大きな影響を及ぼすことが知られている。我々は以前より、CNF 表面を機能化させ、酵素との直接電子移動反応の高効率化に関する検討を進めている。これまでに、大気雰囲気下で加熱処理して表面に含酸素官能基を導入した CNF を用い、静電的な効果によって、直接電子移動反応に有利な向きに酵素を配向させる検討を行ってきた。具体的には、表面の酸素/炭素（O/C）比が小さくなると負電荷量も小さくなり、これによりフルクトース脱水素酵素を電子移動反応に有利な配向にさせる知見を得ている [1]。今回、プラズマ処理により CNF 表面の機能化を試みるとともに、最近、我々が検討を進めているヒスタミン脱水素酵素との直接電子移動反応特性を調べた。

2．実験

2 秒、10 秒、300 秒間、空気プラズマ照射したグラファイトナノファイバー（2s-GNF、10s-GNF、300s-GNF）を DMF に分散させ、3–アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理した FTO 膜付基板表面にその分散液を塗布して乾燥させた。この表面にヒスタミン脱水素酵素（HmDH）を含む水溶液を滴下し、最終的にナフィオンで包括固定化することで、HmDH を修飾した GNF 電極を作製した。作製した電極の電気化学特性評価には、アンペロメトリー法を用いた。Briton Robinson 緩衝液（pH 9.9）中で作用電極に+0.4 V vs. Ag|AgCl を印加し、ヒスタミン添加後の定常電流から、ヒスタミンに対する電極の触媒活性を評価した。

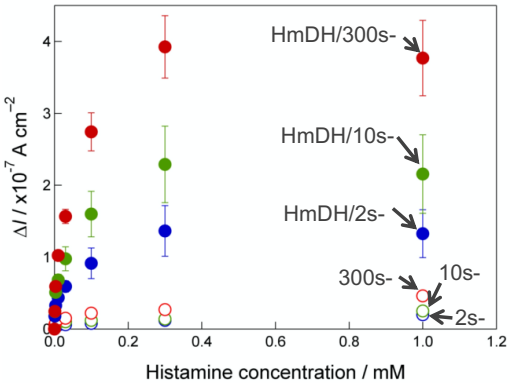


図　HmDHを経由した触媒酸化電流のヒスタミン濃度依存性

3．結果および考察

まず、空気プラズマ照射により得られた 2s-、10s-、300s-GNF の表面組成を X 線光電子分光法で調べたところ、全ての GNF に窒素原子は存在していなかった。このことから、窒素プラズマが GNF 表面への官能基導入に関与していないことが明らかになった。一方で、酸素原子は存在しており、恐らく酸素プラズマによって含酸素官能基が導入されたものと推測される。このとき、表面の酸素/炭素の元素比は約 6.5〜8.1%であり、3 種類の GNF の間で大きな違いは無かった。しかしながら C1s スペクトルを比較したところ、プラズマ処理時間が長くなるとともに、低エネルギー側にピークがケミカルシフトした。カーボンナノ材料には、sp^3 炭素を含む非晶質カーボンなどの不純物が共存することが広く知られており、酸素プラズマによって非晶質カーボンが除去され、sp^2 炭素表面が露出したことが考えられる。

次に、HmDH を被覆した GNF 電極のヒスタミンに対する触媒活性を調べた（図）。ヒスタミン濃度が 300 μM まで増加するとともに、電流応答も増加し、それ以降の濃度では、電流応答はほぼ一定となった。これは、HmDH と GNF との間の電子移動反応が律速になっているものと推測される。このとき、プラズマ処理時間が長くなるほど、電流応答は増加した。この理由については先に述べた通り、GNF 表面に吸着していた非晶質カーボンなどの不純物が酸素プラズマによって除去されたため、GNF と HmDH との間での電子移動反応が高効率に進行できるようになった可能性が高い。いずれにせよ、本研究で得られた知見は、高感度ヒスタミンセンサへの開発につなが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) K. Komori, J. Huang, N. Mizushima, S. Ko, T. Tatsuma, and Y. Sakai, *PCCP*, **19**, 27795 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3B04

GDH 修飾 SWCNT 電極による初代ラット肝培養細胞の糖代謝・糖新生モニタリングの試み

○小森喜久夫[1]，碓井政貴[2]，酒井康行[2]，木村啓志[3]（近大工[1]，東大院工[2]，東海大工[3]）

Examination in Monitoring of Glucose Level on Glucose Metabolism and Gluconeogenesis for Rat Primary Liver Cells Using GDH-modified SWCNT Electrodes

K. Komori,[1] M. Usui,[2] Y. Sakai,[2] and H. Kimura[2] (Kindai Univ.,[1] Univ. Tokyo,[2] and Tokai Univ.[3])

１．目的

近年、創薬や環境評価への利用を目指し、生理学的妥当性の高い培養臓器モデルの開発が世界的に盛んである。我々は以前より、培養基材に酸素透過性材料を用いた好気的細胞培養手法を利用することで、生体内の血糖維持機構に関与することで知られる肝組織について、生理機能が向上することを明らかにしてきている[1]。しかしながら細胞応答取得には従来の定期および終点計測法を使用しているため、ダイナミックな細胞応答理解には至っていないのが実状である。一方で我々は並行して、細胞が消費したり分泌したりする物質を電気化学的に連続計測するための電極開発に取り組んできている。そこで本研究では、生理機能を向上させたラット肝細胞のインスリンまたはグルカゴンとの作用により消費または産生されるグルコースについて、以前から検討を進めているグルコース脱水素酵素（GDH）と単層カーボンナノチューブ（SWCNTs）を組み合わせた電極による連続計測手法を検討した。

２．実験

SWCNTs を被覆した GC 電極表面に 1,4–ナフトキノン（NQ）を吸着させた後、GDH とグルタルアルデヒドを被覆した。さらにナフィオンで表面をコートした後、セルロース系半透膜（CDM、分子量分画 : 約 12 kD）で表面全体を被覆することで、電極表面を保護した。電極の電気化学特性評価にはアンペロメトリー法を用い、37 °C の CO_2 インキュベータ内で行った。ラット初代肝細胞を酸素透過性培養皿に播種（約 1.0×10^5 cells cm^{-2}）し、24 時間培養後のものを使用した。15 mM HEPES を含む William's Medium E（WE）培地を基本とする培養液またはフルクトースを含む生理食塩水（PBS）に交換した後、細胞近傍に設置した作用電極に+0.4 V vs. Ag|AgCl を印加し、インスリンまたはグルカゴンをそれぞれ添加後の電流変化を約 24 時間、観察した。

３．結果および考察

以前の検討から、本研究で使用した CDM/GDH/NQ/SWCNT 電極のグルコースに対する触媒酸化電流応答は、おおよそ 30 mM まで直線関係を示すことが分かっている。まず、高血糖時でのインスリンによるラット初代肝細胞の糖代謝モニタリングを試みた。約 30 mM グルコースを含む WE 培地中で電流応答が安定した後、インスリンを添加した。その結果、インスリンを加えていない場合と比べて、電流応答がより低下した（図）。これは、ラット肝細胞のインスリンとの作用により、細胞内へのグルコース取り込みおよび解糖系の促進、糖新生によるグルコース分泌の抑制が進行したため、培養液中のグルコース濃度が減少したからである。次に、10 mM フルクトースを含む PBS 中において、グルカゴン添加によるラット初代肝細胞の糖新生モニタリングを試みた。電流応答が安定した後、グルカゴンを添加したところ、グルカゴンを添加しなかった場合と比べて、電流応答は著しく増加し、その後、一定となった。これは、肝細胞のグルカゴンとの作用により、肝細胞によって代謝されたフルクトースが糖新生によりグルコースを産生し、培養液に分泌したからである。

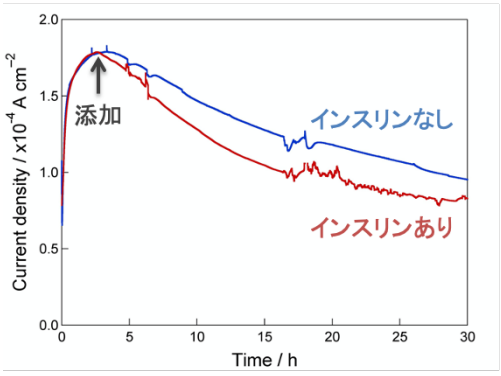


図　インスリン添加後でのグルコースの触媒酸化電流応答の経時変化

以上より、ラット初代肝細胞の糖代謝・糖新生を連続的にモニタリングできることが明らかになった。一方で、電極の安定性や応答速度で問題点も明らかになっており、これらについては今後の検討課題である。

(1) W.-J. Xiao*, G. Perry, K. Komori, and Y. Sakai, *Integr. Biol.*, 7, 1412 (2015).など

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3B05

多段階パルス電解重合法による p,n-両ドープ可能なポリシロロジチオフェンの高集積化

○山口孝浩，米田真由，金子湧貴，本田光典，中野正浩（金沢大）

Efficient electrolytic polymerization of dual-dopetable poly (4,4-dimethyl-4H-silolo [3,2-b: 4,5-b'] dithiophene) by multi-step pulse electrolysis

Takahiro Yamaguchi, Mayu Yoneda, Yuki Kaneko, Mitsunori Honda and Masahiro Nakano (Kanazawa Univ.)

１．目的　蓄電材料となる導電性高分子の開発には新規ポリマーユニット化合物の合成だけでなく，その重合法も重要となる．電解重合は簡便にユニット化合物を電極上で高分子量化し，直接電気化学的評価できる優れた手法である．しかし，如何にして電極基材に電析させ，堆積量を増加させるかといった問題を解決しなければ応用的展開は難しい．特に電解重合での堆積量の増加は，モノマーの酸化と同時に引き起こる堆積ポリマーの電気化学的失活というジレンマの解消が不可欠である．本研究では，新たに合成した，二つのチオフェンの平面性を確保したシロロジチオフェン（Fig. 1）をユニット化合物として，既存のサイクル重合ではポリマー成長過程の評価が難しい，印加電位と時間の関係を断続電解により精査し，ポリマーの電極上への高集積を達成すべく，新たな多段階パルス電解重合法を提案することを目的とした．

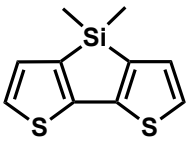


Fig. 1 Chemical structure of 4,4-dimethyl-4H-silolo [3,2-b: 4,5-b'] dithiophene.

２．実験　3-ブロモチオフェンから合成したシロロジチオフェンは 0.1 M Bu_4NPF_6 を含むアセトニトリル溶液に 5 mM となるよう調整し，重合溶液とした．ルギン管を用いた $Ag|Ag^+$ (5 mM $AgClO_4$) 電極を参照電極として，シロロジチオフェンの酸化を断続的に行うために， 0.01～1 秒の任意時間でパルス状の電位を繰り返し印加し，グラッシーカーボン電極上に電析させた．重合時間はパルス印加時間の総計とした．得られたポリマーはシロロジチオフェンを含まない 0.2 M Bu_4NPF_6-アセトニトリル溶液中で，サイクリックボルタンメトリーにて評価した．

３．結果および考察　パルス電解の有効性を示すために，各種電解法により得られた重合膜のボルタモグラムを Fig. 2 に示す．サイクル重合では電極上への局所的電析によって容易に剥離するなど，再現性が得られず，評価から除外した．p-ドープ領域のオンセット電位は-0.2 V と電解重合で得られるポリチオフェン類に比べ大幅に卑な電位であり，シロロジチオフェンの共役平面の効果を表す結果となった．定電位電解では重合時間の増加が電析量の単調増加を示さず， 15 分で p-ドープ領域の開始電位は大幅に貴方向にシフトし，20 分の電解では明瞭な波形は得られなかった．この結果は長時間の重合電位の印加が電析ポリマーの電気化学的失活を引き起こしていることを意味する．即ち，定電位重合では重合時間によって電析ポリマーの電気化学的評価が異なってしまうことを示した．一方，パルス印加時間を 0.03 秒としたパルス電解法より得た修飾膜は，定電位電解のわずか 1/10 の酸化時間にも関わらず，ポリマー波形が定電位電解のものとほぼ同等となり，効率良い重合法であることを示した．電極表面処理，ポリマーの重合時間中の電気化学失活を電位プログラムにより低減したパルス電解のボルタモグラムを Fig.3 に示す． Fig. 2 の 5 倍以上の電流値にも関わらず，p-ドープ領域のカソードピーク電位は+270 mV から+285 mV と若干貴電位側にシフトするのみで，定電位重合での最大容量に対し，8 倍となる高集積なポリシロロジチオフェン修飾電極を得ることができた．また，定電位重合では重合時間増加によって消失した n ドープ領域でも大きな波形を示しており，ユニット化合物の重合評価において，電解重合法の選択は重要な役割を果たすことを明らかとした．

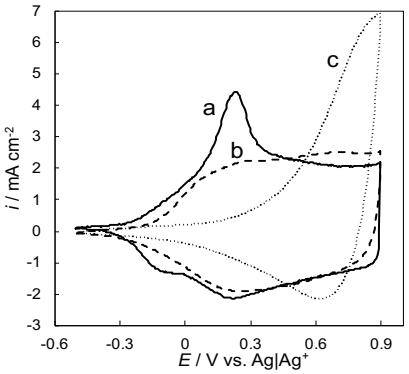


Fig. 2 Cyclic voltammograms for polysilolodithiophene obtained by (a) pulse polymerization for 18 sec., constant potential polymerization for (b) 3 min. and (c) 15 min. in 0.2 M Bu_4NPF_6/ACN at scan rate of 100 mV s^{-1}.

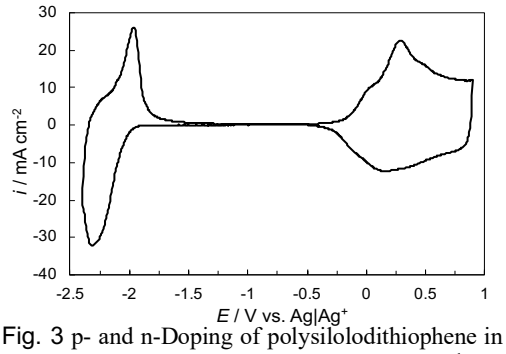


Fig. 3 p- and n-Doping of polysilolodithiophene in 0.2 M Bu_4NPF_6/ACN at scan rate of 100 mV s^{-1}.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション3（一般講演）

座長:松本 太(神奈川大学)

2021年3月24日(水) 10:45 ～ 11:15 S2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：分子機能電極研究会

[3B06(一般講演)] MnO_2層間での*in situ*還元により形成した銀ナノ粒子の酸素還元活性

○清水 智仁[1]、丸川 竜一[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）

10:45 ～ 11:00

[3B07(一般講演)] 積層二酸化マンガンに共挿入した Niと Cuイオンのシナジーによるアンモニア酸化

○湯原 良基[1]、名木田 賢治[1]、片山 裕[2,1]、中山 雅晴[2,1] （1. 山口大学　大学院創成科学科、2. ブルーエナジーセンター）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

3B06

MnO_2層間での *in situ* 還元により形成した銀ナノ粒子の酸素還元活性

○清水智仁[1]，丸川竜一[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]）

Oxygen Reduction Activity of Ag Nanoparticles Generated by *in Situ* Reduction between MnO_2 Layers

Tomohito Shimizu[1], Ryuichi Marukawa[1], Yu Katayama[1] and Masaharu Nakayama[1,2]
(Yamaguchi Univ[1], Blue Energy Center[2])

１．目的

酸素還元反応(ORR)は，燃料電池や金属空気電池など，様々な電気化学デバイスにおけるキープロセスである。ORR は反応速度が遅く，過電圧が大きいため，ORR に活性な電極触媒が求められている。銀は ORR 活性を有する元素であり，様々な担体を使った微小化アプローチにより，機能増強が図られてきた。しかしながら，その多くは複雑なステップからなり，スケーラブルとは言えない。本研究では， Mn^{2+}水溶液のアノード電解によってテトラブチルアンモニウムイオン(TBA^+)を収容した積層 MnO_2 を薄膜として合成し，TBA^+とのイオン交換により，Ag^+イオンをインターカレートした。得られた Ag^+/MnO_2 を支持電解質中で *in situ* 還元することによってメタル化し，その構造と ORR 特性を調べた。

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^+のイオン交換を行い，Ag^+/MnO_2 薄膜を得た。次に，この Ag^+/MnO_2 薄膜を 1.0 M NaOH 水溶液に移し，カソード電位(+0.05 V vs. Hg/HgO)を印加した。電極のキャラクタリゼーションの ために，電位印加前後に XRD と XPS 測定を行った。ORR 測定は，Ag^+/MnO_2 薄膜を同様の手順でカーボン ペーパー上に析出させ，それをガス拡散電極(GDE)セルに組み込んで行った。GDE セルの上部は 1.0 M NaOH で満たし，下部から 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)について同様の実験を行った。

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 Fig. 1 に示す。Mn 3s 領域で観測されたダブレットピークの分裂幅(ΔE)より Mn の酸化状態を見積もったところ，分極後(3.66)は分極前(3.79)よりも小さくなっており，酸化物中の Mn^{4+}が Mn^{3+}に還元されたことが分かる。また，分極前後に Ag-MNN 遷移に帰属されるダブレットピークが観測さ れた。Ag-MNN ピークは分極後，高エネルギー側にシフ トした。これは Ag^+が Ag^0に還元されたことを示す[1]。こ のとき，Na 1s 領域では Na+によるピークが現れた。これ はカソード分極によって Mn^{4+}が Mn^{3+}に，Ag^+が Ag^0に還 元されたことに対する電荷補償のためと考えられる。Ag^+/MnO_2 および Na^+/MnO_2 の GDE セル中での LSV を Fig. 2 に示す。拡大図より，Ag^+/MnO_2 薄膜では+1.11 V に電流ピークが観察された。これは Ag^+から Ag^0への還元による。さらに+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。 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)よりも小さい。以上より，MnO_2 層間 で Ag メタルが *in situ* 形成され，ORR に高い触媒活性を 示したことが明らかになった。

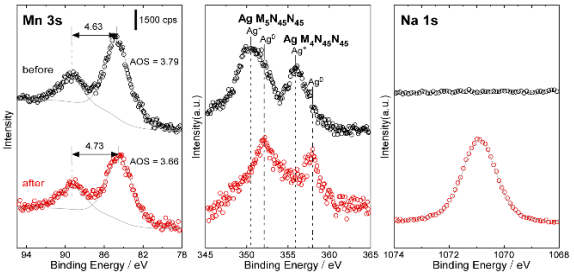


Fig. 1 XPS spectra and Auger electron spectra of Ag/MnO_2 taken before (top) and after (bottom) polarization in a 1.0 M NaOH

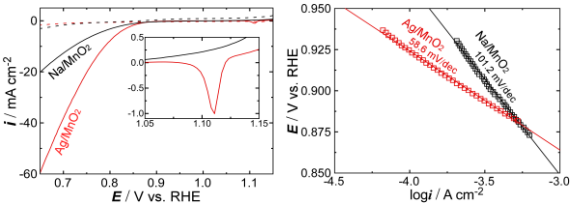


Fig. 2 LSVs of the indicated electrodes in a 1.0 M NaOH solution saturated with O_2 (solid) and N_2 (dotted) and the corresponding Tafel plots.

(1) A. M. Ferraria, A. P. Carapeto, A. M. B. Rego, *Vacuum,* **86,**1988 (2012)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3B07

積層二酸化マンガンに共挿入した Ni と Cu イオンのシナジーによるアンモニア酸化

○湯原良基[1]，名木田賢治[1]，片山　祐[1]，中山雅晴[1,2]（山口大学院創成科学科[1]，ブルーエナジーセンター[2]）

Ammonia Oxidation by a Synergistic Effect between Ni and Cu Ions Co-inserted in Layered Manganese Dioxide
Yoshiki Yuhara,[1] Kenzi Nagita,[1] Yu Katayama,[1] and Masaharu Nakayama[1,2]
(Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.,[1] Blue Energy Center.[2])

1．目的

バルクの触媒を微小化してゆくと，有効表面積の増大やエッジの増加により，触媒性能が向上することが知られている。金属ナノ粒子を極限まで小さくするとアコ錯体となり，均一触媒，つまり水溶液系と同じ状態になるが，水溶液中のアコ錯体に外部から電子を出し入れし，活性状態(酸化状態)を変えることは不可能である。我々は，酸化還元活性な MnO_2 壁がつくるナノ空間に金属イオンを孤立させ，その空間を反応場とすることによって電極触媒の高い利用効率と原子活性を達成してきた[1, 2]。本研究では，Ni^{2+} と Cu^{2+} を共挿入した積層 MnO_2 薄膜(NiCu/MnO_2)をカーボンペーパー(CP)上に作製し，アンモニア存在下および非存在下でのアノード挙動を観察した。

2．実験

2 mM $MnSO_4$, 50 mM テトラブチルアンモニウムクロリド(TBA^+Cl)を含む水溶液を+1.0 V(vs. Ag/AgCl)で陽分極することにより，CP 基板上に TBA^+ イオンをインターカレートした積層 MnO_2 を析出させた(TBA^+/MnO_2)。これを 0.5 M $NiSO_4$ と 0.05 M $CuSO_4$ を含む混合水溶液に 24 h 浸漬することで，MnO_2 層間の TBA^+ を Ni^{2+} および Cu^{2+} イオンに置換した(NiCu/MnO_2)。得られた薄膜被覆電極の CV を 55 mM NH_4Cl を含む 0.5 M NaOH 水溶液中で行った。次に，密閉セル中で定電位電解を行い，発生した N_2 と O_2 のガス濃度をオンラインクロマトグラフで追跡した。発生ガス量と通過電気量との関係からファラデー効率を決定した。

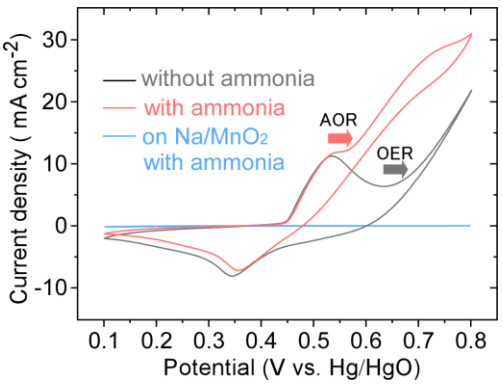


Fig. 1 CVs of NiCu/MnO_2 and Na/MnO_2 electrodes in 0.5 M NaOH solutions with and without 55 mM NH_4Cl.

3．結果および考察

Fig. 1 は NiCu/MnO_2 のアンモニア存在下および非存在下で得られた CV である。Na/MnO_2 では電流応答は見られなかった。+0.53 V のピークは層間 Ni^{2+} の Ni^{3+} への酸化による。アンモニア非存在下での+0.65 V からのアノード電流は酸素発生(OER)に起因する。アンモニア存在下では OER よりもかなり卑な電位(+0.53 V)からアンモニア酸化(AOR)由来と考えられる大きな電流が観察された。Ni あるいは Cu イオンのみをインターカレートした積層 MnO_2 では AOR 電流はわずかにしか見られなかったため，層間に共存する Ni と Cu のシナジーによって AOR 活性が増強されたと考えられる。

Fig. 2 は NiCu/MnO_2 をアンモニア存在下で定電位電解したときの N_2 生成(NER), OER, NO_x 生成に対するファラデー効率(FE)の電位依存性である。NO_x(NO_3^-, NO_2^-など)の FE は 100 から NER および OER 効率を差し引いた値である。図より，NiCu/MnO_2 は+0.6 V において 100%に近い NER 効率(97.4%)を示し，選択的 NH_3–N_2 変換が可能であることが明らかになった。

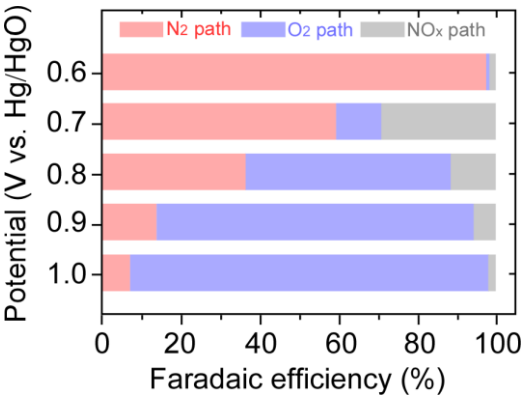


Fig. 2 Faradaic efficiencies of NiCu/MnO_2 electrode when electrolyzed at constant potentials from +0.6 to +1.0 V in a 0.5 M NaOH with 55 mM NH_4Cl.

(1) K. Fujimoto, T. Okada, M. Nakayama, *J. Phys. Chem. C*. **122**, 8406−8413 (2018).
(2) M. Nakayama, K. Suzuki, K. Fujii, *Electrochem. Commun*. **105**, 106492 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション4（特別講演）

座長:西山 勝彦(熊本大学)

2021年3月24日(水) 11:15 〜 12:00 S2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：分子機能電極研究会

[3B08(特別講演)] 動的挙動を電気化学駆動し制御するための機序の開拓

○相樂 隆正[1]（1. 長崎大院工）

11:15 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

3B08

動的挙動を電気化学駆動し制御するための機序の開拓

○相樂 隆正（長崎大院工）

Development of mechanisms for electrochemically driven and controlled dynamic behavior

Takamasa Sagara (Grad. School of Engineering, Nagasaki University)

１．序

分子が酸化還元する素過程においては、分子の構造変化と周囲の溶媒分子など媒体の再配置が短時間にダイナミックに起こる。しかし、センシングやエネルギー変換のための機能性電極系では、応答を担う変化を大きなターンオーバーで繰り返し起こす必要があり、長い時間スケールで巨視的に見れば、プラットフォームは安定で変化しない方がいい。そのための方策が常に課題になる、ということは、電気化学反応はナノスケールだけでなくマクロスケールにおいても大きな動きを起こす潜在力を持つことを意味する。大きな動きを狙い通りに起こすための機序は、分子ロボットや発動分子系、更にはサイバネティクスに不可欠なものであろう。実例として、気体を局部電池系などの電極反応で発生させ超小型潜水艇を推進できるし、誘電層を介した高電圧印加型のエレクトロウェッティングを用いた液滴駆動も実用化され、マイクロ流体工学系での段階的反応制御やコンパートメント組み立ても視野に入っている。

生物の多彩な動きは、どの素過程に ATP を集中的につぎ込んでいるか、熱揺らぎは使えるのか邪魔なのかも含め、分子レベルで解明が進みつつある。一方で、電極表面や液液界面などの電位制御界面での酸化還元、電気二重層の変化、界面張力変化が生み出しうる動きの機序を開拓するための本格的な基礎的検討は、これからであると思われる。これを目指す検討の現状と今後について、著者らの研究も含めて議論したい。

２．実際の系

図 1-a のように、ビオロゲンユニットを繋いだビスビオロゲン（bis-V）を還元すると分子内ダイマー化が起こる。この際の動きは実際に、「分子挟み」、「分子蝶番」などとして応用できるが、水中での駆動力を電気化学データから求めたところ、溶解しているアルキルビオロゲンのダイマー化の自由エネルギー変化と同等であった[1]。ビオロゲンは、適切な基板の上ではダイマー化と同様の相互作用を含む組織化で単分子層を形成する[2]が、予め結合させておくことは、ごく低濃度でもダイマー化させる重要な要素でもある。実際、ビオロゲンのダイマー化は、ビオロゲンをペンダントとして組み込んだ高分子ハイドロゲルの急速収縮（図 1-b）にも大きく寄与した[3,4]。ポリ-*L*-リジンにビオロゲンを 25%ペンダントし、グルタルアルデヒド架橋したゲル(PLLV-GA-gel)は、100 秒で体積が 7%になるまで還元収縮した。

構造規制電極上に直接、絶縁性油滴を載せ、水中で電極電位を制御すると、電気化学窓内で接触角を大きく変化させることができるが、ヒステリシスが大きい上、表面電荷の正負に対して変化が非対称であるのが一般的である。油滴として、パーフルオロエーテルを主成分するものを用いたところ、摩擦エネルギーは非常に小さく、それゆえにヒステリシスは低下し、滑りやすいことを示したが、pzc 付近における展開性は小さくなった[5]。

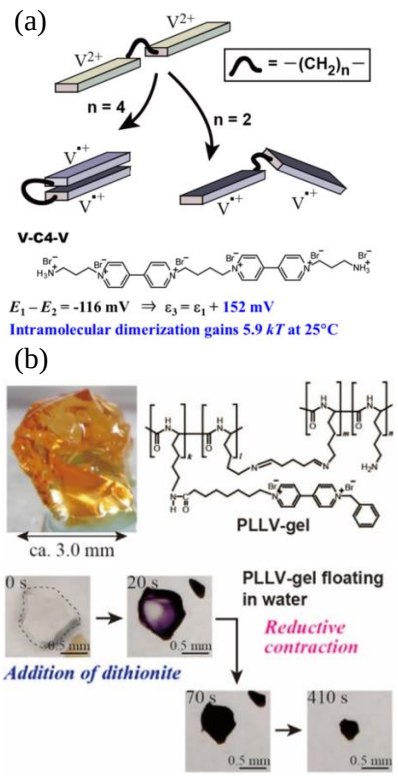


図 1 (a) bis-V (C4 リンク)の分子内還元体ビオロゲンの二量化、(b) PLLV-GA-gel の還元急速収縮。

３．まとめと展望

スイッチ、ポンプ、マシン（アクチュエータ）の電極表面での電位駆動機能を具体的にイメージし、そのための反応機序を確立する取り組みの深化と加速が必要である。

参考文献： (1) T. Sagara, H. Eguchi, *Electrochim. Acta* **295**, 215 (2019). (2) T. Higashi, T. Kawamoto, S. Yoshimoto, T. Sagara, *J. Phys. Chem. C* **119**, 1320 (2015). (3) B. Wang, H. Tahara, T. Sagara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 36415 (2018). (4) B. Wang, H. Tahara, T. Sagara, *Sens. Actuator, B* **331**, 129359 (2021). (5) T. Morooka, T. Sagara, *Langmuir* **36**, 9685 (2020).

謝辞： 科研費新学術研究「分子ロボティクス#24104004 (2015-2017)」及び「発動分子#JP19H05400 (2019-2021)」による支援に感謝する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション5（一般講演/学生講演）

座長:岡島 武義(東京工業大学)

2021年3月24日(水) 13:15 ～ 14:00 S2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：分子機能電極研究会

[3B09(一般講演)] An efficient, formic acid selective CO_2 electrolyzer with a boron-doped diamond cathode

○杜 京倫[1]、フィオラニ アンドレア[1]、栄長 泰明[1]（1. 慶応義塾大学）

13:15 ～ 13:30

[3B010(学生講演)] 分子修飾ダイヤモンド電極による CO_2の電解還元

○三神 龍彦[1]、冨﨑 真衣[1]、栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学）

13:30 ～ 13:45

[3B11(学生講演)] Pd系合金電極触媒における第二元素と CO_2還元反応の反応選択性

○落合 弘也[1]、郡司 貴雄[1]、松本 太[1]（1. 神奈川大学）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

3B09

ダイヤモンド電極を用いた高効率 CO_2 還元システム

○杜 京倫[1]、フィオラニ アンドレア[1]、栄長 泰明[1]（慶応義塾大学[1]）

An efficient, formic acid selective CO_2 electrolyzer with a boron-doped diamond cathode

Jinglun Du,[1] Andrea Fiorani,[1] Yasuaki Einaga[1] (Keio University[1])

1. Purpose

The topic of carbon neutrality has attracted increasing attention in the recent years. Electrochemical CO_2 reduction was already proved to be an efficient way to convert CO_2 to common chemical fuels. Benefiting from the long term stability and high product selectivity, boron doped diamond (BDD) was expected to be a qualified candidate for the application of electrochemical CO_2 reduction.[1,2] However, the electrical-to-chemical energy conversion efficiency is an important criterion to evaluate the potential of BDD for the application of CO_2 reduction. Thus, we fabricated a CO_2 electrolyzer in order to investigate the energy requirements and the electrical-to-chemical energy conversion efficiency obtained when using boron-doped diamond as the cathode.

2. Experimental section

The BDD electrode was prepared with microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. The CO_2 reduction reaction at the BDD cathode is coupled with the oxygen evolution reaction at the Pt anode. A reference electrode (Ag/AgCl, KCl sat) was added to each chamber, one for the anolyte and one for the catholyte, to monitor the potential of each electrode by digital voltmeters (Fig. 1). The CO_2 reduction experiments were performed at the applied voltage of 2.5 V/2.8 V/3.0 V/3.5 V respectively. At the end of each experiment, all of the products were quantified by liquid chromatography and gas chromatography.

3. Result and discussion

We investigated the electrochemical reduction of CO_2 using a BDD cathode in a two-electrode system. In aqueous solutions the main product from CO_2 reduction is formic acid (FA), and the highest Faradaic efficiency, 96%, was achieved at a total applied voltage of 3.5 V. The electrical-to-chemical energy conversion efficiency for the production of formic acid can reach 43% at 3.0 V (Fig. 1). Moreover, the total efficiency, including other products, at 3.0 V was 45% which is very close to the maximum theoretical efficiency for the electrochemical reduction of CO_2 at the corresponding voltage. We investigated the contribution of the energy losses involved in the electrical-to-chemical energy conversion efficiency, which is mainly ascribed to electrode overpotentials, and ways of decreasing this energy loss are currently under investigation. This electrolyzer using a BDD cathode has the potential to be used commercially in applications requiring the electrochemical reduction of CO_2.

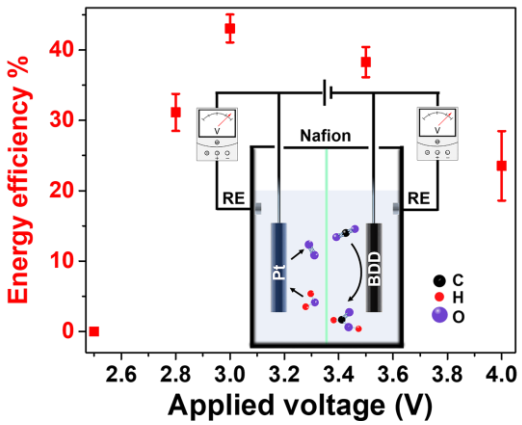


Figure 1. Schematic diagram showing the CO_2 electrolyzer and the energy conversion efficiency for FA as a function of the applied potential.

(1) K. Natsui, H. Iwakawa, N. Ikemiya, K. Nakata, Y. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (10), 2639–2643 (2018).
(2) M. Tomisaki, S. Kasahara, K. Natsui, N. Ikemiya, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (18), 7414–7420 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3B10

分子修飾ダイヤモンド電極による CO_2 の電解還元

○三神龍彦 [1]，冨﨑真衣 [1]，栄長泰明 [1]（慶應大 [1]）

Electrochemical CO_2 Reduction on Surface-Modified Boron-Doped Diamond Electrodes
Tatsuhiko Mikami,[1] Mai Tomisaki,[1] and Yasuaki Einaga[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

CO_2 の電解還元は、豊富な炭素資源である CO_2 を有用物質に変換する手法として注目されている。一方で、環境負荷の高い金属電極の使用や、競争反応である水素発生が問題となる。ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) は炭素を主原料としたメタルフリーの電極材料であり、水溶液中で広い電位窓を有するため、CO_2 還元への応用が期待される。また、BDD の表面終端は化学反応で容易に変換できることが知られている [1]。そこで本研究では、CO_2 との反応性が向上すると考えられるアミノ基を有する分子の、BDD 表面への修飾および修飾量の制御を試み、有機分子を修飾した電極上での CO_2 還元を検討した。

２．実験

マイクロ波プラズマ化学気相合成法により、Si 基板上に仕込みホウ素濃度 1%の BDD を作製した。BDD 電極を水素プラズマ処理し、2 mM ヨードニトロベンゼンのアセトニトリル溶液中で電解グラフト反応を行うことで、電極上にアニリンを修飾した (AN-BDD)。修飾後の BDD は、X 線光電子分光法 (XPS) により評価した。また、ナフィオン膜で二室に仕切った三電極式セル (陰極: AN-BDD or BDD, 陽極: Pt, 参照極: Ag/AgCl, 陰極液: 0.5 M KCl 水溶液, 陽極液: 0.5 M KOH 水溶液) を用いて、CO_2 の定電位電解 (−1.6 V *vs.* Ag/AgCl) を行った。生成物は、ガスクロマトグラフィーと高速液体クロマトグラフィーにより定量した。

３．結果および考察

電解グラフト反応後の AN-BDD の XPS スペクトルより、400 eV 付近にアミノ基の N 1s 由来のピークを観測した。ニトロ基の窒素は、隣接する酸素原子の影響で電子が引き抜かれにくいため、アミノ基由来のものよりもピークが高エネルギー側 (406 eV 付近) に観測されることが知られている [2]。電解グラフト反応の際に、十分に卑な電位を印加したため、ニトロ基がアミノ基まで還元されたと考えられる。また、修飾の際のサイクリックボルタンメトリーのサイクル数の増加に伴って、N 1s スペクトルのピーク強度が増加した (Fig.)。以上より、BDD 表面へのアニリンの修飾を確認し、修飾量の制御を達成した。

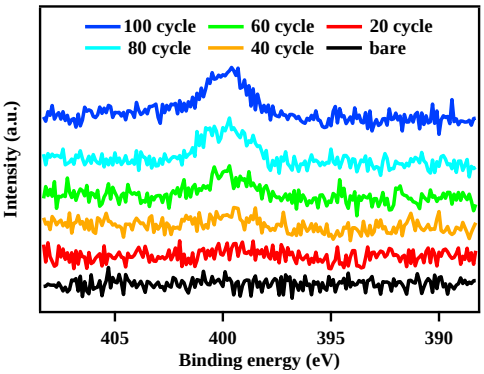


Fig. XPS スペクトルの比較

AN-BDD を陰極として、定電位電解 (−1.6 V *vs.* Ag/AgCl) を行ったところ、CO_2 還元生成物として主にギ酸や一酸化炭素が得られた。一方、無修飾の BDD を陰極とした場合、この印加電位では CO_2 還元反応の中間体である CO_2 アニオンラジカルが生成されにくいため [3]、CO_2 還元生成物はほとんど得られなかった (Table)。AN-BDD には、CO_2 との反応性が高いアミノ基が修飾されているため、修飾分子に CO_2 が吸着して反応中間体の生成が促進され、より貴な電位で反応が進行したと考えられる。以上より、電極表面に修飾したアニリンが、CO_2 還元反応の触媒として作用していることが示唆された。

Table CO_2 の電解還元の結果

Working Electrode	CV cycle number	Faradaic efficiency (%)	
		HCOOH	CO
AN-BDD	20	15	2.8
	40	11	3.4
	60	20	13
	80	8.2	1.7
	100	11	3.9
BDD	×	2.8	1.4

(1) S. Szunerits, R. Boukherroub, *J. Solid State Electrochem*. **12**, 1205 (2008).
(2) T. Kuo, R. L. McCreery, G. M. Swain, *Electrochem. Solid State Lett.* **2**, 288 (1999).
(3) Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, *Electrochim. Acta* **39**, 1833 (1994).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3B10

Pd 系合金電極触媒における第二元素と CO_2 還元反応の反応選択性

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

Preparation of various Pd-based alloys and their electrocatalytic selectivity towards CO_2 reduction reaction .
Hiroya Ochiai[1], Takao Gunji[1], Futoshi Matsumoto[1] (1. Kanagawa Univ.)

１．目的

Pd は CO_2 を還元反応において CO、HCOOH の生成を卑金属と比較して小さい過電圧で実現することができる有望な電極材料である。しかし、Pd は CO も HCOOH も生成してしまい選択性が低いという問題がある。そのため CO_2 から効率よく CO または HCOOH を生成させるためには、Pd の構造や電子状態を修飾することが重要である。本研究では最初に、HCOOH または CO 選択性を示す条件を明らかにするために、 Pd への添加元素として Zn, Cu, Sn, Ag を取り上げ、その構造と触媒選択性について検討した。

２．実験

カーボンブラック(CB)担持 Pd と M 合金ナノ粒子(PdM NPs/CB ; M = Zn, Cu, Sn, Ag)の合成は、まず金属の前駆体である$(CH_3COO)_2Pd$ 及び第二元素 M の前駆体を Ar 雰囲気下でテトラヒドロフラン(THF)中に溶解させ、担持体である CB を加え 30 分間攪拌を行った。その後、還元剤である $LiEt_3BH$ を加え、さらに 8 時間攪拌した。還元後、メタノールを用い洗浄し真空下で乾燥を行った。CO_2 の電気化学的還元反応は合成した触媒をカーボン基板へ塗布し、CO_2 飽和 0.1 M $KHCO_3$ 中定電位下(-0.2～-1.0 V *vs*. RHE)で各電位 1 時間反応を行った。生成物をガス及び液体クロマトグラフィーで分析し、生成量から生成物のファラデー効率(FE)を算出した。

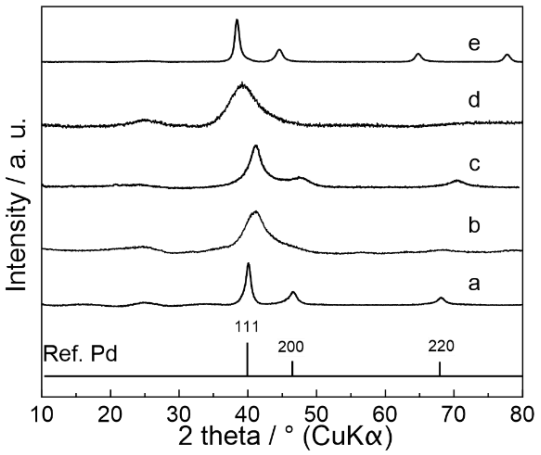


Figure 1 (a)Pd NPs/CB, (b)PdZn NPs/CB, (c)PdCu NPs/CB, (d)PdSn NPs/CB および (e)$PdAg_3$ NPs/CB の粉末 X 線回折パターン

３．結果および考察

Figure 1 に各 PdM 合金(M = Zn, Cu, Sn, Ag)電極触媒の粉末 X 線回折パターンを示す。Pd と比較して PdZn と PdCu ではピークが高角度側に、PdSn と $PdAg_3$ では低角度側にシフトしていることが確認できる。これは添加元素の原子半径が Zn および Cu は Pd と比較すると小さく Sn と Ag は大きいためであると考えられる。Figure 2 には Pd と本研究で使用した触媒の中で、HCOOH に高い選択性を持つ PdZn および CO に高い選択性を持つ $PdAg_3$ の FE と電位の関係性をまとめた。PdZn は -0.1 V で HCOOH の FE が 99.4%を示した。また、-0.1 V で生成できているため過電圧がほとんどないことがわかる。この時の CO の FE は 0%であり、H_2 も 0.4%ほどしか生成されていない。これは Pd に Zn を添加することで HCOOH の生成に適した表面状態になるからだと考えられる。$PdAg_3$ においては-0.8 V で CO の FE が 96.0%を示し、これは Pd 単体の値と比べて 2.5 倍ほど高く値である。また、CO に選択性を持つ Ag と比較しても、H_2 の生成を抑制し、CO をより多く生成する結果になった。$PdAg_3$ が CO に対して高い FE を示すのは Pd に Ag を添加することで CO 被毒が改善されたからだと考えられる。

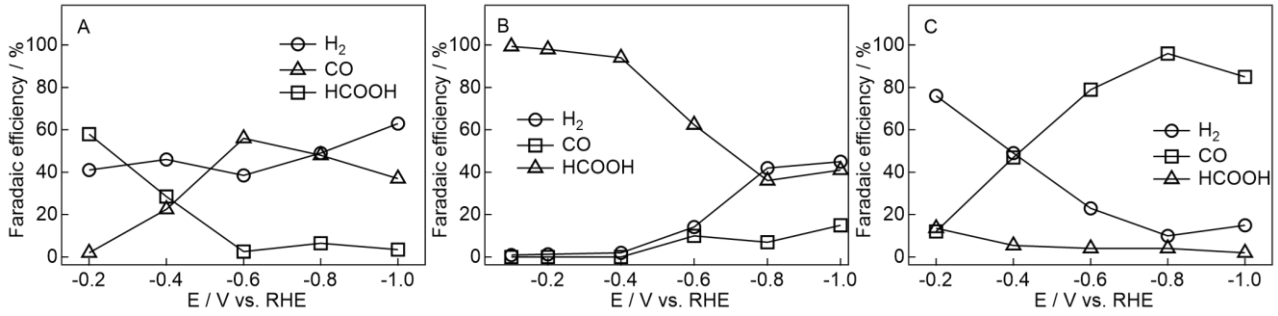


Figure 2 CO_2 飽和 0.1 M $KHCO_3$ 中での PdM 合金触媒を用いた CO_2 還元反応(A)Pd NPs/CB, (B)PdZn NPs/CB および(C)$PdAg_3$ NPs/CB における FE の電位依存性

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション6（一般講演/学生講演）

座長:小森 喜久夫(近畿大学)

2021年3月24日(水) 14:00 ～ 14:45 S2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：分子機能電極研究会

[3B12(学生講演)] ORR活性の向上のための金属酸化物担持体と Ptナノ粒子の電子的な相互作用による Pt *d*-バンドセンターのコントロール(2)

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

14:00 ～ 14:15

[3B13(学生講演)] 高濃度タンパク質の吸着抑制に向けた表面処理スパッタカーボン電極の開発

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

14:15 ～ 14:30

[3B14(一般講演)] キノン系ポリマー修飾ナノカーボン電気二重層キャパシタの特性に対するカーボン材料およびバインダの影響

○西山 勝彦[1]、山口 拳弥[1]、泉田 匡[1]、吉本 惣一郎[1] （1. 熊本大学）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

3B12

ORR 活性の向上のための金属酸化物担持体と Pt ナノ粒子の電子的な相互作用による Pt *d*-バンドセンターのコントロール(2)

○安藤 風馬[1]、郡司 貴雄[1]、大坂 武男[1]、松本 太[1]

(1. 神奈川大学)

Control of Pt *d*-band center by electronic interaction between metal oxide carriers and Pt nanoparticles to improve ORR activity (2)

○Fuma Ando[1], Takao Gunji[1], Takeo Ohsaka[1], Futoshi Matsumoto[1]

(1. Kanagawa University)

１．目的　燃料電池の普及への問題点は、正極側で起こる酸素還元反応(ORR)が白金担持カーボンブラック触媒(Pt/CB)を用いた場合でも、高い過電圧を生じてしまうことである。これまでの我々の研究において、カップスタックカーボンナノチューブ(CSCNT)の表面上に TiO_2 を担持し、TiO_2 上に Pt を析出させて Pt/TiO_2/CSCNT を合成することで従来の Pt/CB よりも ORR 活性が向上することを明らかにしている[1]。また、Pt/TiO_2/CSCNT に第二元素として鉛(Pb)を添加した触媒では、電位を掃引することで Pb が溶出し、それに伴って活性に変化が起こり ORR 活性と Pt の *d*-band センターの間に火山型の関係が見られることが判明している[2]。これは、Pt-TiO_2 および Pt-Pb 間における電子的相互作用によるものであり、ORR 電極触媒活性と Pt の電子状態の関係に基づいている。そこで、本研究では、Pt および Pt に第二元素 X (X=Pb, Fe, Co,Ni) を添加した Pt-X ナノ粒子を TiO_2/CSCNT に担持させ電位を印加することで第二元素を溶出させて Pt との組成比を変化させることによる Pt の 5*d* 軌道の変化と ORR 活性の向上の検討、表面電子状態の評価及び TEM による表面観察を行った。

２．実験　CSCNT表面を酸処理した試料とMO_xの前駆体として各金属アルコキシドを2-プロパノール中に加え1 h 攪拌した後、加水分解させたのちに、Ar雰囲気下で焼成を行うことでMO_x/CSCNTを得た。合成試料を分散させた水溶液中にH_2PtCl_6を添加し、メタノールを犠牲試薬として加え、Ar雰囲気下で紫外光を6 h 照射することによってPt/TiO_2/CSCNTを得た。Pt-X合金はポリオール法を用いて、Pt/TiO_2/CSCNTをエチレングリコール中に分散させ、第二元素の酢酸塩とKOHを添加し、マイクロ波 300 Wで照射することで得た。合成した試料を、Nafion を用いてグラッシーカーボン(GC)電極上に塗布し、電極とした。ORR 触媒活性は0.1 M $HClO_4$溶液中、O_2飽和、1600 rpm, 5 mVs^{-1} の条件を用いて回転電極ボルタンメトリー法により行った。

３．結果および考察　ORR 活性の変化を評価したところ、PtX/TiO_2/CSCNT の初期のサイクルの段階では高い活性を得ることができなかったが、電位を掃引させていくことによって Pt/TiO_2/CSCNT 触媒より高 ORR 活性を示す結果が得られた (Fig. 1)。また、それらの試料を、XPS を用いて Pt の *d*-バンドセンターの位置を評価したところ、サイクルを重ねることによって X 元素の溶出によって電極触媒の電子状態および触媒活性に変化が見られ、従来報告しているような火山型のプロットが確認でき、頂点の位置がどの試料においても一致する結果が得られた(Fig. 2)。この結果から、Pt の *d*-バンドセンターの位置が ORR 活性を決定する因子の一つであり Pt 合金触媒においても、*d*-バンドセンターの位置を調節することにより、それぞれの触媒における ORR の最大活性が得られることが明らかになった。

(1) F. Ando, *et. al.*, *Electrochimica Acta*, **232**, 404 (2017). (2) F. Ando *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 2844 (2018).

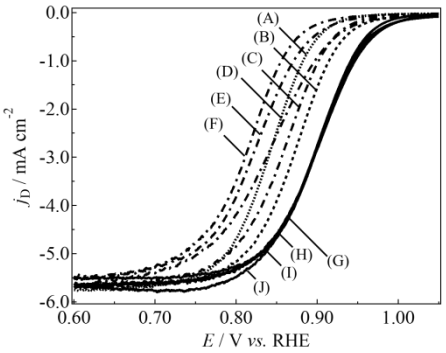


Fig. 1　Linear sweep voltammograms (LSVs) obtained for the ORR with Pt-X/TiO_2/CSCNT. Pt/CB(A), Pt-(B), PtFe-(C,G), PtCo-(D,H), PtNi-(E,I), PtPb-(F,J) /TiO_2/CSCNT. (C,D,E,F) before and after (G)500th, (H)2500th, (I)500th, (J)200th potential cycles.

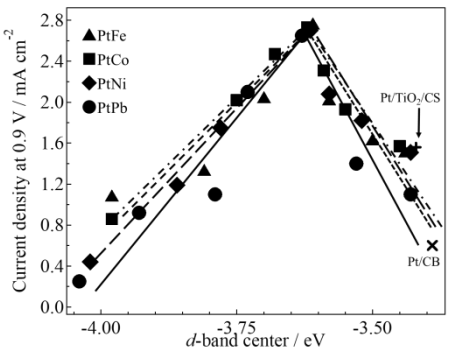


Fig. 2　Relationship between *d* -band center and current density at 0.9 V (*vs.* RHE) for the ORR on PtPb-(●), PtFe-(▲), PtCo-(■), PtNi-(◆) Pt-(✛)/TiO_2/CSCNT, and Pt/CB(✕) .

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3B13

高濃度タンパク質の吸着抑制に向けた表面処理スパッタカーボン電極の開発

○太田早紀[1]，小澤友則[1]，芝駿介[2]，矢嶋龍彦[1]，鎌田智之[3]，加藤大[3]，丹羽修[1]
（埼玉工大[1]，愛媛大[2]，産総研[3]）

Development of Surface Modified Sputtered Nanocarbon Film Electrodes for inhibiting adsorption by High Concentration of Proteins

S. Ohta[1], T. Ozawa[1], S. Shiba[2], T. Yajima[1], T. Kamata[3], D. Kato[3], and O. Niwa[1] (SIT[1], Ehime Univ.[2], AIST[3])

１．目的

生体内の情報を把握するためこれまで様々な電気化学バイオセンサの開発が行われてきた。ヒトの血液中には高濃度のタンパク質が含まれており、分子量が大きく疎水的であることから電極の表面に吸着し、測定感度の低下を招く。そのため電気化学バイオセンサに使用される電極は巨大な分子や疎水的な分子が吸着しにくい材料であることが求められる。我々はこれまでに超平坦なスパッタカーボン薄膜電極に気相処理を施し、電極表面に酸素や窒素を含む親水的な官能基を導入することでウシ血清アルブミン（BSA）の吸着を抑制した電極の開発を行ってきた[1]。血液中のタンパク質の主な成分はアルブミンの他、グロブリンも高濃度に含まれることから本研究では血清濃度のアルブミンとグロブリンを含む溶液中において吸着汚染の抑制が可能な電極の開発を試みた。

２．実験

アンバランストマグネトロンスパッタ法で作製したスパッタカーボン薄膜電極にアンモニア水プラズマ処理を施した。10 w/v%のアンモニア水をアルゴンガスでバブリングすることでプラズマ装置の反応管にアンモニア水の蒸気を導入し、出力 100 W のプラズマ中で 60 秒間処理を行った。プラズマ処理後に水接触角を測定し、親水化の評価を行った。電気化学測定は 1 M の KCl 溶液中で 1 mM のフェリシアニド（$Fe(CN)_6^{3-/4-}$）の CV 測定を行った。その後、30 mg/mL の γ-グロブリン、50 mg/mL のヒト血清アルブミンを添加し、再度 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$の CV 測定を行った。タンパク質の添加前後のピークセパレーション（ΔE）の増加の度合いから吸着汚染耐性の評価を行った。

３．結果および考察

水接触角の測定結果は未処理の電極で 78 °に対し、アンモニア水プラズマ処理電極では 46 °となった。この結果からアンモニア水プラズマ処理を施すことにより電極表面に親水的な官能基が導入されたことが示唆された。タンパク質の添加前後の $Fe(CN)_6^{3-/4-}$の CV 測定結果を図 1 に示す。タンパク質を含まない $Fe(CN)_6^{3-/4-}$のみの測定では未処理の電極の ΔE は 232 mV であったのに対し、タンパク質を添加した後の測定では ΔE が 667 mV となり、タンパク質の添加前後で ΔE は 435 mV 増加した。このことから未処理の電極では表面にタンパク質が吸着したことが示唆された。一方で、アンモニア水プラズマ処理電極では $Fe(CN)_6^{3-/4-}$のみの測定時の ΔE は 66 mV、タンパク質添加後の測定では ΔE が 153 mV であり、タンパク質の添加前後で ΔE の増加を 87 mV まで抑えることに成功した。アンモニア水プラズマ処理を施すことにより電極の表面が親水化されたため疎水的なタンパク質の吸着を著しく抑制できたと考えられる。また、タンパク質添加前の $Fe(CN)_6^{3-/4-}$のみの測定でも未処理の電極と比較してアンモニア水プラズマ処理電極の ΔE は非常に小さい値となっており、これはアンモニア由来の窒素を含む官能基が電極活性の向上に関与していると考えられる。

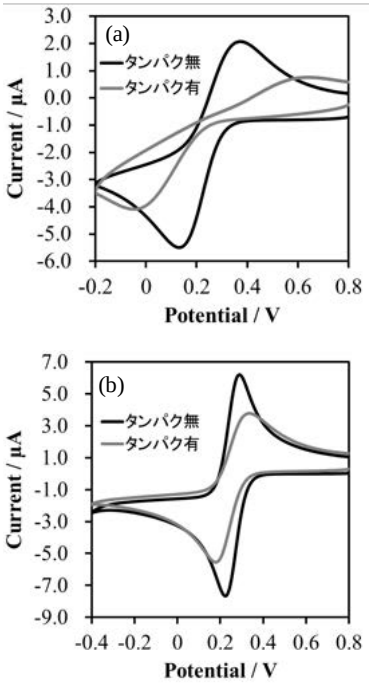


図 1. タンパク質添加前後の $Fe(CN)_6^{3-/4-}$の CV 測定結果
(a)未処理電極,
(b)アンモニア水プラズマ処理電極

(1) Saki Ohta, Shunsuke Shiba, Tatsuhiko Yajima, Tomoyuki Kamata, Dai Kato and Osamu Niwa, *J. Photopolym. Sci. Thechnol*, **32**, 523, (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3B14

キノン系ポリマー修飾ナノカーボン電気二重層キャパシタの特性に対するカーボン材料およびバインダの影響

〇西山勝彦，山口拳弥，泉田匡，吉本惣一郎（熊本大）

Effect of carbon material and binder on electrostatic capacitance of EDLC prepared by nanocarbons modified with quinone derivatives polycondensation polymer

Katsuhiko Nishiyama, Kenya Yamaguchi, Masashi Izumida, and Soichiro Yoshimoto (Kumamoto Univ.)

１．目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)は二次電池と比較して環境負荷が小さく長寿命であり、充放電速度が速いということで近年では大きく注目されている。しかし、二次電池よりも静電容量が小さいので更なる高容量化が期待されている。一方、近年 OH 基を有する芳香族化合物と1,3,5-トリメチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(TA: Fig. 1(b))の重縮合反応によってナノ粒子を修飾可能であることが報告されている [1]。我々はこれまでにこの重合法を用いてアントラキノン重縮合ポリマーでカーボンブラックを修飾し、EDLC としての応用を検討してきた(Fig. 1)。本研究では導電性の高い数種類のナノカーボンにニトロアントラキノン重縮合ポリマー、及びベンゾキノン重縮合ポリマーを修飾し EDLC を作製し、キャパシタの容量及び耐久性に対するナノカーボンおよびナノカーボン電極の作製の際に用いるバインダーの影響を検討した。

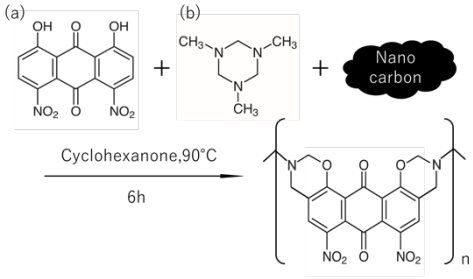


Fig. 1 Chemical structure of (a) 1, 8-dihydoroxy-4, 5-dinitroanthraquinone (NAQ) and (b) 1, 3, 5-trimethylhexahydro-1, 3, 5-triazine (TA) together with the reaction scheme of carbon nanoparticles modified with NAQ polycondensation polymer.

２．実験

4 種類のカーボンブラック(DenkaBlack-FX35, Li100, Li400, Li435)は Denka から提供していただいた。多層カーボンナノチューブ(MWNT)、Graphite はシグマ-アルドリッチ社から購入した。1.8-ジヒドロキシ-4.5-ジニトロアントラキノン(NAQ: Fig. 1(a))および TA は東京化成より購入した。15 mmol NAQ と TA のシクロヘキサノン溶液 20 mL にナノカーボン粉末を加えて 90 ℃で 6 時間加熱し、炭素粒子にニトロアントラキノン重縮合ポリマー(NAQP)を修飾した。反応終了後、遠心分離機で修飾炭素粉末を分離し、シクロヘキサンで洗浄後、真空乾燥した。乾燥した修飾炭素粉末をカーボンペースト電極に詰め込み作用極とした。参照電極には Ag/AgCl 電極、対極には白金電極を用いた。電解液に 1 M KCl を用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)、クロノクーロメトリー(CC)を行った。

３．結果および考察

カーボンへの修飾時間の検討を行ったところ 6 時間修飾を行った場合に最も容量の大きいキャパシタが得られたため、本実験では反応時間を 6 時間に固定し NAQP を種々のナノカーボンに修飾した。Fig. 3 に NAQP を修飾した 6 種類のナノカーボンの CV から求められた静電容量の結果を示した。最も静電容量が大きいのが Li435 であり、次いで FX-35、MWNT、Li100、Li400、Graphite の順となった。FX-35、Li435 の比表面積は 133 $m^2\ g^{-1}$ であり、使用したナノカーボンの中では最も大きかった。他のナノカーボンを用いた場合も比較的大きな容量が得られ、今回の実験条件では、容量は用いたナノカーボンの比表面積にほぼ比例することが分かった。また、CC によって各 EDLC の安定性を評価したところ、MWNT の場合が最も安定性が高かった。一方、2,5-ジヒドロキシベンゾキノンを用いたベンゾキノン重縮合ポリマー修飾ナノカーボンの場合は用いたバインダーによって容量が大きく依存し、通常用いられるミネラルオイルの代わりにシクロヘキサノンを使用した場合、容量が数十倍になることがわかった。

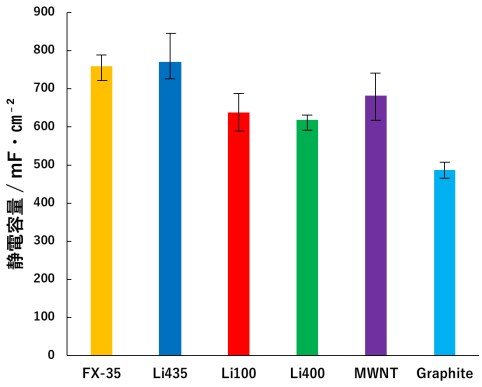


Fig. 2. Electrostatic capacitance density obtained from CVs of FX35, Li435, Li100, Li400, MWNT, and graphite modified with NAQP in 1 M KCl.

(1) H. Noguchi, T. Liu, S. Nozato, Y. Kuwahara, M. Takafuji, S. Nagaoka, and H. Ihara, *Chem. Let.t*, 2017, 46, 1466.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション7（特別講演）

座長:北村 房男(東京工業大学)

2021年3月24日(水) 15:15 〜 16:00 S2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：分子機能電極研究会

[3B15(特別講演)] 積層二酸化マンガンの電気化学形成を起点とするナノ空間イオン触媒系の構築

○中山 雅晴[1]（1. 山口大学）

15:15 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

3B15

積層二酸化マンガンの電気化学形成を起点とするナノ空間イオン触媒系の構築

中山　雅晴[1,2]（山口大学[1]，ブルーエナジーセンター[2]）

Ionic Catalyst Systems Confined in the Nanospaces of Layered Manganese Dioxide Grown Electrochemically

Masaharu Nakayama,[1,2] (Yamaguchi Univ.,[1] Blue Energy Center[2])

1．目的

新型コロナウィルスの感染拡大により，脱炭素化の動きが一気に加速した。再生可能エネルギーの導入拡大に不可欠な電気エネルギー変換技術の本質は電気化学反応であり，その主役は触媒を含む電極である。従来，目的毎に様々な電極材料が提案されてきたが，そのほとんどが結晶性の活物質を導電材やバインダーと混錬することでインクを調製し，それを集電体にキャストするというものであった。つまり，試験サンプルは活物質の化学合成から始まる多ステップ操作で得られた混合物である。一方，我々は共通のプラットフォーム，いわゆる「エレクトロナノビーカー」を構築し，ナノ空間に孤立したイオン(＝シングルイオン)の電気化学挙動を調べることにより，元素固有の触媒特性の網羅的・系統的な理解を目指している。

2．実験

本研究のオリジナリティーの源泉は電気化学的ホストーゲスト交互積層プロセスにある(Fig. 1)[1]。Mn^{2+}のアノード電解によってMnO_2(ホスト)が生成し，その負電荷を補償するために浴中のカチオン(ゲスト)が自己集合する。集積したゲスト層が二次元鋳型となり，さらにMnO_2シートが積層する。アルカリ金属からグラフェンコロイドまで，あらゆるカチオンが適用可能だが[2]，本研究ではMnO_2ホスト形成時のゲストカチオンとして電荷密度の小さなテトラアルキルアンモニウムを使用し[3]，続くイオン交換によって各種金属イオンを導入した。バインダーや導電剤が不要な上，MnO_2ホスト構造が同一であるため，ゲストイオンの性質のみを議論できる。

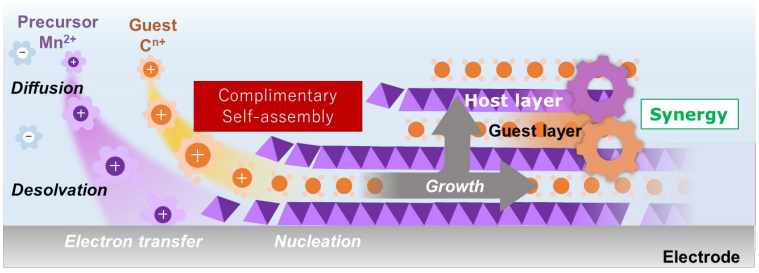


Fig. 1 電気化学的ホストーゲスト交互積層プロセス.

3．結果および考察

Fig. 2 にMnO_2層間にサンドイッチされたゲストイオンの機能を模式的に示す。不活性なイオン(アルカリ金属，Zn^{2+}など)の場合(a)，MnO_2中のMn^{3+}/Mn^{4+}の酸化還元に伴ってカチオンが出入りする。この性質はレドックスキャパシタ[4]や亜鉛イオン電池[5]に応用可能である。一方，b は遷移金属イオンを導入した場合であり，ゲスト種の電子がMnO_2壁を介して外部回路に輸送され，活性化状態となる。系の電荷補償のためにOH^-の挿入が必要であり，アルカリ条件下で実験を行う必要がある。種々の遷移金属を使って比較した結果，O_2発生[6]には Co が，エタノール酸化[7]には Ni が最も適していることが明らかになった。これら触媒元素の質量活性(利用率)やターンオーバー頻度は対応する遷移金属酸化物触媒のそれよりもはるかに大きい。また，Ni と Cu はそれぞれ単独ではアンモニア酸化(AOR)に対してほとんど活性を示さないが，両者を共存させると，高い AOR 活性と窒素選択性が発現した(本会 3B06)。c の例として，Ag^+イオンを導入し，*in situ* 還元により層間でメタリック Ag を作製した。Ag^0の形成は Ag-MNN ピークや表面プラズモン共鳴によって確認した。さらに，Ag^+/MnO_2をガス拡散電極セルに組み込み，O_2ガスを導入しながらカソード分極したところ，Ag^+からAg^0への還元によるピークに続き，大きなO_2還元電流が現れた(本会 3B05)。

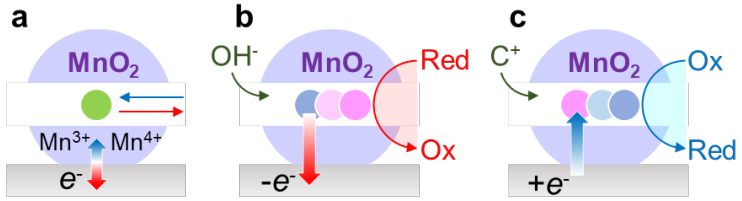


Fig. 2 ゲストイオンの機能.

謝辞　本研究の遂行に際し，各種測定・ディスカッションにおいてご協力頂いた山口大学大学院創成科学研究科・片山　祐助教，吉田真明准教授，藤井健太教授に感謝申し上げる。

参考文献　(1) *Inorg. Chem.* **43**, 8215 (2004); (2) *Chem. Mater.* **22**, 5887 (2010); (3) *Langmuir* **21**, 354 (2005); (4) *Langmuir* **21**, 5907 (2005); (5) *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 4720 (2020); (6) *J. Phys. Chem. C* **122**, 8406 (2018); (7) *Electrochem. Commun.* **84**, 4647 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

【光電気化学とエネルギーの変換】

セッション1（一般講演）

座長:髙橋 幸奈(九州大学)

2021年3月22日(月) 09:15 〜 10:15 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[1C01(一般講演)] プラズモン共鳴を示す化合物ナノ粒子の反応と電荷分離

イ スンヒョク[1]、西 弘泰[1]、○立間 徹[1]（1. 東京大学）

09:15 〜 09:30

[1C02(一般講演)] 2次元格子プラズモン一物質励起子相互作用の電気化学制御と応用

林 峻大[1]、及川 隼平[1]、南本 大穂[1]、○村越 敬[1]（1. 北海道大学）

09:30 〜 09:45

[1C03(一般講演)] 金ー銀合金ナノ粒子内包臭化銀系プラズモニック光触媒における局所電場増強効果

○納谷 真一[1]、多田 弘明[1]（1. 近畿大学）

09:45 〜 10:00

[1C04(一般講演)] 金属ナノキューブの高次モードプラズモンによる電荷分離

○西 弘泰[1]、立間 徹[1]（1. 東京大学）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1C01

プラズモン共鳴を示す化合物ナノ粒子の反応と電荷分離

イ スンヒョク，西 弘泰，○立間 徹（東大生研）

Electrochemical Reactions and Charge Separation of Plasmonic Compound Nanomaterials
Seung Hyuk Lee, Hiroyasu Nishi, and Tetsu Tatsuma (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

１．化合物ナノ材料のプラズモン共鳴

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に関する研究の多くには Au や Ag のナノ材料が使用されてきたが、十分なキャリア密度と移動度を併せ持つ化合物のナノ材料も LSPR を示す [1]。WO_{3-x}、ITO、CuS、MoO_{3-x} などの化合物のナノ材料が LSPR を示すと報告されている。化合物ナノ材料は、一般的に安価であり、近赤外線を利用でき、組成による特性制御が可能である、といった特徴を持つ。本研究では、化合物ナノ材料の電気化学的酸化・還元反応に基づく LSPR のスイッチングと、それに基づく近赤外透過率の制御について述べる。また、プラズモン誘起電荷分離 (PICS)[2,3] も金属ナノ材料だけでなく、化合物ナノ材料にも展開でき、近赤外域や可視域において光電変換などに活用し得ることについて述べる。

２．CuS-MoO_3 近赤外スマートウィンドウ

CuS ナノプレートは、近赤外域で LSPR に基づく吸収を示すことが知られている。しかし Cu_2S は LSPR を示さない [1]。我々は CuS ナノプレートを ITO 電極に担持し、CuS の Cu(II)を電気化学的に Cu(I)に還元すると、LSPR に基づく近赤外域の光吸収が消失し、再酸化すると戻ることを見出した [4]。一方、ITO 電極の上に MoO_3 ナノシートを担持すると、CuS とは逆に、Mo(VI)を Mo(V)に還元することで近赤外域の吸収が発現し、酸化することで消失する。$LiClO_4$ を含む炭酸プロピレン中で両電極間に電圧を印加して酸化還元反応を進行させると、両電極が同時に吸収を発現・消失し、その際両極間で Li^+ を交換するロッキングチェア型挙動をとることがわかった (Fig. 1)[5]。このとき、可視域では概ね無色透明に保たれているため、可視光を透過するという通常の窓ガラスとしての機能を保ちながら、近赤外線の流入－遮断を可逆に行い、室温を制御する近赤外スマートウィンドウなどとして利用できる。

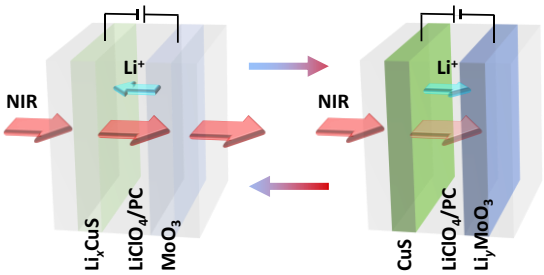


Fig. 1. Behavior of the CuS-MoO_3 NIR smart window.

Fig. 2. Suspended MoO_2 nanoparticles.

３．MoO_{3-x} 近赤外光電変換、MoO_2 可視光電変換

我々は Au ナノ粒子-TiO_2 系などにおけるプラズモン誘起電荷分離 (PICS) を見出し、光電変換や光触媒に応用した [2]。現在は熱電子注入などとして広く研究されている [3]。我々は MoO_{3-x} ナノ構造を用いることで化合物ナノ材料による PICS も実現し、近赤外光電変換を行った [6]。一方、Mo を Mo(IV)まで還元して MoO_2 にすると、可視吸収を示し、Au ナノ粒子と似た赤色を呈する (Fig. 2)[7]。この MoO_2 を使うことで、効率は低いながら PICS による可視光電変換も実現した。高価な Au ナノ粒子の代替となり得ることが示唆された。

(1) J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, and A. P. Alivisatos, *Nat. Mater.*, **10**, 361 (2011).
(2) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(3) T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, *Chem. Sci.* **8**, 3325 (2017) (review).
(4) K. Asami, H. Nishi, and T. Tatsuma, *Nanoscale*, **8**, 14092 (2016).
(5) X. Fu, S. H. Lee, Y. Kuroiwa, and T. Tatsuma, *Electrochemistry*, in press [DOI: 10.5796/electrochemistry.20-00157].
(6) S. H. Lee, H. Nishi, and T. Tatsuma, *Nanoscale*, **10**, 2841 (2018).
(7) S. H. Lee, H. Nishi, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.*, **53**, 12680 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C02

2 次元格子プラズモン—物質励起子相互作用の電気化学制御と応用

林峻大 [1]，及川隼平 [1]，南本大穂 [1]，○村越敬 [1]（北大院理 [1]）

Electrochemical Control of Coupling Strength between Two-Dimensional Lattice Plasmon and Molecular Excitons

Takahiro Hayashi,[1] Shunpei Oikawa,[1] Hiro Minamimoto[1] and Kei Murakoshi[1] (Hokkaido Univ.[1])

１．目的

金属ナノ粒子への可視光照射に伴い、金属表面近傍には入射光が局所空間に局在させることが可能になる。局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる本現象においては、形成する光局在場により通常の光照射下では見られない興味深い現象が発現する。例えば光局在場に色素分子が存在し、その励起子のエネルギーが光のエネルギーと近接する場合、両者の間において高速なエネルギー授受が繰り返されることで強結合状態と呼ばれる新たな光物質相が形成する [1]。強結合状態に関しては、新たなエネルギー準位の形成に起因した化学反応性の変調などの新たな光化学技術が期待されているが、プラズモンの放射エネルギー損失に由来する短寿命によりその応用には制限がある。一方、二次元的に配置された金属格子構造は、局在表面プラズモンと各粒子からの回折光が相互作用することで放射減衰が抑制され、比較的長寿命な格子プラズモンモードと呼ばれる新たな光学モードが励起される [2]。本研究では、Au 格子構造に有機色素分子を担持することで、2 次元格子プラズモン—物質励起子間に強結合状態を形成することを目指し、さらには金属構造の電気化学ポテンシャルを変調し、分子の酸化還元状態を制御することで、教結合状態の結合具合を可逆的に変調する手法を提案することで、系の応用の可能性を拡充することを目指した。

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種々の Au 格子構造体を作製した。構造体担持ガラス電極表面にスピンコート法により基板上 Nafion 薄膜を成膜し、カチオン性色素分子(S0366)溶液に浸漬することで色素分子を担持した。その基板を作用極とし、参照極を Ag/AgCl 電極とした三極式電気化学セルを構築し、顕微消光測定により、電気化学電位制御下において強結合状態の光学特性を *in-situ* 顕微角度分解散乱分光によって評価した。

３．結果および考察

格子プラズモンモードの共鳴波長が 690 nm に現れる Au 格子構造を用いて、図下に示す光学特性を示す S0366 色素を担持することで光学特性の変調を観測し、色素分子－格子プラズモン間に強結合状態形成を確認した。その基板を作用極として電気化学電位を掃引したところ、各電位においてピーク分裂幅の可逆的な変化が観測された。色素の酸化還元電位が 0.55 V 付近に存在することを踏まえると、本挙動は金属表面での色素分子の電気化学的酸化還元反応に起因した光学特性変調に起因していると予想された。すなわち、1.0V 付近では強結合形成を示唆するピーク分裂が消滅しており、色素の酸化状態への変化により強結合状態が解消したと考えられる。以上の実験に加えて、色素含有の Nafion 膜の膜厚を変化することで、強結合状態形成に関与する分子の絶対量の算出も試みた。その結果、格子プラズモンの場合には、より広範囲に渡る電場空間が強結合形成に関与している可能性を初めて見出した。以上の検証を通じて、電気化学手法を用いた 2 次元格子プラズモン—物質相互作用の自由制御手法を確立し、新たな電気化学反応場への応用に向けた指針を示すことに成功した。

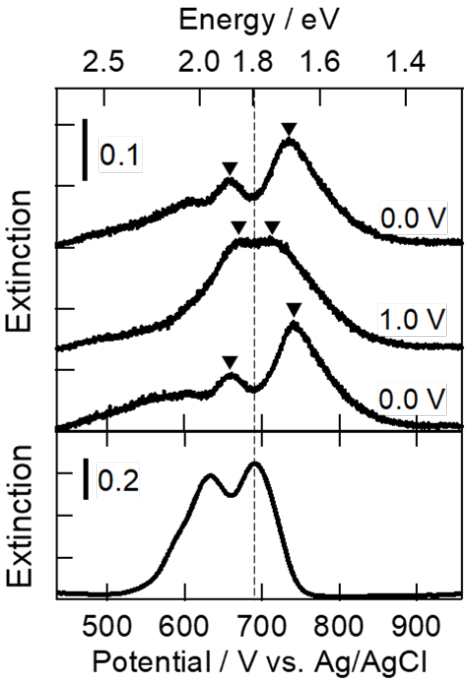


Fig. Extinction spectra of S0366 dye molecule (bottom) and S0366 dye supported Au lattice structure under electrochemical potential control (top).

References

(1) H. Minamimoto *et al.*, *J. Raman Spec.,* **2020**, doi:10.1002/jrs.6004.
(2) T. Hayashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C.,* **2018**, 122, 25, 14162-14167.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C03

金－銀合金ナノ粒子内包臭化銀系プラズモニック光触媒における局所電場増強効果

○納谷真一，多田弘明（近畿大）

Local Electric Field Enhancement Effect on Au-Ag Alloy Nanoparticle-Incorporated AgBr Plasmonic Photocatalyst

Shin-ichi Naya and Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

１．目的

エネルギーおよび環境の観点から，太陽光の有効な利用法の開発が強く求められており，中でもプラズモニック金属と半導体からなるプラズモニック光触媒が注目を集めている．プラズモニック光触媒は，大きく分けて，電子移動型と局所電場増強型があり，これまで多くの電荷移動型が報告されている [1]．一方，銀-ハロゲン化銀（Ag-AgX）複合系は，新たなプラズモニック光触媒として，CO_2 還元や H_2 生成，窒素固定や環境浄化等への応用が報告されているが，プラズモニック金属の役割など作動メカニズムには不明な点が多い．最近我々は，新たに開発した固相光還元法により，Au-Ag 合金ナノ粒子を内包した臭化銀（Au-Ag@AgBr）が簡便に得られることを報告している [2]．この方法では，内包する合金ナノ粒子の Au と Ag の割合を精密に制御することができる．本研究では，Au-Ag@AgBr プラズモニック光触媒活性に対する Au-Ag 合金組成の影響を検討し，Au-Ag 合金ナノ粒子の局所電場増強効果を明らかにした．

２．実験

Au-Ag@AgBr は固相光還元法により合成した．$HAuCl_4$ と KBr の水溶液に $AgNO_3$ 水溶液を滴下し，Au をドープした AgBr 微粒子を得た．分離・洗浄後，メタノールに分散し，紫外光（λ_{ex} = 365 nm）を照射して格子欠陥の金と銀のイオンを還元することで，Au-Ag@AgBr を合成した．得られた触媒を 2-ナフトール水溶液（10 μM）に分散し，可視光（Xe, L-42, λ_{ex} >400 nm）を照射した．各時間の 2-ナフトール濃度を，HPLC を用いて定量した．

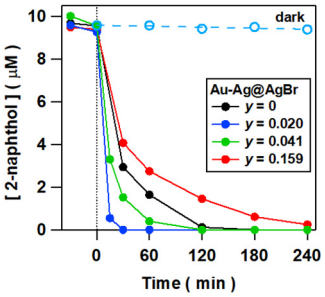


Fig. 1. Time courses for 2-naphthol degradation under Vis-irradiation by Au-Ag@AgBr with varying y.

３．結果および考察

AgBr を選択的に溶解させ，Au-Ag 合金ナノ粒子のコロイド溶液とした後，TEM 観察を行った．合金組成を変えたいずれのサンプルでも，サイズ分布が非常に小さい 3 nm 程度の合金ナノ粒子が生成していることがわかった．**Fig. 1** は，Au-Ag@AgBr 光触媒による 2-ナフトール分解の経時変化を示す．分解速度は，Au の割合 y (mol% = 金モル数 / 全銀モル数) に強く依存している．Ag のみ（y = 0%）でも比較的速い分解が進行するが，y = 0.159%の合金では，むしろ分解速度が低下する．興味深いことに，微量の Au との合金化により大幅に活性が向上している．見かけの量子収率の作用スペクトルは，AgBr の吸収プロファイルと良く一致したことから，AgBr のバンドギャップ励起が反応の駆動力であることが明らかになった．次に，内包されている合金ナノ粒子の LSPR の効果を検討した．波長 640 nm の光を照射して合金ナノ粒子の LSPR を励起させてもほとんど反応は進行しなかった．これに対し，AgBr の励起光(420 nm)と合金 LSPR 励起光(640 nm)を同時に照射した場合の活性は，AgBr のみを励起した場合の活性に比べて 2 倍以上に増大した．**Fig. 2** は，420 nm の光照射に加えて，もう一つの波長の光λ_{ex}(2)を照射した際の活性向上率をλ_{ex}(2)の関数として示す．得られた曲線の形状は，合金ナノ粒子の LSPR 吸収スペクトルの形状と似ている．さらに，組成が異なる合金ナノ粒子の電場増強度の実験的指標として LSPR の Q-factor を見積もったところ，光触媒活性との間に良好な正の相関が得られた．従って，Au-Ag@AgBr プラズモニック光触媒が，局所電場増強型光触媒として働き，その活性が Au-Ag 合金ナノ粒子の電場増強度に強く依存することが明らかである．

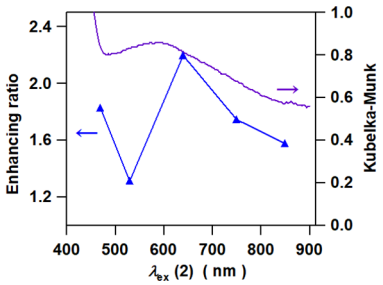


Fig. 2. Plots of enhancing ratio vs λ_{ex}(2) with the 420 nm illumination.

(1) H. Tada, *Nanoscale Adv.* **1**, 4238 (2019).
(2) S. Naya, M. Fujishima, H. Tada, *Catalysts* **9**, 745 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C04

金属ナノキューブの高次モードプラズモンによる電荷分離

○西 弘泰，立間 徹（東大生研）

Charge Separation Based on Higher Order Plasmon Modes of Metal Nanocubes

Hiroyasu Nishi and Tetsu Tatsuma (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

１．目的

局在表面プラズモン共鳴（LSPR）を示す金属ナノ粒子と酸化チタンなどの界面で起こるプラズモン誘起電荷分離（PICS）は、当研究室で見出されて以降、様々な光触媒や光電気化学素子などに応用されている [1]。PICS は金属ナノ粒子の LSPR に基づく光吸収によって駆動されるため、外部量子収率（EQE）スペクトルはナノ粒子の吸収スペクトルと似た形状を示す場合が多い。また、内部量子収率（IQE）は、熱電子注入モデルに基づく考察では小さい粒子の方が高く [2]、波長が短くなるほど高くなるとしばしば推定される [3]。一方で、局在電場の強いほど熱電子－正孔対が生じやすいとされ [4]、当研究室でも、金ナノ粒子間のプラズモンカップリングにより電場が強くなる波長で IQE が高くなることを報告している [5]。本研究では、金属ナノキューブを用いた PICS の EQE および IQE が、特異な波長依存性を示すことを見出し、その原因について検討した。

２．実験

液相合成した銀および金ナノキューブを、スプレーパイロリシス法で作製した酸化チタン電極上に担持し、熱メタノールで洗浄した。作製した電極の吸収スペクトルを測定し、エタノールを電子ドナーとした電解液中での短絡光酸化電流応答を測定した。

３．結果および考察

サイズ約 60 nm の銀ナノキューブおよび約 100 nm の金ナノキューブを担持した酸化チタン電極の吸収スペクトルを図 1 に示す。吸収ピークは、銀ナノキューブでは 450 nm と 560 nm 付近、金ナノキューブでは 580 nm と 680 nm 付近に観測され、それぞれ電子がキューブの上部および酸化チタンとの界面で振動する Distal モード、Proximal モードに帰属された。電極の裏側から光を照射して短絡光酸化電流の EQE を測定し、EQE と光吸収から IQE スペクトルを算出したところ（図 1）、EQE のスペクトル形状は吸収スペクトルと似ておらず、IQE のピークは各 LSPR モードに対応する吸収ピークの間に現れることがわかった。Distal モードと Proximal モードの分離は、四重極子モードと双極子モードの Fano 共鳴によって説明されるため [6]、それが PICS の IQE 向上に寄与した可能性がある。また、図 1b に示した金ナノキューブや、さらにサイズの大きい銀ナノキューブでは、Distal モードよりも短波長側に IQE のピークが現れた。これらの結果から、高次の LSPR モードまたは高次モードの関与する相互作用が IQE の向上に寄与した可能性が考えられる。一方で、電場強度の空間分布が波長によって異なることも見出した。これが IQE スペクトルに与える影響についても検討している。

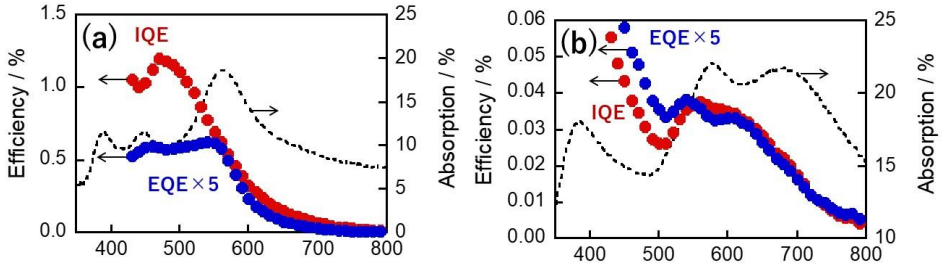


Figure 1. (a)銀ナノキューブおよび(b)金ナノキューブを担持した酸化チタン電極の吸収、EQE、IQE スペクトル

(1) T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, *Chem. Sci.* **8**, 3325 (2017).
(2) P. Reineck, D. Brick, P. Mulvaney, U. Bach, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4137 (2016).
(3) H. Nishi and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **122**, 2330 (2018).
(4) A. O. Govorov, H. Zhang, and Y. K. Gun'ko, *J. Phys. Chem. C* **117**, 16616 (2013).
(5) T. Ishida and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **122**, 26153 (2018).
(6) S. Zhang, K. Bao, N. J. Halas, H. Xu, and P. Nordlander, *Nano Lett.* **11**, 1657 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

交流セッション

2021年3月22日(月) 10:15 〜 10:30 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

©公益社団法人 電気化学会

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション2（一般講演/学生講演）

座長:納谷 真一(近畿大学)

2021年3月22日(月) 10:45 ～ 11:45 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[1C06(一般講演)] 高効率な光エネルギー利用を目指した疎水性金属ナノ粒子単層膜の開発

○髙橋 幸奈[1]、石田 拓也[1]、弥永 洋平[1]、山田 淳[1] （1. 九州大学）

10:45 ～ 11:00

[1C07(学生講演)] Agナノ粒子を用いるプラズモン TLCの作製と量子ドットのサイズ分離への応用

○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）

11:00 ～ 11:15

[1C08(学生講演)] プラズモン誘起電荷分離により作製したキラルなスパイラルナノ構造体のサイズ依存性

○中根 佑真[1]、石田 拓也[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学生産技術研究所）

11:15 ～ 11:30

[1C09(学生講演)] プラズモニック水酸化・還元系における同位体効果の検証

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

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

1C06

高効率な光エネルギー利用を目指した疎水性金属ナノ粒子単層膜の開発

○髙橋幸奈[1,2]，石田拓也[1,3]，弥永洋平[1]，山田 淳[1,4]（九大[1]，JST さきがけ[2]，現所属：東大[3]，現所属：ISIT[4]）

Development of Monolayer Films of Hydrophobized Metal Nanoparticles for Highly Effective Photoenergy Utilization

Yukina Takahashi,[1,2] Takuya Ishida,[1,3] Yohei Yanaga,[1] and Sunao Yamada[1,4]
(Kyushu Univ.,[1] JST-PRESTO,[2] present address: the Univ. of Tokyo,[3] present address: ISIT[4])

１．目的

金属はナノサイズ化すると，局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示す．可視～近赤外域での光アンテナ効果によって，表面近傍の色素の発光や光電流が増強できるなど，光エネルギーを効果的に利用する技術への応用が期待される．LSPR の効果は，単独の粒子よりも，非常に近接（数ナノメートル）した粒子間に生じるカップリングモードの方が格段に大きく，規則構造を持つ二次元アレイを形成することでさらに大きくなることが知られている[1]．高効率な光エネルギー利用の実現のために，大面積に渡って組織構造を制御した二次元アレイを簡便に作製する手法の確立が求められている．

球状金ナノ粒子(AuNP)の場合，増強効果は，孤立分散状態では粒径 50 nm 程度で極大値を示すが[2]，二粒子間に生じるカップリングモードでは，さらに大きな粒径の場合に，より大きな光電流増強効果が得られると報告されている[3]．有機色素との複合を考慮すると，粒径が大きくかつ疎水性の AuNP を，簡便かつ大量に合成する手法の確立が望まれる．

そこで本研究では，従来困難であった粒径 50 nm 程度以上の疎水性金ナノ粒子の大量合成法を確立し，Langmuir-Blodgett (LB)法で成膜した単層粒子膜を用いて，単層膜を構成する粒径がプラズモン特性に及ぼす影響を明らかにすることを試みた．

２．実験

疎水性 AuNP は，まず従来法であるクエン酸還元法によって，クエン酸保護 AuNP 水分散コロイドを各粒径(15 – 100 nm)で合成し，新規手法[4,5]によって，保護剤をオクタデカンチオールに変換することで得た．LB 法で疎水性金属ナノ粒子単層膜を得た[5,6]．

３．結果および考察

保護剤置換反応の溶媒としてエタノールを用いた場合は粒径 50 nm 程度，イソプロパノールを用いた場合は粒径 100 nm 程度まで，疎水性 AuNP の大量合成が可能であることが分かった．また，LB 法で得られた膜は大面積に渡って均一であり，粒径によって二次元アレイのプラズモンピーク波長が制御できることも明らかにした(Fig. 1)．SERS 測定から，粒径 50 nm の疎水性 AuNP からなる単層粒子膜の方が粒径 15 nm よりも増強度が大きいことが明らかになり，高効率な光エネルギー利用に重要な知見が得られた．

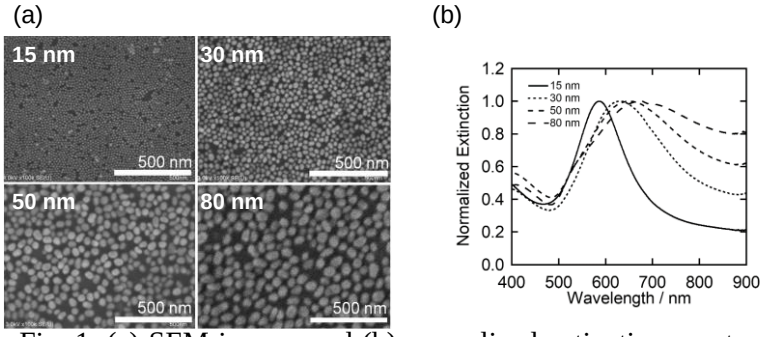


Fig. 1. (a) SEM images and (b) normalized extinction spectra of the LB films.

(1) M. Toma, K. Toma, K. Michioka, Y. Ikezoe, D. Obara, K. Okamoto, and K. Tamada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7459 (2011).
(2) C. Deeb, X. Zhou, J. Plain, G. P. Wiederrecht, and R. Bachelot, *J. Phys. Chem. C* **117**, 10669 (2013).
(3) T. Kawawaki, Y. Takahashi, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **117**, 5901 (2013).
(4) T. Ishida, Y. Tachikiri, Y. Takahashi, J. Kurawaki, and S. Yamada, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **40**, 253 (2015).
(5) T. Ishida, Y. Yanaga, S. Yamada, and Y. Takahashi, *Appl. Surf. Sci.* **546**, 148932 (2021).
(6) T. Ishida, Y. Tachikiri, T. Sako, Y. Takahashi, and S. Yamada, *Appl. Surf. Sci.* **404**, 350 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C07

Ag ナノ粒子を用いるプラズモン TLC の作製と量子ドットのサイズ分離への応用

○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]）

Fabrication of plasmonic TLC with Ag nanoparticles and the application to size separation of 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

量子ドットは、量子サイズ効果に基づくサイズ制御や組成制御によって物理化学特性を制御することができ、高い吸光係数をもつことから発光材料や新規光デバイスへの応用を目指して盛んに研究されている。当研究室では、Cd フリー量子ドットとして注目される ZnS-$AgInS_2$ (ZAIS) 固溶体量子ドットの合成に成功し、Zn 固溶比に応じて光学特性が制御できることを報告した [1-3]。一方、液相合成された多元量子ドットは、粒子ごとにサイズと組成にばらつきがあるため、より高精度に光機能を制御するためにはこれらをより単分散なものにする必要がある。当研究室では、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) とを組み合わせることで、光照射によって ZAIS 量子ドットがサイズ選択的に捕捉されることを見出した (プラズモン TLC) [5]。そこで本研究では、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) ピーク強度のより大きい Ag ナノ粒子を用いてプラズモン TLC を作製し、より低い強度の光照射による量子ドットのサイズ分離を試みた。

２．実験

クエン酸法で合成した球状 Ag ナノ粒子（粒径 ： 10 nm）を、逆相シリカゲル TLC プレートの一部分に幅が約 7 mm の帯となるよう担持した（Ag-TLC）。この際、Ag ナノ粒子の担持位置は、量子ドットの展開後に R_f 値が 0.20～0.375 となる位置とした。様々な形状およびサイズをもつドデカンチオール（DDT）修飾 ZAIS 量子ドットおよび AgInGaS (AIGS) 量子ドットを、既報の手法で液相合成した [1-3]。クロロホルムを移動相とし、波長 460 nm あるいは 610 nm 単色光を種々の光強度で照射しながら、量子ドットを Ag-TLC プレートに展開させた。

３．結果および考察

Ag-TLC プレートの拡散反射スペクトルは、Ag ナノ粒子由来のブロードな LSPR ピークを 400～600 nm に示した。平均粒形 3～20 nm の量子ドットを Ag-TLC プレートにスポットし、クロロホルムで展開した。光照射を行わない場合には、いずれのサイズの量子ドットも TLC 上の Ag 担持領域に留まらず、展開位置（R_f 値）は 0.6～0.8 となった。一方、460 nm 単色光（光強度 : 0.36 W cm^{-2}）を Ag 担持領域に照射すると、量子ドットの R_f 値はサイズに依存して変化した。約 8 nm 以上の量子ドットは、光照射によって Ag 担持領域に捕捉されたが、6.5 nm 以下の量子ドットは、Ag 担持領域に捕捉されずに光未照射の場合とほぼ同じ R_f 値まで移動した(Fig. 1)。しかし照射単色光波長を 610 nm として光強度 0.36 W cm^{-2} で光照射を行っても、いずれのサイズの量子ドットも光捕捉されなかった。

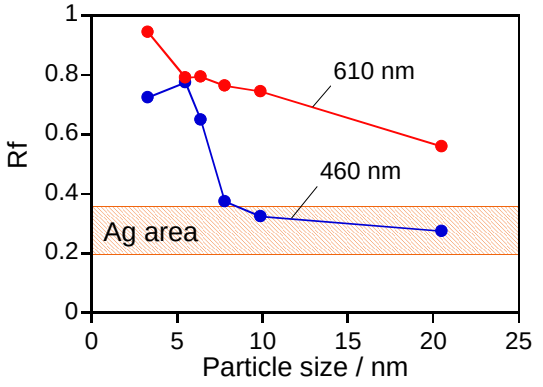


Fig.1 Dependence of the R_f value of ZAIS quantum dots under 460 nm-light irradiation on their particle size.

以上のことから、Ag ナノ粒子の LSPR 光励起によって誘発される Ag ナノ粒子ー量子ドット間の引力が、量子ドットの移動速度を低下させ、その度合いは量子ドットのサイズと照射光波長によって変化することがわかった。

(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.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C08

プラズモン誘起電荷分離により作製したキラルなスパイラルナノ構造体のサイズ依存性

○中根佑真，石田拓也，立間徹（東大生研）

Size Dependence of Chiral Spiral Nanostructures Fabricated by Plasmon-Induced Charge Separation

Yuma Nakane, Takuya Ishida, and Tetsu Tatsuma (IIS, Univ. of Tokyo)

1．目的

キラルなプラズモニックナノ構造体は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による光吸収が強いことに加え、そのサイズと波長とが分子の場合よりも近いことから、キラルな光学応答も大きくなることが期待されている。当研究室では、円偏光(CPL)をキラル源としたキラルプラズモニックナノ構造体の簡便な作製法を開発してきた [1,2]。アキラルだが異方性を持つ金ナノ粒子を酸化チタン(TiO_2)上に担持して CPL を照射すると、LSPR を介してキラルな電場分布が生じ、その電場によって粒子内に電子－正孔対が生成する。励起された電子が TiO_2 へ移動し、プラズモン誘起電荷分離(PICS)[3] が起こる(Figure 1)。対である正孔は生成した場所付近で酸化反応を起こし、Pb^{2+}存在下ではキラルな分布で PbO_2 の酸化析出が生じる [1,2]。本研究では、粒子として金ナノキューブ(AuNC)を用い [4]、そのサイズと光学特性との関係や、ナノ構造体の形成過程などについて調べた。

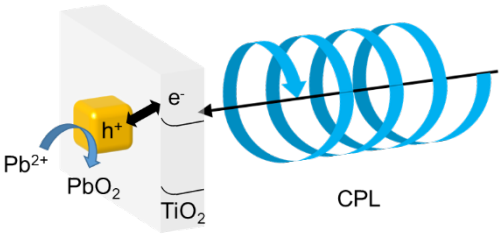


Figure 1. PICS at a AuNC under CPL.

2．実験

酸化インジウムースズ(ITO)コートガラス電極上に TiO_2 を製膜し、サイズ約 90 nm の AuNC (AuNC90)を担持した。作製した電極に、$Pb(NO_3)_2$ 溶液中で CPL (> 520 nm)を一定時間照射し PbO_2 を析出させた。

3．結果および考察

当研究室では、サイズ約 66 nm の AuNC (AuNC66)に CPL を照射することで、PbO_2 がらせん状に析出して、得られた AuNC-PbO_2 構造体がキラリティを示し、そのキラリティが照射偏光の左右によって反転することを見出した [4]。本研究では、より大きなサイズの AuNC90 を用い、同様に PbO_2 を 60 h 析出させた。得られた試料は AuNC66 と比べて光吸収も円二色性(CD)も強かった。NC 底部での共鳴(Proximal mode)に対応する CD メインピークは AuNC66 の電極と比較して長波長シフトした。一方で、AuNC66 では観測されなかった NC 上部での共鳴(Distal mode)に起因するピークも 600 nm 付近に観測された(Figure 2a)。キラル光学応答強度の指標である *g*-factor は AuNC66 の場合と同等の 0.01–0.02 であり、Bottom-up 法で作製したものとしては十分高い値であった。また、作製時の CPL 照射時間を変え、構造を SEM 観察すると、照射時間が長いほど AuNC の上側まで覆っている構造が多く観測され(Figure 2b)、PbO_2 が NC 底部付近から析出し始めることが示唆された。以上から、AuNC を大きくすることで、異なる部位での LSPR を単色光などにより個別に励起できるようになり、構造と光学特性の相関の解明や、より多彩な構造制御が可能になると期待される。

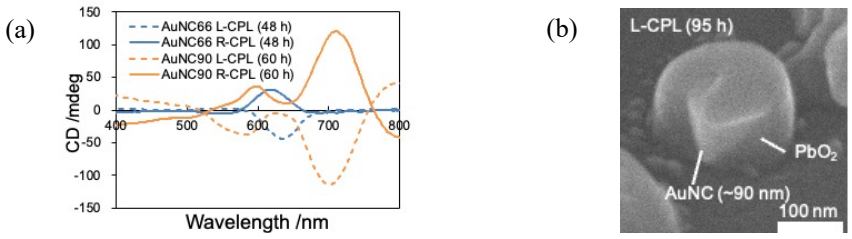


Figure 2. (a) CD spectra of the chiral AuNC–PbO_2 nanocomposites fabricated by R- or L-CPL irradiation. (b) SEM image of a chiral AuNC–PbO_2 on TiO_2.

(1) K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **18**, 3209 (2018). (2) K. Morisawa, T. Ishida, and T. Tatsuma, *ACS Nano* **14**, 3603 (2020). (3) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2015). (4) 下村，石田，立間，日化年会 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C09

プラズモニック水酸化・還元系における同位体効果の検証

○佐藤大樹[1]、王 禹淳[1]、南本大穂[2]、村越 敬[2]（北大院総化[1]，北大院理[2]）

Isotope Effects on Plasmonic Water Oxidation/Reduction Reaction System

Daiki Sato,[1] Yuchun Wang,[1] Hiro Minamimoto,[2] Kei Murakoshi,[2] (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University.[1] Faculty of science, Hokkaido University.[2])

１．目的

金属ナノ構造とワイドバンドギャップ半導体を組み合わせたプラズモニック光電変換系が光エネルギーの化学反応利用という観点から注目を集めており、これまでに多くの研究がなされてきた。特に水を電子源とした場合に、プラズモニックアノード、カソード電極系を用いた酸素・水素発生系が提案されており、それぞれにおいて特異的なpH依存性や系の低過電圧化等の報告がなされている[1, 2]。本研究では、プラズモニック金属ナノ構造をn型、p型半導体にそれぞれ導入したプラズモニックアノード・カソード電極を作製し、可視光照射により進行する酸素及び水素発生反応系において、同位体分子を用いることでその特徴的な界面分子挙動を観測した。光電気化学測定結果から得られた同位体効果の知見を基に、プラズモニック水酸化・還元系が示す特異的な反応過程を明らかにし、本系の優位性を示した。

２．実験

n 型半導体である TiO_2、または p 型半導体である GaP 単結晶表面にプラズモン活性な金属ナノ構造を作製した。それらの基板を作用極、Pt 板を対極、 Ag/AgCl を参照極とした三極式セルを用いて、0.5 M Na_2SO_4 aq. 中において電極電位制御下で光電流測定を行った。本実験では電解質水溶液として任意の量の D_2O または $H_2{}^{18}O$ を含む溶液を使用し、Xe ランプ光源を用いて可視光(λ > 640 nm)または単色光源である LED を用いて光電気化学測定を行った。

３．結果および考察

Fig. は、p 型 GaP の表面にテンプレート法により金属ナノ構造を担持した電極 (GaP/Au NSL)を用いて水素発生(HER)に起因する光電応答を種々の D_2O 含有量において取得した結果を示している。通常の電極反応における HER に見られる同位体効果では、重水の含有量の増加に伴い電流値は小さくなる。しかしながらプラズモニック光電変換系においては、重水の混合量の増加に伴い光電流値が大きくなるという逆同位体効果が観測された。この応答を速度論的手法により解析したところ、プラズモン場において、重水素原子の表面吸着過程が通常の電極系と比較して促進されていることが示唆された。また単一波長の LED 光源を用いた波長依存性調査により金属構造の光学特性と光電応答の相関を明らかにし、プラズモニック光電変換系において光と物質の相互作用により発現する特異的な分子プロセスに関する知見を明らかにした。また、n 型 TiO_2 を用いて作製したプラズモニックアノード電極による可視光誘起酸素発生反応系において、重水や重酸素水を用いた同位体効果を調査した。その結果、各 pH 条件に依存した反応律速段階や、プラズモン場において現れる特徴的な分子プロセスに関する情報が明らかになった。以上より、水素・酸素発生系での検証により、プラズモン誘起プロトン共役電子移動反応における表面分子プロセスに関する詳細な知見を得ることができ、それに基づく反応設計の指針が明らかになった。

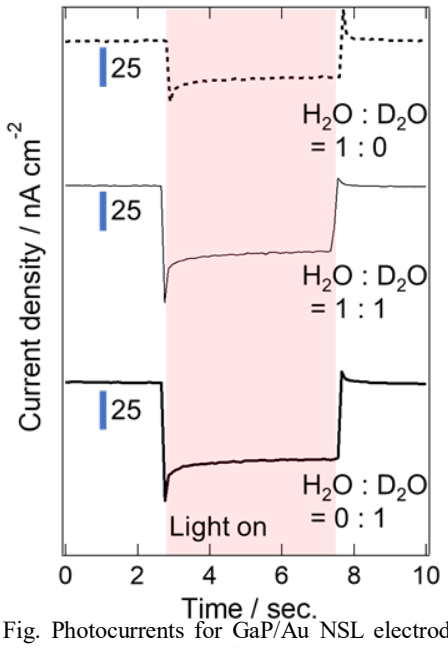


Fig. Photocurrents for GaP/Au NSL electrode obtained under visible light illumination (1000 nm > λ > 640 nm). The electrolyte solutions were 0.5 M Na_2SO_4aq. The electrochemical potential of the electrode was −0.3 V vs. Ag/AgCl. Containing D_2O with each content.

(1) K. Suzuki, *et al., ACS Energy Lett.,* **5 (4)**, 1252, (2020).
(2) D. Sato, *et al., Chem. Lett.* **49,** 806, (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション3（受賞講演）

座長:上松 太郎(大阪大学)

2021年3月22日(月) 11:45 〜 12:15 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[1C10(受賞講演)] ナノ界面構造制御による電気化学反応の高機能化

○南本 大穂[1]（1. 北海道大学）

11:45 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1C10

ナノ界面構造制御による電気化学反応の高機能化

〇南本大穂（北大院理）
Precise Control of Nanoscale Interface for Efficient Electrochemical Reactions
Hiro Minamimoto (Hokkaido Univ.)

１．目的

局所ナノ界面においては、電場の集中や空間異方性により通常の均一系では見られない特異な電荷移動プロセスや分子応答が発現するため、そのナノ空間構造を自在に制御することによって電位や光等の外部摂動を高効率な物質応答へと変換する新しい電気化学デバイスの創出が期待される。これまでに、電気化学分光手法といった分析手法を用いて、「局所反応制御による構造体形成手法の確立」、[1]「新規 in-situ 電気化学分光測定による局所電極プロセスにおける新現象の発見」[2]、「電気化学界面における局所光電場による物質の励起状態自在制御」[3]、「ナノ構造電極における新たな光電気化学機能の開拓」[4]、「ナノ構造電極による界面電気化学反応の変革」[5] といった興味深い現象を確認してきた。以上の成果により、異相界面の幾何構造や外部摂動を精密に設計・制御することで、局所界面における新規物性開拓と高効率反応系創出に向けた指針を得た。

２．実験

構造を精密に制御した金属ナノ電極を半導体電極や金属電極表面に作製し、種々の電気化学測定を行った。

３．結果および考察

室温イオン液体を用いた真空界面にける三次元構造体形成技術の確立を通じて、局所場における電荷移動プロセスや界面分子挙動の実態把握が、局所界面における高効率反応制御へと繋がるという指針を得た。その知見を基に、局所界面反応の超高感度観測を可能とする電気化学分光測定手法を確立し、例えばプラズモニック金属ナノ構造とワイドバンドギャップ半導体の組み合わせであるプラズモニック光電変換系において、プラズモンが誘起する反応の空間局在性を明らかにし、電気化学電位情報を含む電荷移動プロセスの新現象を見出した(Fig. a)。また、系に単原子層材料であるグラフェンを導入し、プラズモニック構造電極表面の電子状態に関する情報を初めて明らかとした(Fig. b)。また電気化学手法を用いた金属ナノ構造制御手法を提案し、光摂動を高効率に電極反応系に転写する技術を提案し、物質の光励起状態の自在変調手法を開発した。一方で、金属ナノ界面の構造制御のみならず、溶液 pH といったバルク物性が局所反応に与える影響についても明らかにし、例えばプラズモニックカソード電極系では、通常の金属電極には見られない中性条件における飛躍的な水素発生能向上を確認した(Fig. c)。最近では、ナノ構造電極を用いた同位体水素発生反応の選択性変調を通じて、微笑場におけるエネルギー集中と、それによる反応制御という新たな概念の提案に成功した。以上全ての取り組みから、ナノ局所空間において、その界面構造の制御を通じた新たな電気化学機能開拓と、電極化学反応性の精密制御を達成した。

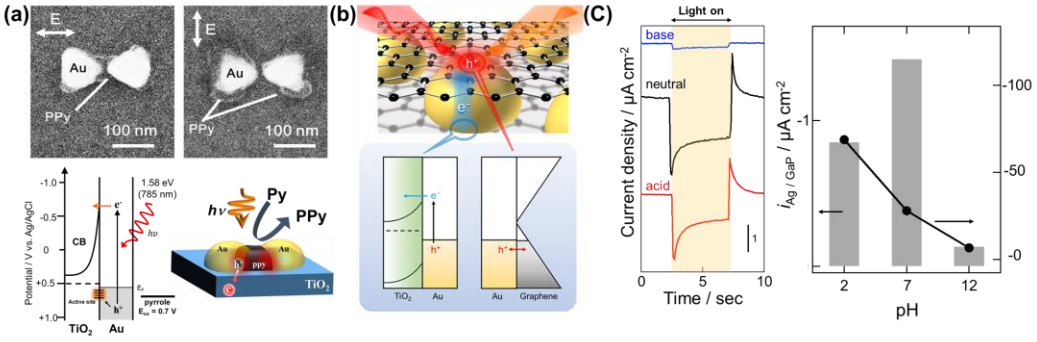


Fig. (a) Schematics of spatial distribution of the reaction active sites and energy diagram for plasmonic photoconversion system. (b) Graphene-based Raman measurements for the determination of the absolute electrochemical potential of the metal nanostructured surface. (c) Unique pH dependence of visible light-induced hydrogen evolution reaction on plasmonic cathode electrode.

H. Minamimoto *et al*., (1) *Sci. Rep.*, **4**, 3722 (2014); (2) *J. Phys. Chem. C*, **120(29)**, 16051 (2016); (3) *Nanoscale,* **12**, 11593 (2020); (4) *Chem. Lett.,*, **49**, 806 (2020); (5) *Electrochimica Acta*, **304**, 87 (2019).

謝辞：以上の成果は、北海道大学大学院理学研究院化学部門物理化学研究室、並びに大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻桑畑研究室の皆様をはじめとした多くの共同研究者の方の協力を得て行いました。ここに深く感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション4（学生講演）

座長:村越 敬(北海道大学)

2021年3月22日(月) 13:15 ～ 14:15 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[1C11(学生講演)] **ヘテロエピタキシャル接合を有する金ナノ粒子-チタン酸ストロンチウムナノキューブからなるプラズモニック光触媒による水からの酸素発生反応**

○黒川 宏太[1]、藤島 武蔵[1]、納谷 真一[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）

13:15 ～ 13:30

[1C12(学生講演)] 湿式合成法による $Au/TiO_2/CaCO_3$光還元触媒の作製と光還元性能の評価

○加藤 健太[1]、丸尾 容子[1] （1. 東北工業大学）

13:30 ～ 13:45

[1C13(学生講演)] **2つの異なる側面を有するアナターゼ型酸化チタンナノワイヤーの合成と光触媒活性**

○本川 雄一朗[1]、納谷 真一[1]、藤島 武蔵[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）

13:45 ～ 14:00

[1C14(学生講演)] 光音響分光法を用いた酸化チタン粒子中の欠陥準位の検出と電子蓄積過程の観察

○篠田 樹[1]、村上 直也[1] （1. 九州工業大学）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1C11

ヘテロエピタキシャル接合を有する金ナノ粒子–チタン酸ストロンチウムナノキューブからなるプラズモニック光触媒による水からの酸素発生反応

○黒川宏太・藤島武蔵・納谷真一・多田弘明（近畿大学）

Oxygen evolution reaction by a plasmonic photocatalyst consisting of faceted gold nanoparticles and strontium titanate nanocube with heteroepitaxial junction

Kota Kurokawa, Musashi Fujishima, Shin-ichi Naya and Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

1．目的

再生可能エネルギーとしての太陽光有効利用の観点から，金ナノ粒子と半導体からなるプラズモニック光触媒に大きな注目が集まっている．しかし，金ナノ粒子内で生じたホットキャリアは素早く再結合を起こすため，半導体への電子移動効率，さらには反応の量子収率も低いレベルに留まっている．最近，大きな格子不整合度のためにバルク状態では不可能なヘテロエピタキシャル(HEPI)接合が，多くのナノハイブリッド系において形成され得ることが明らかになりつつあり[1]，その一例として，我々は HEPI 接合を有するハーフカット Au(コア)-CdS(シェル)プラズモニック光触媒が水の完全分解に対して高い可視光活性を示すことを報告した[2]．この光触媒では，担体である CdS との HEPI 接合により，金ナノ粒子にファセットが誘起され，応答波長領域が拡大するとともに，スムーズな電子移動が達成される[3]．このように，プラズモニック光触媒では界面状態が非常に重要な活性支配因子であるが，原子レベルでの接合状態に注目した研究はほとんど無い．本研究では，$SrTiO_3$ ナノキューブ(NC)に金ナノ粒子を HEPI 接合させたヘテロナノ構造体を調製し，その接合界面状態の解析，光学特性，および水からの酸素発生反応の光触媒活性に対する接合効果を検討した．

2．実験

水熱法により合成した $SrTiO_3$ NC に，尿素を用いた析出沈殿法により Au ナノ粒子を担持した(Au#$SrTiO_3$ NC)．また比較対象として市販の不定形 $SrTiO_3$ ナノ粒子に Au ナノ粒子を担持した(Au/$SrTiO_3$ NP)．得られた微粒子を硝酸銀水溶液に分散後，可視光照射下($\lambda > 400$ nm)における酸素生成反応に対する活性評価を行った．

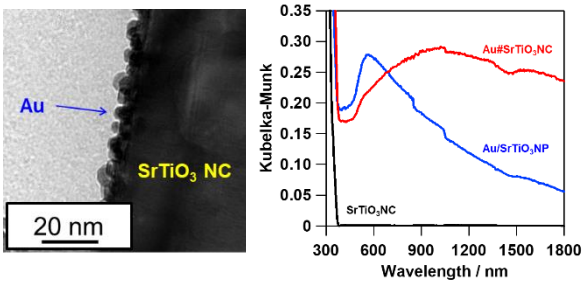


Fig. 1. (a) HR-TEM image of Au#$SrTiO_3$ NC (#: HEPI junction). (b) UV-Vis-NIR absorption spectra of Au#$SrTiO_3$ NC, Au/$SrTiO_3$, and $SrTiO_3$ NC.

3．結果および考察

Au#$SrTiO_3$ NC の HR-TEM 像(**Fig. 1a**)は，金ナノ粒子にファセットが形成されていることを示している．さらに，界面の解析を行った結果，$SrTiO_3$NC と金ナノ粒子は(100)面同士で HEPI 接合していることが明らかとなった．**Fig. 1b** は紫外可視近赤外吸収スペクトルを示す．Au/$SrTiO_3$ NP は比較的シャープな局在表面プラズモン共鳴を示すのに対し，Au#$SrTiO_3$NC では異常な長波長シフトとブロード化が認められる．FDTD 法を用いた理論計算から，この特異な吸収スペクトルは金ファセット粒子のエッジ，コーナー由来の電場増強に起因することが明らかになった．さらに，可視光照射下における水の酸化反応に対して，Au#$SrTiO_3$ NC 系は，Au/$SrTiO_3$ NP 系と比べ著しく高い光触媒活性を示し，その応答波長域は近赤外域にまで達することが明らかになった。

(1) H. Tada, S. Naya, M. Fujishima, *J. Phys. Chem. C.* 124, 25657 (**2020**).
(2) S. Naya, T. Kume, R. Akashi, M. Fujishima, H. Tada, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 1251 (**2018**).
(3) M. Fujishima, T. Ikeda, R. Akashi, H. Tada, *ACS Omega*. **3**, 6104 (**2018**).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C12

湿式合成法による AuNP/TiO_2/$CaCO_3$ 光還元触媒の作製と光還元性能の評価

○加藤健太、丸尾容子（東北工大）

Preparation of AuNP/TiO_2/$CaCO_3$ by wet synthesis method and evaluation of photoreduction performance

Kenta Kato and Yasuko Yamada Maruo (Tohoku Inst. Tech.)

１．目的

光還元触媒の一種である酸化チタン(Ⅳ)(TiO_2)は二酸化炭素(CO_2)からメタン(CH_4)及び一酸化炭素(CO)への光還元を起こすことが報告されている。しかし、TiO_2 の励起は 380 nm 以下の紫外域で起こるため、太陽光での還元効率は低い。本研究室では金(Au)を TiO_2 に担持させた AuNP/TiO_2 を作製し光還元性能評価を行い、効率の向上を確認したが、一般的には依然光還元性能は低い。本研究では TiO_2 に CO_2 供給源として炭酸カルシウム($CaCO_3$)を混合させた AuNP/TiO_2/$CaCO_3$ を合成し、XRD, SEM 及び TEM による構造の確認を行い、光還元性能の評価を行うことで $CaCO_3$ 混合の影響を検討した。

２．実験

pH9 に調整した 4.9×10^{-3} mol/dm^3 のテトラクロロ金(Ⅲ)酸四水和物($HAuCl_4\cdot4H_2O$)水溶液に前処理として 200 ℃で 4 時間焼成した TiO_2(Anatase)1.95 g と $CaCO_3$ を 0.4 g, 0.8 g 又は 4.0 g を各々加えて 4 時間攪拌した。得られた粉体を乾燥後、400 ℃で 4 時間焼成して触媒試料を作製した。触媒試料は XRD, SEM 及び TEM にて分析を行った。SEM, TEM 分析では Au 粒子数、粒子径計測を行い、両結果から Au 表面積を計算した。光還元性能評価は以下の手順で行った。触媒試料 0.193 g をイオン交換水に分散させ、石英ろ紙(20 mm×20 mm)に堆積させた。24 時間乾燥後 200 ℃で 2 時間焼成して照射試料を作製した。照射試料を入れた FT-IR 測定用ガスセル内部を CO_2(50%R.H.)で置換した。キセノンランプ(8851 μW/cm^2)を光源に用いてガスセルを 1 時間照射し、ガスセル内成分の FT-IR 分析を行った。この操作を 5 回行った。

３．結果および考察

XRD パターンより全ての試料から TiO_2(Anatase)の回折線が得られ、AuNP/TiO_2 及び AuNP/TiO_2/$CaCO_3$(0.4 g, 4.0 g)から 2θ =44.5° に Au(200)の回折線が得られた。

Fig.1 に合成した試料の TEM 像を、Table1 に各試料の金ナノ粒子径、粒子数及び計算された表面積の結果を示した。$CaCO_3$ 担持量 0 g では 4 個, 0.4 g では 8 個, 0.8 g, 4.0 g では 10 個の Au 粒子を抽出して粒子サイズを計測した結果、$CaCO_3$ の混合によって Au 粒子径が小さくなり、0.8 g のとき最小(5±1 nm)となった。Au 粒子径は $CaCO_3$ 混合による pH 変化の影響を受けると考えられた。また、Au 粒子数が多くなることが確認され、$CaCO_3$ 含有量 0.8 g のとき最大となり、Au 表面積は 0.4 g のとき最大となった。

光還元性能については FT-IR 分析より CH_4 及び CO の生成が全ての試料で確認された。CH_4 及び CO 生成量は石英ろ紙上に堆積している試料の重さで規格化した。$CaCO_3$ 含有量 0 g, 0.4 g, 0.8 g, 4.0 g に対して 5 時間照射後 CH_4 生成量はそれぞれ、2.8 μmol/g, 4.6 μmol/g, 5.9 μmol/g, 8.6 μmol/g となり、CO 生成量は 1.4 μmol/g, 2.0 μmol/g, 1.6 μmol/g, 8.0 μmol/g となった。$CaCO_3$ 含有量増加による CH_4 生成効率向上が考えられた。

(1) M.Haruta, Cattech. **6**(3), 102-115(2002)
(2)VAN-HUY NGUYEN, et al. J.Chemsci, **18**(22), 859-867(2013)

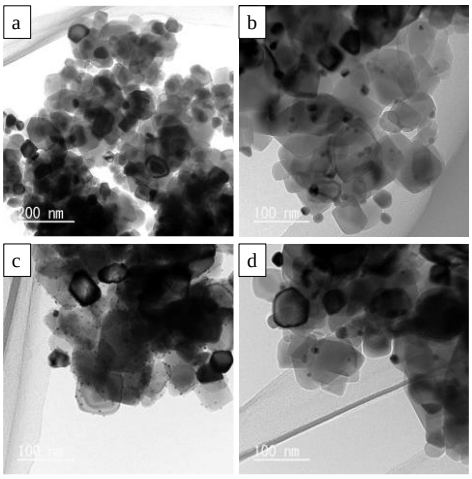


Fig.1 FE-TEM images
(a)AuNP/TiO_2 (b)AuNP/TiO_2/$CaCO_3$(0.4 g)
(c)AuNP/TiO_2/$CaCO_3$(0.8 g) (d)AuNP/TiO_2/$CaCO_3$(4.0 g)

Table1 Characteristics of prepared catalysis

$CaCO_3$ content(g)	Au particle size (nm)	Au particle number	Au surface area (nm^2)
0	19±2	11	5.00×10^4
0.4	14±2	172	42.4×10^4
0.8	5±1	325	10.4×10^4
4.0	11±1	132	20.1×10^4

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C13

2 つの異なる側面を有するアナターゼ型酸化チタンナノワイヤーの合成と光触媒活性

○本川雄一朗，納谷真一，藤島武蔵，多田弘明（近畿大）

Synthesis and Photocatalytic Activity of Anatase Titanium Oxide Nanowire with (001) and (010) Facets Exposed as the Side Planes

Yuichiro Motokawa, Shin-ichi Naya, Musashi Fujishima and Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

１．目的

近年，太陽光をエネルギー源とするソーラー物質変換プロセスの開発が強く求められており，半導体光触媒はその鍵材料である．半導体光触媒では，ナノメートルサイズの微粒子が光を吸収することで電子－正孔対が生成され，酸化反応と還元反応が同時に進行する．このため，電子－正孔対の再結合と逆反応の進行が活性低下の大きな要因となる．これを解決するには，酸化と還元の反応場を空間的に分離させることが重要であり，助触媒の担持や異種半導体との複合化が有効である [1]．一方，横野らは，TiO_2 表面に露出する異なる結晶面上で酸化もしくは還元反応が優先的に進行することを示した [2]．以後，酸化及び還元反応が優先的に進行する結晶面をそれぞれ酸化面・還元面と表記する．この研究は，結晶面を制御することで電荷分離の促進が可能となることを示唆しており，その後，異なる結晶面を持つナノプレートやナノロッドなどの形状異方性半導体光触媒の研究が活発に行われている．それらの多くは媒晶剤を用いて合成されており [3]，媒晶剤が吸着することで成長が抑制された結晶面が優先的に表面に露出される．その結果，得られたナノ結晶表面は，酸化面もしくは還元面のどちらかに偏ることとなる．これは酸化と還元が対で進行する半導体光触媒において好ましくない．従って，酸化・還元面がバランスして露出した TiO_2 ナノ結晶を合成できれば高い光触媒活性の発現が期待される．Kalyani らは，チタン酸ナトリウムから媒晶剤を用いずに特定の結晶面が露出されたアナターゼ型酸化チタンナノワイヤー(A-TiO_2 NW)を合成できることを報告したが [4]，その光触媒活性については検討されていない．本研究では，TiO_2 ナノ結晶の光触媒活性に対する酸化面と還元面のバランスが与える影響を明らかにすることを目的として，A-TiO_2 NW を合成し，露出された結晶面を特定するとともに，その光触媒活性について検討した．

２．実験

既報に従い [4]，10 M の NaOH 水溶液にアナターゼ型 TiO_2（ST-01）を加え，473 K で水熱反応をした．得られた試料をイオン交換反応及び焼成処理を行うことにより A-TiO_2 NW を合成した．A-TiO_2 NW を 0.1 M の硝酸鉛水溶液に分散させ，紫外光を照射し酸化鉛粒子の酸化析出反応を行い，A-TiO_2 NW の酸化面を特定した．さらに，得られた A-TiO_2 NW の光触媒活性を各種光触媒反応で評価した．

３．結果および考察

得られたサンプルの SEM 像(**Fig. 1A**)と TEM 像 (**Fig. 1B**)を示す．原料の ST-01 は粒子径 10 nm 以下の不定形粒子であるが，水熱反応－イオン交換－熱処理により，すべてがナノワイヤー形状に変化している．XRD パターンから，最終生成物はアナターゼ型 TiO_2 であることが確認された．さらに **Fig. 1C** の HR-TEM 像の解析から，**Fig. 1D** に示すように，A-TiO_2 NW が[100]方向に成長していること，また，その側面に(001)面および(010)面がほぼ均等に露出していることが明らかとなった．A-TiO_2 NW は，水分解等の光触媒反応に対して高活性を示した．

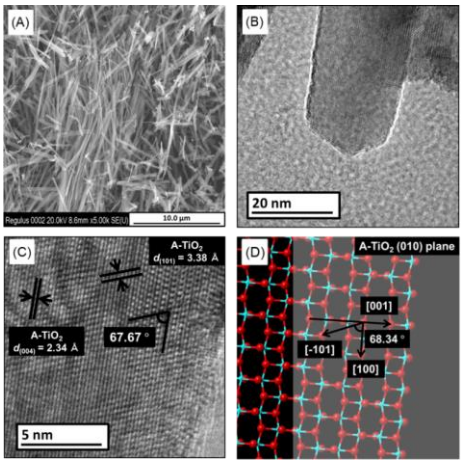


Fig. 1 (A) FE-SEM and (B) TEM and (C) HR-TEM images of A-TiO_2 NW and (D) crystal model of A-TiO_2 NW.

(1) H. Tada, S. Naya, M. Fujishima, *J. Phys. Chem. C.* **124**, 25657 (2020).
(2) T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *New J. Chem.* **26**, 1167 (2002**)**.
(3) A. Akita, H. Kobayashi, H. Tada, *Chem. Phys. Lett.* **761**, 138003 (2020**)**.
(4) V. Kalyani, B. S. Vasile, A. Lanculescu, M. T. Buscaglia, V. Bascaglia, P. Nanni, *Crystal Growth. Des.***12**, 4450 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C14

光音響分光法を用いた酸化チタン粒子中の欠陥準位の検出と電子蓄積過程の観察

○篠田　樹，村上　直也（九州工業大学）

Detection of defect levels and observation of electron accumulation process in titanium(IV) oxide particles by photoacoustic spectroscopy

Tatsuki Shinoda, Naoya Murakami (Kyushu Institute of Technology)

1．目的

半導体粒子の欠陥は，電子と正孔のトラップサイトおよび再結合サイトとなるため，光触媒活性を決める支配因子である．たとえば，光触媒として代表的な酸化チタン(IV)（TiO_2）においては，酸素欠陥や三価のチタンイオン（Ti^{3+}）がこれに当たる．それゆえ，高活性な光触媒を開発するためには，欠陥のエネルギー状態を正確に理解して制御することが必要不可欠である．本研究では，半導体粒子のような強散乱体試料の分光評価法として有効な光音響（PA）分光法を用いて，TiO_2 粒子の欠陥準位に由来する赤外吸収の検出と欠陥準位への電子の蓄積過程の観察を行った．

2．実験

市販の TiO_2 粉末を自作の PA セルに密閉し，エタノール蒸気を含む窒素もしくは酸素をフローすることでエタノールを試料に吸着させた．気相中のエタノール蒸気については窒素もしくは酸素のみのフローによって除去し，セル内雰囲気を制御した．チョッパーにより 20 Hz に変調した分光光源からの単色光をプローブ光，中心波長が 365 nm の発光ダイオード（LED）からの紫外光（UV）を励起光として試料に照射し，生じる PA 信号をマイクロフォンによって検出した．時間分解測定では，中赤外光（5000 nm，2000 cm^{-1}，分光光源からの単色光）または近赤外光（850 nm，11765 cm^{-1}，LED）をプローブ光として用い，励起光照射下における PA 信号の変化を追跡した．約 10 秒ごとに PA 信号を計測した．

3．結果および考察

Fig. 1a に TiO_2 粉末における励起光照射前後の差スペクトル（PA スペクトル）を示す．電子ドナー（吸着エタノール）存在下かつ電子アクセプタ非存在下で，励起光照射に伴い PA 信号が増加し，ブロードな吸収が観察された．この吸収は，酸素や鉄(III)イオンのような電子アクセプタ存在下において減少したことから，欠陥準位にトラップされて蓄積した電子に帰属されると考えられる．また，各波数における信号強度はその準位に蓄積した電子の量を反映していると考えられる．さらに，スペクトルの形状はアナターゼ型，ルチル型，ブルッカイト型 TiO_2 で異なっていた．この結果は，欠陥準位の分布が結晶構造に依存することを示しており，以前のフーリエ変換赤外光音響分光測定の結果とよく一致する [1]．

次に，電子が欠陥準位にトラップされて蓄積する過程をリアルタイムで観察した．Fig. 1b にルチル型 TiO_2 粉末における励起光照射下での PA 信号の変化を示す．5000 nm（2000 cm^{-1}）と 850 nm（11765 cm^{-1}），どちらの場合でも励起光照射に伴い PA 信号の増加がみられた．一方，PA 信号の増加速度は明らかに異なっており，850 nm における PA 信号は 5000 nm の場合に比べ，光照射開始直後から急激に増加した．このことから，励起光を照射すると，主に深い準位（1.46 eV）から電子が蓄積され，照射時間に伴って徐々に浅い準位（0.25 eV）に電子が蓄積されると考えられる．

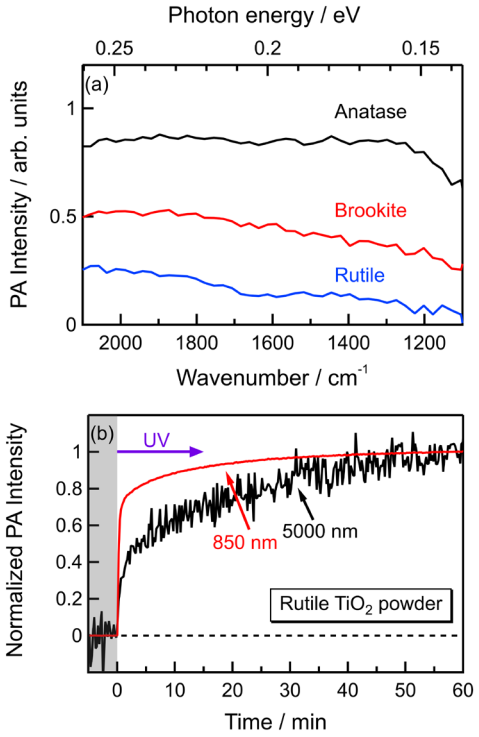


Fig. 1. (a) UV-light induced difference PA spectra of TiO_2 powders. (b) Time-course curves of PA intensity of rutile TiO_2 powder.

(1) T. Shinoda, N. Murakami, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 12169 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション5（特別講演）

座長:杉浦 隆(岐阜大学)

2021年3月22日(月) 14:15 〜 14:45 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[1C15(特別講演)] 電子トラップ密度のエネルギー分布解析にもとづく光機能性材料の同定と精密評価

○大谷 文章[1]（1. 北海道大学）

14:15 〜 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1C15

電子トラップ密度のエネルギー分布解析にもとづく光機能性材料の同定と精密評価

○大谷文章（北海道大）

Identification and Detailed Characterization of Photofunctional Materials Based on Electron Trap-distribution Analyses

Bunsho Ohtani (Hokkaido University)

1. 無機化合物の同定

有機化合物は，その分子構造を特定して規則にしたがって命名，すなわち「同定」しなければ報告できないが，無機固体化合物は免除されている．これは，無機固体の構造として測定，記述できるのが，実質的には結晶構造だけで，表面構造のマクロ測定手法がないため，構造を反映するユニークな名称をつけられないからである．光触媒にかぎらずさまざまな機能性材料が，同定されることなくもちいられ，その特性のちがいが議論されてきたといえる．

2. 電子トラップのエネルギー分布解析

ほとんどの金属酸化物が，還元条件で着色するが，これは，なんらかのサイト（電子準位）に電子とカチオン（ほとんどの場合プロトン）が挿入されるためである．このサイトを「電子トラップ（ET)」とかんがえて，そのエネルギー分布を解析するために逆二重励起光音響分光法（reversed double-beam photo- acoustic spectroscopy＝RDB-PAS）を開発した［1,2］．RDB-PASでは，材料の価電子帯からETに直接励起させる波長走査連続光と，ETに蓄積した電子の光吸収を光音響（PA）法によって検出するための変調単色光を同時に照射し，励起光を長波長側から走査して，低エネルギー側のETから順に「うめた」累積量を光音響信号として測定し，低エネルギー側から微分した．光化学反応により測定したET総密度［3］をつかって，PA信号強度を補正することによって，電子トラップ密度のエネルギー分布（energy-resolved distribution of ET＝ERDT）をもとめ，おなじ装置で測定した吸収端波長から伝導帯下端（conduction-band bottom＝CBB）エネルギーをふくめたERDT/CBBパターンがえられる．この分析手法は粉末だけでなく薄膜やバルク材料にも適用できる．

3. 金属酸化物粉末のERDT/CBBパターン

市販酸化チタンのERDT/CBBパターンを測定すると，それぞれ異なるパターンがえられる．アナタース，ルチル，ブルカイトおよびアモルファス試料のERDT/CBBパターンをならべると，一見，結晶型によってパターンがきまっているように見えるが，おなじ結晶型でほぼおなじ比表面積の試料でもパターンはおおきく異なっていた．また，おなじ試料でも，容器のことなる位置からサンプリングするとやや異なっていることもあった．CBBは結晶構造がおなじであればちかい値であったので，バルク構造を，ET総密度は比表面積とともに増大したため，表面（あるいはバルク）の構造を反映している．一方，ERDTパターンは，上述のようにバルク構造とサイズがほぼおなじでも大きく異なるため，表面構造を反映すると考えられる．

4. 金属酸化物の同定

2つの試料について，(a) ERDTパターン形状，(b) 総密度および (c) CBB位置を比較して，0から1の値として規格化した一致度を乗算して，全体の一致度（ζ）をもとめた．市販酸化チタンについて，おなじ試料容器のほぼおなじ位置か採取すると，ζが0.9以上であったことから，ζが0.9以上であれば，2つの試料は「おなじ」であるといえる．各種酸化チタン試料の3種類の光触媒反応に対する活性をもとめ，試料どうしの活性の一致度（ζ_{PC}）をζに対してプロットすると，ζが0.6以下，すなわち，類似性が低い場合には，ζ_{PC}は大きく散乱したが，0.6以上ではζとともに増大し，0.8以上ではほぼ1，すなわちおなじ活性となった．これは，ERDT/CBBパターンが一致すれれば，おなじ酸化チタンであり，このため活性も一致したといえる．同様のことは，ほかの金属酸化物試料についても観察された．ERDT/CBBパターンを指紋としてもちいることによって，「金属酸化物を同定」が可能となった［4］．比較的多孔質で1 μm程度以上の膜厚をもつ酸化チタンあるいは酸化スズ(IV)薄膜について検討すると，原料や成膜条件のちがいを反映した特徴的なERDTパターンがえられ，これらも「同定」できることがあきらかになっている［5］．

文献 ［1］A. Nitta, M. Takase, M. Takashima, N. Murakami, and B. Ohtani, *Chem. Commun.*, **52**, 12096 (2016). ［2］A. Nitta, M. Takashima, N. Murakami, M. Takase, and B. Ohtani, *Electrochim. Acta*, **264**, 83 (2018). ［3］S. Ikeda, N. Sugiyama, S.-y. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Torimoto, and B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 778 (2003). ［4］A. Nitta, M. Takashima, M. Takase, and B. Ohtani, *Catal. Today*, **321-322**, 2 (2019).［5］未発表データ

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

交流セッション

2021年3月22日(月) 14:45 〜 15:00 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

©公益社団法人 電気化学会

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション6（一般講演/学生講演）

座長:村上 直也(九州工業大学)

2021年3月22日(月) 15:15 ～ 16:30 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[1C17(一般講演)] スピンコート法による TiO_2/WO_3複合電極の作製と光充放電特性

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

15:15 ～ 15:30

[1C18(学生講演)] Elucidation of Interfacial Charge Excitation in Visible-light-active Cr_2O_3 / $SrTiO_3$ Photocatalyst System

○Wardhana Aufandra[1]、石井 智[2,3]、安原 颯[1]、余 閩紋[4]、山口 晃[1]、宮内 雅裕[1] （1. 東京工業大学、2. 物質・材料研究機構、3. 筑波大学、4. 国立交通大学）

15:30 ～ 15:45

[1C19(学生講演)] **ヘテロエピタキシャル接合を有するアンチモンドープ酸化スズ-酸化チタンナノ複合光触媒による過酸化水素合成**

○鈴木 遥也[1]、納谷 真一[1]、山内 純平[1]、藤島 武蔵[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）

15:45 ～ 16:00

[1C20(一般講演)] 水分解光触媒の高活性化に向けた極微細 Rh-Cr酸化物助触媒担持手法の確立

○川脇 徳久[1]、小崎 周平[1]、川地 正将[1]、矢崎 大地[1]、山添 誠司[2]、工藤 昭彦[1]、根岸 雄一[1] （1. 東京理科大学、2. 東京都立大学）

16:00 ～ 16:15

[1C21(一般講演)] 機械学習による電極触媒の吸着エネルギーの評価

○大岡 英史[1]、ウィンツァー マリー[1]、中村 龍平[2,1] （1. 理研、2. 東工大ELSI）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1C17
スピンコート法による TiO_2 / WO_3 複合電極の作製と光充放電特性

○元辻　みのり[1]，新田　知記[1]，東本　慎也[1]，松田　泰明[1]（大工大[1]）

Photo-electrochemical properties of TiO_2 / WO_3 composite electrode prepared by spin coating amethod

○Minori Mototsuji[1], Tomoki Nitta[1], Shinya Higashimoto[1], Yasuaki Matsuda[1] (OIT[1])

1．目的

光触媒反応とインターカレーションを組み合わせた反応として光インターカレーション反応がある[1]。光インターカレーション反応は、光触媒を利用してインターカレーション反応を進行させることで、光エネルギーを物質に貯蔵し、電気エネルギーとして取り出すことができる。この反応を利用することで、太陽電池と蓄電池の両方の特徴を合わせもつ光蓄電デバイスの開発が期待される。この様なデバイスの開発には、光インターカレーション電極における放電容量やサイクル特性の向上が欠かせない。本研究は、簡便に薄膜を作成出来るスピンコート法により、塗工方法を変化させて TiO_2 / WO_3 複合電極を作製し、その光充放電特性について調査したので報告する。

2．実験

単斜晶系酸化タングステンの合成は、共沈法で行った。タングステン酸アンモニウムパラ五水和物 ($(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O$) 1.5 g にアンモニア水溶液($NH_3$ aq) 20 mL 溶解させ、200ºC, 30 分加熱撹拌した。この溶液をアルミナルツボに移し、大気中、600 ºC, 6 時間焼成し、目的物質を得た。TiO_2/WO_3 複合電極の作製は、スピンコート法で行った。合成した *m*-WO_3 粉末と TiO_2 を所定の重量比となるように秤量、混合し、得られた複合粉末 1 g をポリエチレングリコール 0.1 g 、トリトン X-405 0.133 mL 、アセチルアセトン 0.167 mL 、pH 3 に調整した硝酸水溶液 1 mL を混合し、複合ペーストを作製した。複合ペーストをフッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス上に電極面積 1 cm^2 となるように塗布し、2200 rpm, 2 分 スピンコートした後、400 ºC (5 ºC/min.), 1 時間焼成した。この塗工作業を繰り返し、目的の複合電極を作製した。

合成した粉末試料の相同定は、粉末 X 線回折測定で行った。粉末試料の粒径は、SEM 観察で行い、バンドギャップは、UV-vis 測定から見積もった。フラットバンド測定は、作用電極に TiO_2 / WO_3 複合薄膜、参照電極に Ag/AgCl、対極に白金黒電極、電解液に 0.5 M 硫酸ナトリウム水溶液を用いた三極式のセルを作製して行った。光電気化学測定では、作製した複合電極を作用極、対極に Pt 電極、参照電極に Ag / AgCl 電極、電解液に 0.1 M となるよう $LiClO_4$ をメタノールに溶解させた溶液を用いて評価を行った．光源からの距離は 5 cm とした。

3．結果および考察

合成した TiO_2 / WO_3 複合粉末の X 線回折図形では、単斜晶の WO_3 と TiO_2 に帰属される反射のみが観測され、目的物質の生成が確認された。共沈法で合成した単斜晶の WO_3 粒子は、数 10 μm 程度と粗大な粒子だった。UV-vis 測定から見積もった TiO_2 / WO_3 複合粉末のバンドギャップは、約 3.1 eV と TiO_2 と単斜晶 WO_3 の中間の値だった。TiO_2 / WO_3 の重量比を 6:4 に固定し、塗工数を変化させて作製した電極の光充放電測定では、塗工数 2 回の電極の放電容量が最も大きく、WO_3 の重量 あたり 24.7 C / g の値を示した。電極の塗工回数を 2 回に固定し、複合電極の作製条件を更に検討した。Fig.1.に FTO 基板上に WO_3 を塗工後に、TiO_2 / WO_3 重量比 6:4 とした複合粉末を塗工した電極と、比較として TiO_2 / WO_3 重量比 3:7 として 2 回塗工した複合電極、TiO_2 / WO_3 重量比 6:4 の複合粉末を 2 回塗工して作製した複合電極の光充放電特性を示す。WO_3 塗工後に TiO_2/WO_3 複合粉末を塗工した電極で WO_3 重量あたりで最も大きな放電容量が観測された。WO_3 と FTO ガラス基板との接触性が、放電容量の向上に寄与すると考えられる。

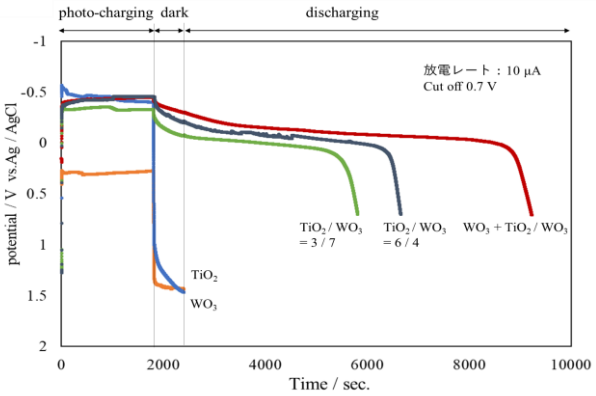


Fig.1. TiO_2 / WO_3 複合電極の光充放電曲線.

(1) S. Higashimoto, N. Kitahata, K. Mori, M. Azuma, *Catalysis Letters*, **101**, 49-51 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C18

Elucidation of Interfacial Charge Excitation in Visible-light-active $Cr_2O_3/SrTiO_3$ Photocatalyst System

○ワルダナ アウファンドラ [1], 石井 智 [2,3], 安原 颯 [1], 余 閩紋 [4], 山口 晃 [1], 宮内 雅裕 [1]

Aufandra Cakra Wardhana,[1] Satoshi Ishii,[2,3] Sou Yasuhara,[1] Min-Wen Yu,[4] Akira Yamaguchi, [1] and Miyauchi Masahiro[1]
(Tokyo Institute of Technology,[1] National Institute of Materials Science,[2] University of Tsukuba,[3] National Chiao Tung University[4])

1．目的

A novel interfacial charge excitation in Cr(III) nanoclusters-loaded $SrTiO_3$ powder system[1], which leads to a visible-light-active photocatalysis, was studied further. We firstly constructed a Cr_2O_3 thin-film on the surface of a $SrTiO_3$ substrate using a pulsed laser deposition technique. Subsequently, the interfacial charge excitation called reductant-to-band charge transfer (RBCT) between the Cr_2O_3 and $SrTiO_3$ was probed using Kelvin Probe Force Microscope (KPFM). This study provides us a new direct evidence of the phenomenon and an alternative to a rationally designed visible-light-active photocatalyst.

2．実験

By using pulsed laser deposition (PLD) equipped with 266 nm Nd:YAG laser, Cr_2O_3 thin-film was deposited onto single crystal substrates in the room temperature. The prepared samples were characterized by an XPS, UV-vis spectroscopy, and profilometer. Both atomic force microscope (AFM) and kelvin probe microscope (KPFM) experiment were conducted using AFM Workshop TT-2 equipped with a surface potential measurement unit. PtIr-coated cantilever was employed to perform the vibration mode (tapping). Moreover, laser sources (4 mW cm^{2-}) with the wavelength of 365 nm, 405 nm, 470 nm, 532 nm, and 635 nm were employed. Light irradiation with a 50°-60° of incident angle was set-up and focused using convex lens to the sample.

3．結果および考察

We firstly evaluated the photoinduced surface potentials of a $SrTiO_3$ substrate under dark and UV irradiation using the KPFM. Under the irradiation, the band-to-band transition occurred in the substrate as manifested by the increase of CPD (contact potential difference) (ΔCPD = 0.250 V) relatives to that of dark condition. The positive ΔCPD indicated that electrons were generated on the $SrTiO_3$. To evaluate RBCT phenomenon in $Cr_2O_3/SrTiO_3$ system, the photoinduced surface potentials were obtained under the visible light irradiations. The obtained KPFM image visualization and negative ΔCPD (-0.105 V) from a 3 nm thick Cr_2O_3 on a $SrTiO_3$ substrate implied that the electrons were excited to $SrTiO_3$ from Cr_2O_3 under 470 nm irradiation, leaving holes in the thin-film[2]. Furthermore, as for the thicker Cr_2O_3 thin-film (20 nm and 70 nm), ΔCPD became smaller, implying that the holes were generated near the interface of Cr_2O_3. 405 nm light irradiation produced the highest ΔCPD, followed by 470 nm, 532 nm, and finally no excitation under 635 nm irradiation.

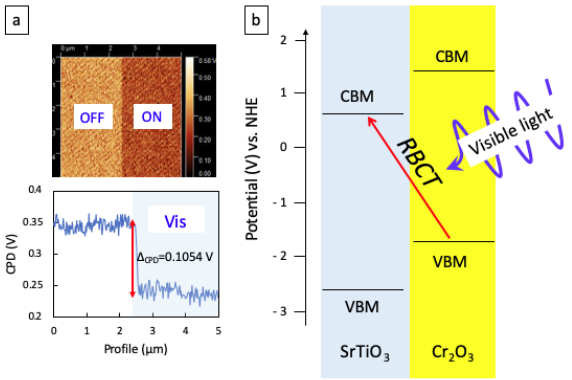


Figure 1. The KPFM surface potential imaging under 470 nm light irradiation (a), and the schematic band diagram and proposed mechanism of $Cr_2O_3/SrTiO_3$ thin-film system under visible light irradiation (b).

High kinetic energy XPS was performed to determine the band offset between Cr_2O_3 and $SrTiO_3$. In addition, the top of Cr_2O_3 valence band was observed as Cr 3d, whereas $SrTiO_3$ VBM consists of O 2p. Further, by obtaining the direct band gap of each material, the band structure for this heterostructure semiconductor was constructed. Finally, we proposed that the interfacial electrons transfer originated from the Cr_2O_3 VBM to $SrTiO_3$ CBM.

(1) Cakra Wardhana, A.; Yamaguchi, A.; Shoji, S.; Liu, M.; Fujita, T.; Hitosugi, T.; Miyauchi, M. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, 270, 118883.
(2) Yu, M.-W.; Ishii, S.; Shinde, S. L.; Tanjaya, N. K.; Chen, K.-P.; Nagao, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 50, 56562-56567.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C19

ヘテロエピタキシャル接合を有するアンチモンドープ酸化スズ-酸化チタンナノ複合光触媒による過酸化水素合成

○鈴木遥也，山内純平，納谷真一，藤島武蔵，多田弘明（近畿大）

Photocatalytic hydrogen peroxide production by a nanohybrid consisting of antimony-doped tin oxide and titanium oxide with heteroepitaxial junction

Haruya Suzuki, Junpei Yamauchi, Shin-ichi Naya, Musashi Fujishima and Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

１．目的

過酸化水素は，副生成物が水のみのクリーンな酸化剤であり，次世代燃料電池用の燃料としても期待されているが，その工業的製法には環境負荷の大きいアントラキノン法が用いられている．このため，近年，太陽光をエネルギー源とする過酸化水素光触媒合成プロセスの開発が急速に進展している．一方，最近我々は，酸化チタン(TiO_2)と酸化スズナノロッド(SnO_2-NR)がヘテロエピタキシャル(HEPI)接合したヘテロナノ構造体(SnO_2-NR#TiO_2, #は HEPI 接合を表す)が，エタノールからアセトアルデヒドへの部分酸化反応に対して高い光触媒活性および選択性を示すことを報告した(1)．さらに，これが良質な接合による TiO_2 から SnO_2 への効率的な界面電子移動に加えて，HEPI 接合由来の結晶格子歪により SnO_2-NR 中に誘起された一次元方向のバンドの曲がりによる電荷分離の促進に起因することを明らかにしている．このように，SnO_2-NR#TiO_2 は，優れた電荷分離能を有し，プラズモニック光触媒の担体としても魅力的な材料であるが(2)，キャリアが有効に表面酸化還元反応に使われるためには，TiO_2 から SnO_2 に移動した電子の表面への輸送効率を向上させる必要がある．本研究では，ルチル型 TiO_2 表面からアンチモンドープ酸化スズ(ATO)を結晶成長させたヘテロナノ構造体(ATO/TiO_2)を合成するとともに，過酸化水素合成用光触媒としての応用について検討を行った．

２．実験

テフロン容器に濃塩酸 1 mL を加えた 25 mL の水−エタノール混合溶液(1 : 1 v/v)を入れ，塩化スズ五水和物および塩化アンチモンを溶解させた後にルチル型酸化チタン 250 mg を分散させ，180ºC で 24 時間水熱処理を行い，アンチモンドープ酸化スズナノロッド-ルチル型酸化チタン(ATO-NR#TiO_2)を合成した．アンチモンドープ量(x_{Sb}, mol%)は塩化アンチモンの濃度により制御した．4%エタノール水溶液に ATO-NR#TiO_2 を分散後，UV 光照射下(λ_{ex} = 365 ± 20 nm, 5.00 mW cm^{-2})における過酸化水素生成に対する光触媒活性を評価した．

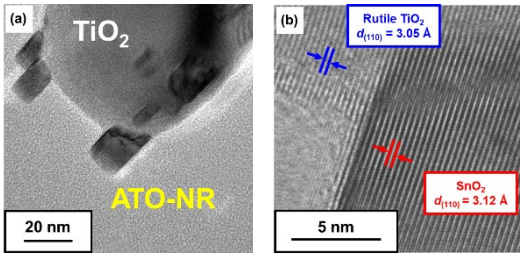


Fig. 1. TEM (a) and HR-TEM (b) images of ATO-NR#TiO_2 (x_{Sb} = 19.9 %)

３．結果および考察

Fig. 1 は SnO_2-NR#TiO_2 (x_{Sb}=19.9%)の TEM および HR-TEM 像を示す．ルチル型酸化チタン表面からナノロッド状の ATO が成長しており，HR-TEM 像から界面にヘテロエピタキシャル接合が形成されていることがわかる．また，紫外−可視−近赤外吸収スペクトルを測定したところ，x_{Sb} の増加に伴って 自由電子による近赤外領域の吸収が増大したことから導電性の向上が示唆された．x_{Sb} の異なる ATO-NR#TiO_2 の過酸化水素生成に対する光触媒活性を **Fig. 2** に比較して示す．TiO_2 および SnO_2-NR#TiO_2 では，微量の過酸化水素しか生成しない．アンチモンをドープすると光触媒活性が顕著に増大している．また，x_{Sb}=19.9%のサンプルでは直線的に過酸化水素生成量が増加しており，過酸化水素生成速度が増大すると同時に，その分解が抑制されていることが示唆される．さらに，電気化学測定により，ATO が酸素の 2 電子還元反応(2e^--ORR)に対して高い電極触媒作用を有することが明らかになった．

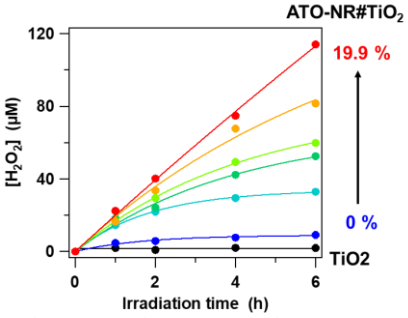


Fig. 2. Time courses for SnO_2-NR#TiO_2-photocatalyzed hydrogen peroxide generation under UV light irradiation.

(1) K. Awa, R. Akashi, A. Akita, S. Naya, H. Kobayashi, H. Tada, *ChemPhysChem* **20**, 2155 (2019).
(2) K. Awa, S. Naya, M. Fujishima, H. Tada, *J. Phys. Chem. C* **124**, 7797 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C20

水分解光触媒の高活性化に向けた極微細 Rh-Cr 酸化物助触媒担持手法の確立

○川脇徳久[1]，小崎周平[1]，川地正将[1]，矢崎大地[1]，山添誠司[2]，工藤昭彦[1]，根岸雄一[1]
（東理大院理[1]，都立大院理[2]）

Ultrafine Rh-Cr Mix-oxide Cocatalyst for Activation of Water-Splitting Photocatalysts
Tokuhisa Kawawaki,[1] Shuhei Ozaki,[1] Masanobu Kawachi,[1] Daichi Yazaki,[1] Seiji Yamazoe,[2] Akihiko Kudo,[1] and Yuichi Negishi[1] (Univ. Tokyo Science[1], Tokyo Metropolitan Univ.[2])

１．目的

水分解光触媒は、豊富な水と太陽光から水素を製造できるため、循環型エネルギー社会の確立に向けて、長年注目を集めている．しかし、実用化にはその低いエネルギー変換効率が課題となっている．こうした水分解光触媒の高活性化に対して、助触媒として金属ナノ粒子を、光触媒表面に担持することが有効であり、これは、助触媒が電子と正孔の分離を促進し、水分解反応の活性サイトとして働くためである．これまで、我々は助触媒の微細化が水分解活性に与える影響を調査してきた[1]．その結果、助触媒の微細化が水素生成反応を促進させる一方で、逆反応の一つである光酸素還元反応も促進してしまうことが明らかとなった．こうした光酸素還元反応の抑制には Rh(III)−Cr(III)複合酸化物粒子（$Rh_{2-x}Cr_xO_3$）を助触媒として利用することが効果的である[2]．しかし、従来法では、助触媒サイズを精密かつ微細に制御して担持することは困難であった．本研究では、クラスターサイズ領域（<2 nm）における極微細な $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ の新規担持方法を確立し、水分解光触媒の高活性化に取り組んだ．

２．実験

光触媒（$BaLa_4Ti_4O_{15}$）上に酸化クロム膜を光電着し、その上にグルタチオネート Rh 錯体（Rh－SG）を親水性相互作用により吸着した．焼成により Rh－SG 中の配位子を除去し、Rh と Cr を固溶することで、極微細な $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ を担持した $BaLa_4Ti_4O_{15}$ を得た．こうして得られた光触媒の水分解活性を、流通系内部照射型反応管を用いて測定した．比較として、従来法により調製した光触媒の水分解活性についても測定した．

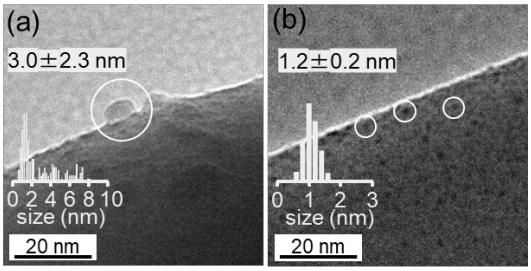


Fig. 1. TEM images and histograms of $Rh_{2-x}Cr_xO_3/BaLa_4Ti_4O_{15}$ prepared by (a) conventional and (b) our method.

３．結果および考察

従来法（Fig.1 (a)）と、本手法（Fig. 1 (b)）で作製した光触媒の透過型電子顕微鏡（TEM）像を示す．本手法を用いると、従来法に比べて極微細な $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ を、より単分散に担持できることが明らかとなった．本手法で作製した $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ を、走査型透過電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析（STEM/EDX）および X 線吸収微細構造（XAFS）解析により評価したところ、光触媒上の粒子は Rh と Cr の複合酸化物であることが明らかとなった．Fig. 2 に示す水分解活性から、本手法は、従来法に比べて高い水分解活性を示した。本手法を用いることで、波長 270 nm の励起にて 16%の外部量子収率を示し、$BaLa_4Ti_4O_{15}$ を用いた水分解光触媒において、既報と比較して最も高い活性を達成した．これらの結果より、極微細な $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ を担持させることで水分解活性の向上に成功したといえる[3]．今後は、様々な光触媒（特に可視光応答光触媒）について、本手法を用いることで活性の向上を試みる．

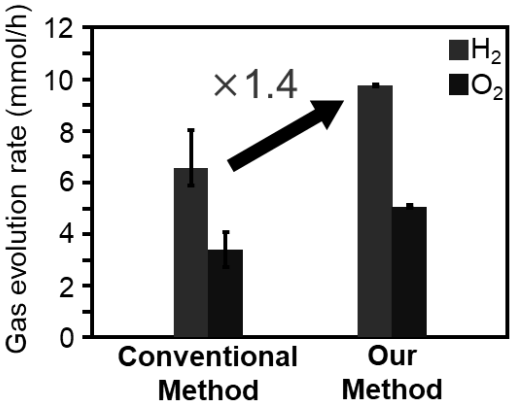


Fig. 2. Comparison of water-splitting activity of $Rh_{2-x}Cr_xO_3/BaLa_4Ti_4O_{15}$ prepared by conventional and our method.

(1) Y. Negishi *et al.*, *J. Mater. Appl.* **7**, 1−11 (2018).
(2) K. Maeda, K. Domen *et al., J. Phys. Chem. B* **110,** 13107−13112 (2006).
(3) W. Kurashige, T. Kawawaki, S. Yamazoe, A. Kudo, Y. Negishi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 7076−7082 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C21

機械学習による電極触媒の吸着エネルギーの評価

○大岡英史[1]，Marie E. Wintzer[1]，中村龍平[1,2]（理研[1]，東工大[2]）

Evaluating the Binding Energy of Electrocatalysts Using Machine Learning

Hideshi Ooka,[1] Marie E. Wintzer,[1] and Ryuhei Nakamura[2] (RIKEN,[1] Tokyo Tech[2])

１．目的

燃料電池や水素製造用の水電解を効率化するためには、電極触媒の活性向上が必要である。電極触媒の活性は、触媒と基質の吸着エネルギーに大きく左右される[1]ことが知られており、活性を説明する支配因子として頻繁に活用されている。

触媒の吸着エネルギーを直接実験で評価する方法として、吸着種の赤外吸収スペクトル[2]を測定することが挙げられる。しかし、検出されたシグナルが実際に反応中間体に帰属されるかの判定は難しく[1]、1 つの材料の評価に必要な労力も考慮すると、多数の触媒候補を素早くスクリーニングすることは困難である。このため、特に量子化学計算が盛んになった 2000 年以降では、吸着エネルギーは専ら計算化学で求められるようになった[1]。しかし、固気界面で起きる不均一触媒系と比較すると、電気二重層や溶媒和により吸着エネルギーの誤差が大きい[3]。

以上を踏まえ、電極触媒の吸着エネルギーを評価する新たな方法論の確立を目的とした。特に、実験結果との繋がりが明確で、なおかつ材料スクリーニングが可能な簡便な手法を目指した。

２．実験

反応速度式の導出は、定常状態法に基づく。白金回転電極（多結晶）における水素発生反応は、3600 rpm, 硫酸酸性中(pH 0)で測定した。導電率向上のため、電解液には 2 M の硫酸ナトリウムを添加した。参照極には飽和銀/塩化銀電極を使用した。溶液抵抗（約 1Ω）はポテンショスタット（HZ-7000）を使い、測定中に補正してある。

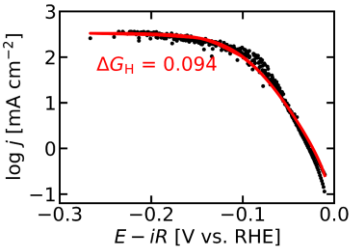


図 1.白金の実験活性（黒）とフィッテイング結果（赤）。

３．結果および考察

図 1（黒）は、白金回転電極の実験的なターフェルプロットである。水素発生反応のターフェルスロープは、平衡電位近傍では 30 mV/dec である一方、過電圧が 200 mV 以上の領域では 300 mV/dec 以上に増加する。触媒の吸着エネルギーが触媒活性の支配因子であるならば、この実験的な活性データから触媒の吸着エネルギーを求めることが可能と想定される。

そこで、古くより受け入れられてきた水素発生の Heyrovsky-Volmer-Tafel 反応機構を仮定し、定常状態近似を置くことで反応速度式を求めた。反応速度式には、各反応の速度定数と、白金―水素間の吸着エネルギーがモデルパラメーターとして含まれている。したがって、これらのパラメーターを最適化すれば、図 1（黒）の実験データを再現できると想定できる。実際、最適化されたパラメーターを用いると、図 1(赤)のように実験データと理論曲線が良い一致を示した。この際の吸着エネルギーは 0.094 eV であり、これまでの量子化学計算[1]とも整合性が取れている。なお、最適化の際には機械学習の一種である遺伝的アルゴリズムと最急降下法を併用した。おおよそ 30 回の機械学習でパラメーターが最適化され、フィッティング誤差の最小値に収束する（図 2）。

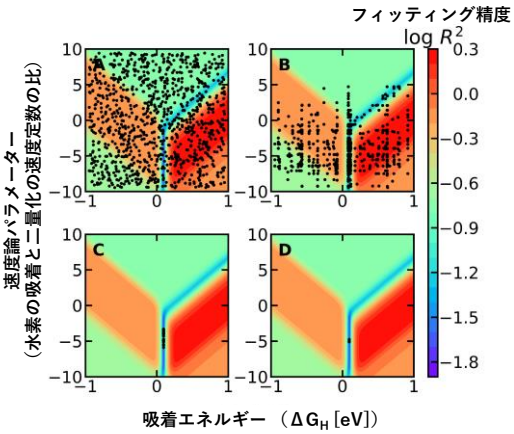


図 2. 機械学習の初期状態(A)と、10 回ごとの学習回数(B-D)。1 つ 1 つの黒い点は、解の候補を表す。最終的にはフィッティング誤差が最小の領域（青）に収束する。

[1]Lindgren et al, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 121. [2]Zhu et al, *JACS* **2020**, *142*, 8748–8754. [3]He et al., *JPCL* **2017**, *8*, 2243.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション7（特別講演）

座長:立間 徹(東京大学)

2021年3月22日(月) 16:30 〜 17:00 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[1C22(特別講演)] 分子と半導体の光触媒能を活用した物質変換反応のための光電気化学系

○熊谷 啓[1]（1. 東北大学）

16:30 〜 17:00

©公益社団法人 電気化学会

1C22
分子と半導体の光触媒能を活用した物質変換反応のための光電気化学系

○熊谷　啓（東北大学）

Photoelectrochemical systems for material conversion reactions utilizing photocatalysis of molecules and semiconductors

Hiromu Kumagai (Tohoku Univ.)

１．目的

半導体および金属錯体からなる光触媒は，その特異な光増感能あるいは触媒能によって，吸収した光のエネルギーを利用した速度論的に困難な反応や通常熱力学的に困難な化学反応を実現しうる魅力的な触媒材料である．本研究では，それぞれの光触媒の特性を活かした複合的な反応の実現を目指し，これらを複合化し光電気化学系の開発を行った。電子移動・反応性の制御を制御し，水を電子源としたエネルギー蓄積型の CO_2 還元反応を実現した．

２．実験

金属錯体光触媒を用いた光カソードは Ru(II)-Re(I) あるいは Ru(II)-Ru'(II)多核錯体をメチルホスホン酸基を用いた吸着あるいはビニル基の電気化学的な還元重合により，p 型半導体半導体担体電極（NiO，$CuGaO_2$）上に複合化することで作製した．光電気化学反応は CO_2 飽和下の 50 mM $NaHCO_3$ 水溶液中(pH6.6)，三極式セルで行った．二極式セルの反応では，対極に水の酸化を駆動する半導体光触媒(TaON，$BiVO_4$)を固定化した光アノードを用いた．可視光源として 300 W Xe ランプを用い，生成物の定量はガスクロマトグラフィー，キャピラリー電気泳動，酸素センサーなどを用いた．

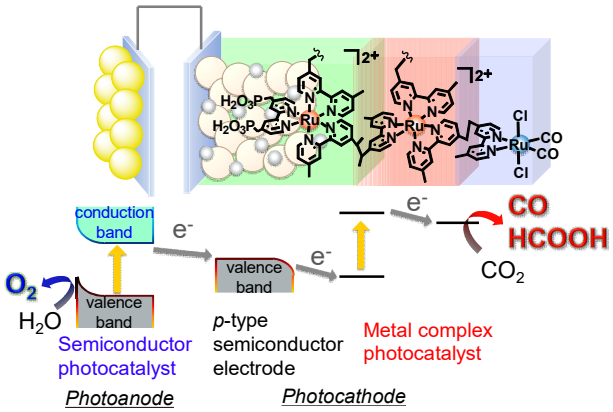


Fig.1. Schematic of CO_2 reduction with water oxidation by hybrid photoelectrochemical cell comprising a molecular photocathode and a semiconductor photoanode.

３．結果および考察

金属錯体光触媒は CO_2 の光還元反応に高い量子収率と選択性を示すが，光酸化力の不足から水を電子源とした反応を進行させることができない[1]．本研究ではこれに対し，カソードに金属錯体光触媒を用い，対となるアノードに水を酸化可能な半導体光触媒を用いた複合光電気化学セルを開発した(Fig.1).

p 型半導体担体電極上に金属錯体光触媒を複合化した光カソードは，可視光照射によって光還元電流を生成した．波長依存性と光応答開始電位は，それぞれ固定化された金属錯体の光吸収と半導体電極のフラットバンド電位に良好に一致した。これより，光電流は半導体の価電子帯から電極上の光励起錯体への電子注入に因ることが示された．この光カソードは可視光照射下において触媒的に CO_2 還元生成物である CO や HCOOH を生成したことから，回路から供給された電子によって光触媒反応を駆動できることが示された．

この光カソードを TaON などの半導体光触媒を用いた光アノードと組み合わせ複合型光電気化学セルを構築した．両電極に可視光を照射することで，電気的・化学的なバイアスをかけることなく，水を電子源とした CO_2 還元反応が高い選択性で進行した．従って，異種の光触媒を光電気化学系として複合化することで，それぞれの光触媒能を繋いだ新規の 2 段階励起・エネルギー蓄積型反応系を実現した[2].

光カソードの高性能化について，構成材料ごとの詳細な検討を行った．配位子に導入したビニル基の電気化学重合による強固な金属錯体の固定化手法により，100 h 程度安定に駆動する光カソードを実現した[3]．また半導体担体も電子移動過程に関わる重要な要素である．$CuGaO_2$ といった複合酸化物材料の開発や Au，Ag ナノ粒子の表面修飾により電極の機能が向上することを見出した．これらにより上記複合型光電気化学セルの変換効率は向上し 4.2×10^{-2}%となった．

(1) Y. Yamazaki, H. Takeda and O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C* **25**, 106 (2015).
(2) G. Sahara, H. Kumagai, K. Maeda, N. Kaeffer, V. Artero, M. Higashi, R. Abe and O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14152 (2016).; H. Kumagai, G. Sahara, K. Maeda, M. Higashi, R. Abe and O. Ishitani, *Chem. Sci.* **8**, 4242 (2017).
(3) R. Kamata, H. Kumagai, Y. Yamazaki, G. Sahara and O. Ishitani, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 5632 (2018).; R. Kamata, H. Kumagai, Y. Yamazaki, M. Higashi, R. Abe and O. Ishitani, *J. Mater. Chem. A* **9**, 1517 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

【光電気化学とエネルギーの変換】

セッション8（一般講演/学生講演）

座長:八木 政行(新潟大学)

2021年3月23日(火) 09:00 〜 09:45 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[2C01(学生講演)] 溶融塩法による $In_{1-x}Ga_xN$ナノ粒子の合成と光電気化学特性

○中井 亮太[1]、萬関 一広[1]、杉浦 隆[1] （1. 岐阜大学）

09:00 〜 09:15

[2C02(一般講演)] 可視光応答型多層被覆電極による第一級アミンの脱水素化反応

○姉帯 一樹[1]、永井 かなえ[1]、加藤 優[1]、八木 一三[1] （1. 北海道大学）

09:15 〜 09:30

[2C03(学生講演)] 複合光触媒を用いた有機性廃棄物の光改質による水素生成

○長川 遥輝[1]、永田 衛男[1] （1. 東京理科大学）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 電気化学会

2C01

溶融塩法による $In_{1-x}Ga_xN$ の合成と光電気化学特性

○中井亮太[1]，萬関一広[1]，杉浦隆[1]（[1]岐阜大学）

Synthesis of $In_{1-x}Ga_xN$ using a molten salt method and photoelectrochemical properties

Ryota Nakai,[1] Kazuhiro Manseki[1], Takashi Sugiura[1] ([1]Gifu Univ.)

１．目的

$In_{1-x}Ga_xN$ は現在、青色発光ダイオードや半導体レーザーなどの発光デバイスの材料に使用されているが、可視光応答型光触媒としても注目される物質である。InN と GaN は、それぞれ 0.65eV と 3.39eV というバンドギャップをもっており、その固溶体である $In_{1-x}Ga_xN$ は金属組成比を変えることにより広い範囲でバンドギャップを制御することができる。当研究室では溶融塩法による GaN および InN 微粒子の合成を報告している[1, 2]。そこで本研究では、Ga と In を同時に加え、固体窒素源 $LiNH_2$ を用いて溶融塩中における $In_{1-x}Ga_xN$ 微粒子の合成を試みた。また、その光電気化学的特性評価を行った。

２．実験

窒素雰囲気下でメノウ乳鉢に KCl-$MgCl_2$ (1.32 mmol - 0.68 mmol) 溶融塩に固体窒素源として $LiNH_2$ (12 mmol)、金属源として $InCl_3$ と $GaCl_3$ を各種金属比で加え混合した。試料をカーボンるつぼに移し、電気炉に入れ、試料乾燥のため真空中 200℃、30 分保った後、窒素雰囲気下において 450℃、3 時間合成を行った。放冷後、0.5M 硝酸および蒸留水で洗浄後、乾燥した。その後 XRD 測定、拡散反射スペクトル測定、SEM-EDX 測定、TEM 観察により、得られた試料を評価した。さらにペースト電極を作製し、光電気化学評価を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に、In:Ga = 0.5:0.5 の条件で窒化合成して得られた粉末の XRD パターンを示した。六方晶ウルツ鉱型の $In_{1-x}Ga_xN$ が生成していることがわかった。上下に示した InN と GaN に対するリファレンスピーク位置のそれぞれの間に回折ピークが観測され、$Ga_xIn_{1-x}N$ 固溶体の生成が確認された。Vegard 則を用いて x を計算したところ x = 0.96 となりこの固溶体は $In_{0.04}Ga_{0.96}N$ で、原料組成に比較してガリウム過剰であるとわかった。他の金属源比で合成したものについても合わせて報告する。Fig. 2 に合成した $In_{1-x}Ga_xN$ 微粒子の TEM 像(A)と高分解 TEM 像およびその制限視野回折像（B）を示す。数百ナノメートルサイズの六角板状結晶が生成していることがわかった。B の高分解能 TEM 像および回折像から高結晶性の板状結晶であることがわかった。この(100)の面間隔から求めた組成は、$In_{0.21}Ga_{0.79}N$ であり粒子によって組成が異なることが示唆された。

さらに $In_{1-x}Ga_xN$ 微粒子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合わせて報告する。

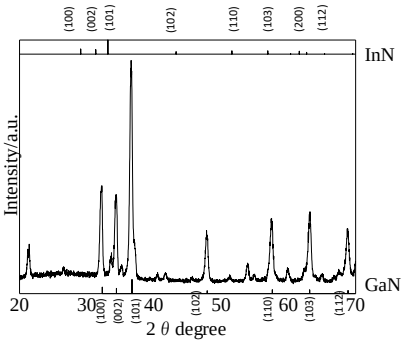


Fig. 1 合成した $In_{1-x}Ga_xN$ 微粒子の XRD パターン
In:Ga = 0.5:0.5, 450℃, 3 時間合成

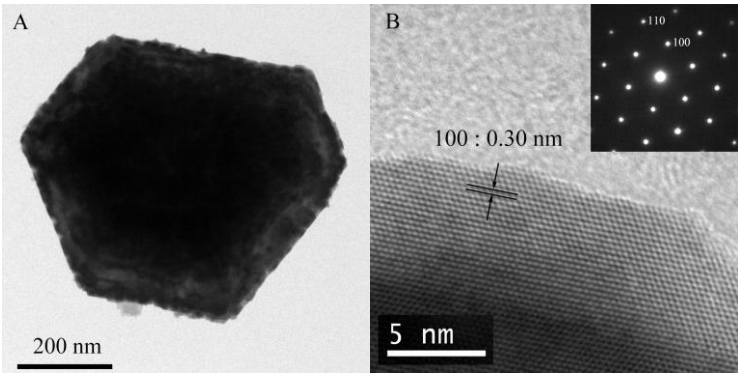


Fig. 2 合成した $In_{1-x}Ga_xN$ 微粒子の TEM 像(A)および高分解 TEM 像とその制限視野回折像(B)
In:Ga = 0.5:0.5, 450℃, 3 時間合成

[1] Gani Purwiandono, Kazuhiro Manseki and Takashi Sugiura, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 2020, **394**, 112499-112505
[2] Gani Purwiandono, Kazuhiro Manseki and Takashi Sugiura, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 37576-37581

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C02

可視光応答型多層被覆電極による第一級アミンの脱水素化反応

○姉帯一樹[1]，永井かなえ[1]，加藤　優[1]，八木一三[1]（北海道大[1]）

Dehydrogenation of Primary Amines at Multi-layered Photo-anodes
Kazuki Anetai,[1] Kanae Nagai,[1] Masaru Kato,[1] and Ichizo Yagi[1] (Hokkaido Univ.[1])

１．目的

エネルギーや資源を持続的に利用するため、再生可能エネルギーの活用が求められている。特に、無尽蔵に供給される太陽光を用いた水の電気分解によって水素を製造し、これを燃料電池システムなどで消費する持続可能なエネルギーシステムの構築が試みられている。一方、水の電気分解においてはアノードで進行する酸素発生反応に大きな過電圧が必要であるとともに、生成する酸素の工業的価値が低いため、これら欠点を克服する別の酸化反応によって酸素発生反応を代替することが有効であると考えられる。本研究では、ニッケル電極および可視光応答型多層被覆電極を用いてベンジルアミンの脱水素化反応を行い、酸素発生反応に対するエネルギー的優位性を検討し、また脱水素化生成物の分析を行った。

２．実験

ニッケル電極（Ni/FTO）は、フッ素ドープ酸化スズ（FTO）ガラス上にニッケル 20 nm をスパッタリングし、1.0 M 水酸化カリウム水溶液中で 18 h 浸漬処理することで作製した。可視光応答型多層被覆電極（Ni/Pt/CdS/FTO）は、FTO ガラス基板上に水熱合成および 673 K での加熱処理によって硫化カドミウムナノロッドを形成したのち、白金 2 nm、ニッケル 20 nm をスパッタリングし、同様に 1.0 M 水酸化カリウム水溶液で浸漬処理して作製した。Ni/FTO 電極を用いた電気化学測定は、1.0 M 水酸化カリウム水/アセトニトリル混合溶液を電解質溶液として用い、ベンジルアミン存在下または非存在下でのリニアスイープボルタンメトリーならびにクロノアンペロメトリーで行った。Ni/Pt/CdS/FTO 電極の可視光電流応答は、0.80 V vs. RHE の定電位で可視光（≥422 nm, 8.0 mW cm^{-2}）照射／非照射を繰り返すことで得た。

３．結果および考察

Ni/FTO 電極を用いた電気化学測定から、ベンジルアミンの脱水素化反応は酸素発生反応よりも 0.1 V ほど負側の電位で起こる[1] ことがわかり、水の電気分解におけるアノード反応のエネルギー負荷を低減する代替反応として本反応が有効であることが確認された。また、脱水素化生成物を ^{1}H NMR で分析したところ、目的物であるベンゾニトリルのほかに、ベンズアミドや N-ベンジリデンベンジルアミンが含まれていることがわかった。Ni/Pt/CdS/FTO 電極を用いた光電流応答（Figure 1）より、可視光（≥422 nm, 8.0 mW cm^{-2}）照射下で観察される光電流は、ベンジルアミン存在下において非存在下よりも高い値となり、1 h の間その値の低下は見られなかった。^{1}H NMR での分析の結果、ベンジルアミンの光電気化学的脱水素化生成物はベンズアミドおよび N-ベンジリデンベンジルアミンであることがわかった。

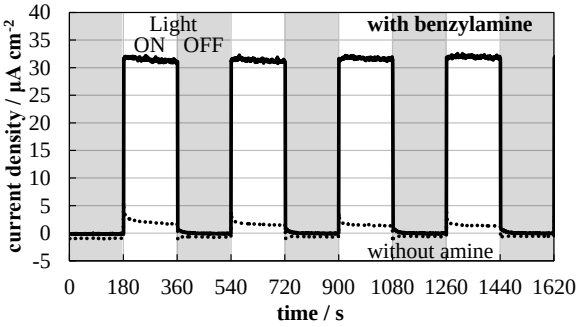


Figure 1　ベンジルアミン存在下（実線）・非存在下（破線）での Ni/Pt/CdS/FTO 電極への可視光照射／非照射に伴う光電流応答の時間依存性（@0.80 V vs. RHE）

(1) Y. Huang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 13163-13166 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C03

複合光触媒を用いた有機性廃棄物の光改質による水素生成

○長川遥輝[1]，永田衛男[1]（東理大[1]）

Photoreforming of Organic Waste into Hydrogen Using Composite Photocatalyst

Haruki Nagakawa,[1] and Morio Nagata[1] (Ridai[1])

１．目的

本研究では有機性廃棄物に対して光触媒反応を応用し，エネルギー枯渇問題，ゴミ問題の解決することを目的とする．光触媒反応は水分解や二酸化炭素還元のような $\Delta G > 0$ の「アップヒル反応」と，有機物の分解のような $\Delta G < 0$ の「ダウンヒル反応」に分類される．真の意味で光エネルギーを化学エネルギーとして蓄積するのはアップヒル反応で，特に水分解は 1972 年に本多-藤嶋効果 [1] が発表されてから精力的に研究が進められてきた．ところが，水分解反応は活性化エネルギーが大きく，実用化が可能になる高効率の反応系は未だ報告されていない．そこで，我々は活性化エネルギーが比較的小さいダウンヒル反応として，通常であれば廃棄される有機性廃棄物の分解を伴った水素生成を検討した．しかし，有機性廃棄物の多くはセルロースやタンパク質，プラスチックなどの高分子で構成されており，通常の光触媒反応だけでは分解が難しい．有機物の分解を伴った水素生成は，低分子にすることで効率よく進行する．これまでに濃アルカリ溶液を用いることでそのままでは分解が難しかったセルロースやプラスチックからの水素生成に成功したことが報告されている．[2] 本研究では，可視光全域を吸収し，効率の良い光触媒反応と熱放射が進行する CdS/SiC 複合光触媒を開発した．熱放射によってアルカリ反応溶液が高温化し，セルロースの膨潤やタンパク質の加水分解などがより効果的になり，水素生成速度が向上する．[3]

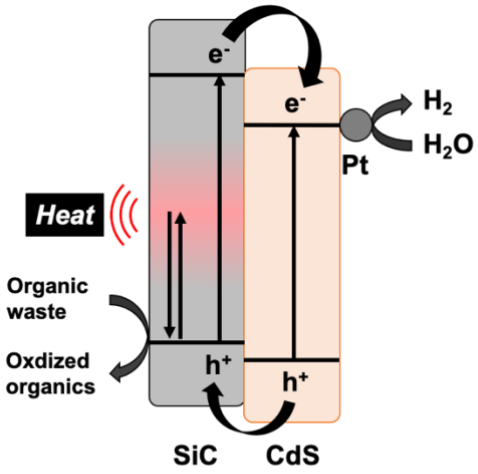


Fig. 1 Schematic of the photoreforming of organic waste into hydrogen using the Pt 1 wt% CdS/SiC composite photocatalyst.

２．実験

CdS/SiC (Pt 1wt%)複合光触媒は次の手順で合成した．SiC 粉末を $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ のエタノール溶液に分散し，$Na_2S \cdot 9H_2O$ 溶液を滴下することで，CdS/SiC 粉末を得た．その後白金を助触媒として光析出法によって担持した．光改質反応は作製した触媒を用いて行い，基質の種類，光源，水溶液の pH および温度を変更して活性を評価した．

３．結果および考察

作製した複合光触媒を用いて，セルロース系，タンパク質系，プラスチック系の有機性廃棄物の分解を伴った水素生成活性を評価した．いずれの基質の場合でも，高温・高 pH でより高い活性を示した．特に，セルロースからの水素生成はこれまでに報告されていた量子収率よりも高い効率で反応が進行した．[3] 光改質反応における複合光触媒のバンド構造モデルを Fig. 1 に示した．複合光触媒では SiC と CdS 間での電子移動により再結合が抑制される．励起電子は CdS 上の Pt 助触媒で水を還元し水素を発生させ，正孔は SiC 上で有機物の分解を進行させると考えられる．また，SiC の欠損準位由来の吸収によって長波長の光を吸収し，熱放射が生じる．CdS/SiC 複合光触媒は高温アルカリ反応液中で安定であり，100 時間以上の光照射を経ても活性が保たれることが確認された．太陽光を用いた光触媒活性評価では，実際に生活の中でゴミとして廃棄される木材や，生ごみ，廃プラスチックなどから水素が生成された．本研究の系が発展した場合，家庭ゴミの排出を減らしながら，クリーンなエネルギー源である水素を，太陽光のエネルギーを用いて生産できるため，ゴミ問題やエネルギー枯渇問題への解決策になりうる．

(1) A. Fujishima, and K. Honda, *Nature* **238**, 5358 (1972). (2) T. Uekert, C. M. Pichler, T. Schubert, and E. Reisner, *Nat. Sustain.* (2020). (3) H. Nagakawa, and M. Nagata, *ACS Appl. Energy Mater.* In press (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション9（特別講演）

座長:鳥本 司(名古屋大学)

2021年3月23日(火) 09:45 〜 10:15 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[2C04(特別講演)] 量子ドット〜高機能化・高性能化のための表面デザイン〜

○桑畑 進[1]、上松 太郎[1]（1. 大阪大学）

09:45 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2C04

量子ドット～高機能化・高性能化のための表面デザイン～

○桑畑　進，上松太郎（大阪大学）

Quantum Dots – Surface Design Aiming for High functionality

Susumu Kuwabata, Taro Uematsu (Osaka Univ.)

１．目 的

半導体光触媒で反応を行っている研究者は、電子とホールが半導体粒子内から外部へ移動し、望む反応をすべく粒子表面をデザインしている。一方、粒子内で励起電子とホールの再結合を効率よく起こして発光させる量子ドットの場合、励起電子とホールを粒子内に閉じ込めるべく粒子表面をデザインする。そのように言うと、量子ドットの知識が若干でもある方々は、「量子ドット表面を絶縁性のリガンドや、よりバンドギャップの広い半導体で表面をコートすれば良い」と言うであろう。また、この発光粒子を固体化したいと言えば、「適当なマトリックスに高密度で埋め込めば良い」と言うであろう。しかし、高エネルギーを有している励起電子と正孔は、普通のシェルやマトリックスで包んでもおとなしく粒子内で再結合せず、暴れ馬のように簡単に飛び出して量子収率を低下させてしまう。また、合成が簡単で強く発光する量子ドットは Cd 化合物に限定されており、基礎研究から実用化研究の間にあると言われる「死の谷」で低迷している。本発表者らは、量子ドットをそこから脱出させるべく、低毒性量子ドットの開発とあらゆる環境で発光できる表面設計の研究を行っている。同時に、励起電子と正孔が外部に移動することによる発光強度低下に着目し、電子移動に関する研究や新機能発現を目的とした研究も行っており、それら一連の研究を紹介する。

２．有機リガンドによる表面デザイン [1-3)]

アルキルチオールやアルキルアミン等の有機リガンドは、合成時に量子ドット表面に吸着するものもあるし、望む官能基を有するリガンドに置換する場合もある。量子ドットが溶液中に分散している場合、それらは絶縁層として機能することで、発光効率の向上に貢献している。しかし、量子ドットを消光させる分子が、リガンド層に１分子でも入り込むと発光を大きく減少させてしまう。この挙動を利用する事で量子ドットから外部の分子への電子移動速度の計測が可能であり、またバイオセンサー等へ応用することも出来る。

３．低毒性量子ドットの表面デザインによるバンド端発光の実現 [4-6)]

光励起によって強い発光を示す 12-16 族半導体である CdSe や CdTe は、合成が非常に簡単であることから、代表的な量子ドットとして長年にわたって研究され実用化が望まれていた。しかし、RoHS 指令による厳しい Cd の利用規制によって、その道は閉ざされた。12 族元素を 11 族と 13 族元素に肩代わりさせた、11-13-16 族半導体である $AgInS_2$ が強く発光することを名古屋大の鳥本教授と本発表者の共同研究で発見した。しかし、それは欠陥サイトから発しており、ブロードな発光スペクトルゆえ、CdSe のように鋭いスペクトルのバンド端発光をさせる方法の開発が望まれた。非常に難しく 10 年以上の年月を費やした後、ようやく表面デザインによって実現した（Fig. 1）。そのスペクトル幅は InP 量子ドットのそれより狭く、70%を超す量子収率が得られた。なぜ難しかったのか？の理由は、うまく行った方法が物語ってくれた。

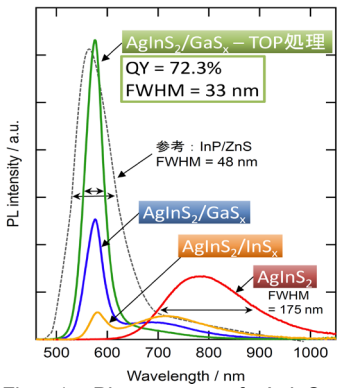


Fig. 1. PL spectra of $AgInS_2$, $AgInS_2/InS_x$, $AgInS_2/GaS_x$, and TOP-treated $AgInS_2/GaS_x$.

４．固体化のためのマトリックス [7, 8)]

「光る粒子が出来れば、堅いマトリックスにいっぱい埋め込めば良い」というわけにはいかない。下手に埋め込むと、量子ドットの表面状態が崩れて発光強度が低下する。そのような表面を乱さずに埋め込むマトリックス埋め込み法を開発中であり、MOF の利用およびゾル・ゲル反応がキーとなる技術である。そして、前者については集光性機能という副産物があった。

参考文献

1) T. Uematsu, et al., *J. Phys. Chem. C*, **120**, 16012 (2016).　2) T. Uematsu, et al., *J. Phys. Chem. C*, **113**, 21621 (2009).
3) T. Uematsu, et al., *Chem. Commun*, 7485 (2009). 4) T. Torimoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12388 (2007). 5) Torimoto, et al., *Chem. Commun*., 2082 (2010). 6) T. Uematsu, et al., *NPG, Asia Mater.*, **10**, 713 (2018). 7) Kumagai, et al., *CrystEngComm.*, **21**, 5568 (2019). 8) Kumagai, et al., *Chem. Mater.*, DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c03367.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

交流セッション

2021年3月23日(火) 10:15 〜 10:30 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

©公益社団法人 電気化学会

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション10（一般講演/学生講演）

座長:宮内 雅浩(東京工業大学)

2021年3月23日(火) 10:45 〜 11:15 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[2C06(学生講演)] **金ナノ粒子担持フッ素ドープ酸化スズを用いた水と酸素からの過酸化水素電気化学合成**

○国本 丈司[1]、納谷 真一[1]、藤島 武蔵[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）

10:45 〜 11:00

[2C07(一般講演)] 金属硫化物／窒化炭素複合体電極を用いた超低過電圧酸素発生

○八木 政行[1]、Zahran Zaki[1]、Mohamed Eman[1]、坪ノ内 優太[1] （1. 新潟大学）

11:00 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

2C06

金ナノ粒子担持フッ素ドープ酸化スズを用いた水と酸素からの過酸化水素電気化学合成

○国本丈司，納谷真一，藤島武蔵，多田弘明（近畿大学）

Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide from Water and Oxygen by Gold Nanoparticle-Loaded Fluorine-Doped Tin Oxide

Kunimoto takeshi, Naya Shin-ichi, Fujishima Musashi, and Tada Hiroaki (Kindai Univ.)

１．目的

過酸化水素(H_2O_2)は酸化剤として用いた際に水のみを副生することから環境調和型酸化剤として注目を集めており，有機合成や H_2O_2 (光)燃料電池[1]など様々な応用研究が活発に進められている．現在, H_2O_2 の大半はアントラキノン法を用いて工業的に製造されているが，この方法は多量のエネルギーと水素を使用することから，環境調和型でかつ安全な代替プロセスの開発が強く望まれる．もし太陽電池などの再生可能エネルギーで発電した余剰電力を利用し，酸素 2 電子還元反応(2e$^-$-ORR)により H_2O_2 を合成することができれば，非常に有用なプロセスとなる($H_2O + 1/2O_2 \rightarrow H_2O_2$, $\Delta_rG^0 = +103.1$ kJ mol^{-1})．この電気化学セルのカソード材料は, 1) ORR に対する高い電極触媒活性を持つこと, 2) 高い 2e$^-$-ORR 選択性を持つこと, 3) H_2O_2 分解に対する活性が低いこと, 4) 長期安定性, 5) 低毒性，という条件を満たす必要がある．以前我々は，金ナノ粒子担持酸化チタン (Au/TiO_2)が 2e$^-$-ORR に対して高い光触媒能を有することを報告するとともに[2]，酸化スズ(SnO_2)が H_2O_2 分解反応に対してほぼ不活性であることを見出した[3]．従って，金ナノ粒子担持フッ素ドープ酸化スズ(Au/FTO)は, H_2O_2 合成用電気化学セルのカソードとして非常に有望である．

本研究では，グラッシーカーボン (GC, anode) | 0.1 M $NaClO_4$ (pH 3) | Nafion® | 0.1 M $NaClO_4$ (pH 3) | Au/FTO (cathode)の構造を持つ 2 区画 2 電極系電気化学セルを作製し，過酸化水素の電気化学合成について，特に金ナノ粒子の 2e$^-$-ORR 電極触媒作用に注目して検討を行った．

２．実験

pH 調整剤として尿素を用いた析出沈殿法[4]により FTO 電極上に金ナノ粒子を担持した. FTO 電極(TEC7，シート抵抗 7 Ω, Aldrich 製)を，尿素を含む塩化金酸溶液中に浸漬し，80°C で 18 時間加熱した．洗浄・乾燥後，500°C で 1 時間焼成することで Au/FTO を得た．この場合に，塩化金酸濃度を変えることで金の粒径(d_{Au})と担持量(x_{Au})を制御した. GC アノード，Au/FTO カソード，0.1 M $NaClO_4$ 電解質溶液(pH 3)を用いて，ナフィオン膜により両電極溶液を分画した 2 区画セルを作製し, H_2O_2 生成能を評価した．

３．結果および考察

析出沈殿法における塩化金酸濃度(C_0)の増加に伴なって，金粒子の平均サイズ（d_{Au}）は，7.4 nmから55.8 nmまで変化した．まず，Au/FTOを作用極とする3電極セルを用いて酸素還元特性を検討した. **Fig. 1**に示す酸素飽和状態の電解質溶液中での電流電位曲線において，FTO電極では, -0.5 Vまで還元電流が流れないのに対して，Au/FTOでは0 V付近から還元電流が立ち上がっている．Au/FTOでもアルゴン雰囲気下では-0.4 V付近まで還元電流が流れていないことから，酸素飽和下での0 ~ -0.4 Vでの電流は酸素還元によるものであることがわかる．興味深いことに, d_{Au}がORRにおける立ち上がり電位(E_{on})に大きく影響し, d_{Au}が小さいほどE_{on}が貴な電位方向にシフトした．このAu/FTOを用いた2区画2電極系電気化学セルをセル電圧1.8 Vで駆動することにより, 90%近いファラデー効率で長時間安定にH_2O_2を得ることに成功した．

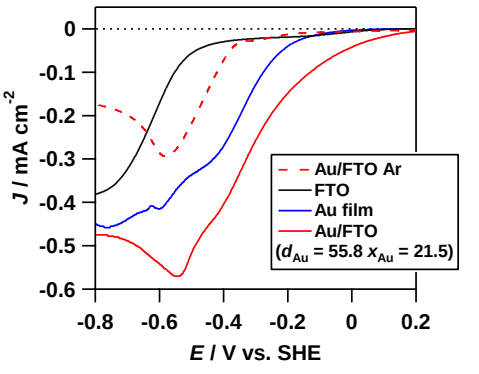


Fig. 1. Linear sweep voltammograms obtained with Au/FTO in an O_2-saturated 0.1 M $NaClO_4$ electrolyte solution (pH 3).

(1) T. Masuda, M. Fujishima and H. Tada, *Electrochem. Commun.* **93**, 31 (2018).
(2) M. Teranishi, S. Naya, H. Tada, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7850 (2010).
(3) K. Awa, S. Naya, M. Fujishima, H. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 7797 (2020).
(4) R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7634 (2002).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C07

金属硫化物／窒化炭素複合体電極を用いた超低過電圧酸素発生

○八木 政行、Zahran Zaki、Mohamed Eman、坪ノ内 優太（新潟大学）

O_2 evolution with a very low overpotential using a metal sulfide / carbonitride hybrid electrode
Masayuki Yagi, Zaki Zahran, Eman Mohamed, Yuta Tsubonouchi (Niigata University)

１．目的

持続可能な未来社会を実現するためには、再生可能エネルギーを利用した高効率水素製造技術によるエネルギー供給システムの開発が重要であることから、電気化学的に水を分解して水素を製造する水電解セルに関する研究が盛んに進められている。水電解におけるセルの全過電圧 η_{cell}^{10}（上付きの数字は、到達する触媒電流密度を表す。）は、アノードの酸素発生過電圧 η_{O2}^{10} とカソードの水素発生過電圧 η_{H2}^{10} との和で表される。したがって、高性能水電解の実現には、酸素発生アノードと水素発生カソードの両方において優れた電極触媒の開発が必須である。これまでに報告されている最高水準の電極触媒では、η_{H2}^{10} が 40-100 mV 程度であるのに対して、η_{O2}^{10} は 180-300 mV と未だ大きく、酸素発生アノードは水電解セルの開発のボトルネックとされている。[1]本研究では、η_{O2}^{10} = 32 mV で酸素発生反応を促進するニッケル硫化物／炭素材料複合電極触媒の簡便合成に成功した。さらに、本電極をアノードに用いた水電解セルが極めて小さい過電圧（η_{cell}^{10} = 72 mV）で効果的に水素を製造することを見出した。

２．実験

ニッケル硫化物／炭素材料複合電極の LSV、CCP は、1.0 M KOH 水溶液中で測定した。バルク電解にいて発生した酸素はガスクロマトグラフィーで分析した。バルク電解前後の電極を XRD、SEM-EDS および TEM でキャラクタリゼーションを行った。

３．結果および考察

ニッケル硫化物／炭素材料複合電極の XRD、SEM-EDS および TEM 観察から、硫化ニッケル（NiS_x）をコア、カーボンナイトライド（C_3N_4）をシェルとした直径 30-50 nm の結晶性ナノワイヤ（NiS_x/C_3N_4）がニッケル多孔体表面に高密度で集積していることが示された。NiS_x/C_3N_4 電極の 1.0 M KOH 水溶液中における定電流電解実験（10 mA/cm^2）では、極めて小さい過電圧（η_{O2}^{10} = 32 mV）で 5 時間に渡り安定な触媒電流が観測され、ファラデー効率は 100 %と見積もられた。C_3N_4 を含まない NiS_x 電極では、電解開始から触媒活性は低下して、3 時間での過電圧は η_{O2}^{10} = 234 mV まで増加した。以上の結果から、C_3N_4 と NiS_x の複合化が安定かつ低過電圧な触媒反応に重要であることが明らかになった。

1.0 M KOH 水溶液中において、NiS_x/C_3N_4 電極をアノード（η_{O2}^{10} = 32 mV）、白金担持 NiS_x/C_3N_4 電極をカソード（η_{H2}^{10} = 40 mV）とした水電解二極セルを開発した。本電解セルは 1.3 V の極めて小さい印過電圧（η_{cell}^{10} = 72 mV）で水の分解を促進し、100 %のファラデー効率で化学量論的に水素と酸素が生成することを明らかにした。さらに、市販のアルカリマンガン電池（起電力 1.5 V）に本電解セルを接続した結果、40 mA/cm^2 の触媒電流が観測され、両極表面では水素と酸素の気泡の発生が確認された。

【参考文献】
1) Zahran, Z. N., Tsubonouchi, Y., Mohamed, E. A., Yagi, M. *ChemSusChem* 12, 1775–1793 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション11（受賞講演）

座長:立間 徹(東京大学)

2021年3月23日(火) 11:15 〜 11:45 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[2C08(受賞講演)] 普遍元素を用いた多電子移動電極触媒の創製

○山口 晃[1]（1. 東京工業大学）

11:15 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2C08

普遍元素を用いた多電子移動電極触媒の創製

○山口晃[1]（東工大[1]）

Development of multi-electron transfer electrocatalysts based on earth-abundant elements
Akira Yamaguchi,[1](Tokyo Institute of Technology[1])

１．目的

エネルギー、および物質変換の中核を担う電気化学反応における電極触媒の開発では、如何にして多電子移動を効率的に駆動するか、は重要な設計指針である。特に、貴金属に頼らず、自然界に豊富に存在する普遍元素から電極触媒としての機能を引き出す際には、新たなデザイン戦略や研究アプローチが求められる。本発表では、生物学、地球科学、計算科学の知識・手法を用いて 1. 酸化マンガン(MnO_2)を用いた O_2 発生触媒開発、2. 金属硫化物を用いた CO_2 還元触媒の模索、3. 高温電気化学による物質合成に関して主に紹介する。

２．実験

(2.1 MnO_2 を用いた O_2 発生触媒開発) α-MnO_2 を FTO 電極上に塗布したものを作用極として用いた。O_2 発生能の評価は 0.5M Na_2SO_4 (pH = 7)を電解質として用い、三電極系で行った。

(2.2 金属硫化物を用いた CO_2 還元触媒の模索) 金属硫化物をカーボンペーパー上に塗布したものを作用極として用いた。CO_2 雰囲気下において定電位保持(-0.8 V vs. RHE)を行い、生成物を分析することで活性の評価を行った。また、活性に寄与するパラメータを抽出するため、LASSO 法ならびに PLS 法による重回帰分析を試みた。

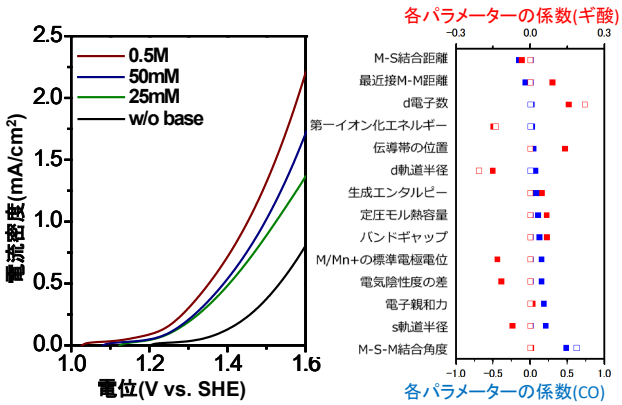


Fig. 1. (left) O_2 evolution activity of α-MnO_2 in the presence of pyridine. (right) Results for (closed) PLS and (open) LASSO analysis for (red) HCOOH and (blue) CO production on metal sulfides.

(2.3 高温電気化学による物質合成) 東工大地球生命研究所(ELSI)と共同で開発した高温電気化学フローリアクターを用い、温度(80、100、160℃)ならびに圧力(0.1 MPa ~ 4 MPa)の独立制御下において MnO_2 の電析を行った。前駆体溶液は 0.5 M $MnSO_4$/0.2 M H_2SO_4 を用い、電析は Ti 基板上に 10 mA/cm^2 で 10 分間行った。

３．結果および考察

(3.1MnO_2 を用いた O_2 発生触媒開発) MnO_2 は塩基性では高い O_2 発生活性を有するものの、中性 pH ではその活性は大きく低下する。自然界の光合成 O_2 発生中心では協奏的プロトン−電子移動が進行しているのに対して、人工の MnO_2 ではこれが起こっていないことから着想を得て、電解質にプロトン移動を誘起可能なピリジンを添加することで、中性 pH での MnO_2 の O_2 発生活性を大幅に向上させた[1]。

(3.2金属硫化物を用いたCO_2還元触媒の模索) 9 種類の金属硫化物(MnS, Fe_3S_4, CoS_2, NiS_2, CuS, ZnS, Ag_2S, CdS, MoS_2)を合成し、その CO_2 還元活性を評価したところ、CO 生成においては Ag_2S や CdS、ギ酸生成においては CuS、NiS_2、MoS_2 が調べた中では高い活性を示した。また、得られた活性に対して重回帰分析を行ったところ、硫化物上での CO 生成においては構造的なパラメータが、ギ酸生成においては電子的なパラメータが活性に寄与していることが明らかになった。

(3.3 高温電気化学による物質合成) MnO_2 の電析時に温度及び圧力を変化させることで、温度変化においては結晶性の向上がみられ、圧力変化においては最大 0.2 %程度の格子の圧縮がみられた。さらに、高温で電析した酸化マンガンサンプルは低温のものと比較して高い O_2 発生活性を示し、本手法が触媒開発において有力な方法であることを示した。

以上より、本研究では自然界に普遍的に存在する MnO_2、および金属硫化物を用いての電極触媒開発に向け、新たな知見を提示するものである。

(1) A. Yamaguchi, R. Inuzuka, T. Takashima, T. Hayashi, K. Hashimoto, R. Nakamura, *Nat. Commun*. **5**, 4256 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

【光電気化学とエネルギーの変換】

セッション12（一般講演/学生講演）

座長:伊藤 省吾(兵庫県立大学)

2021年3月24日(水) 09:00 ～ 09:45 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[3C01(学生講演)] Controlling Photochemical Properties of Ag(In,Ga)(S,Se)$_2$ Quantum Dots for near-IR Bioimaging

○Rismaningsih Nurmanita[1]、Yamauchi Hiroki [1]、Kameyama Tatsuya [1]、Taro Uematsu [2]、Kuwabata Susumu [2]、Torimoto Tsukasa[1] （1. 名古屋大学、2. 大阪大学）

09:00 ～ 09:15

[3C02(学生講演)] DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$複合膜を用いたアントラセン誘導体のアップコンバージョン電気化学発光

○小澤 竜輝[1]、南 晴貴[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大院工）

09:15 ～ 09:30

[3C03(一般講演)] Ge/銅イオン系増感型熱利用発電における酸化還元反応の確認

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

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

3C01

Controlling Photochemical Properties of Ag(In, Ga)(S, Se)$_2$ Quantum Dots for Near-IR Bioimaging

Rismaningsih Nurmanita[1], Yamauchi Hiroki[1], Kameyama Tatsuya[1], Taro Uematsu[2], Kuwabata Susumu[2], Torimoto Tsukasa[1] (1. Nagoya University, 2. Osaka University)

1. Objective

One of the most exciting applications of nanotechnology is the use of luminescent quantum dots (QDs) for bio-medical imaging. QDs have gained immense attention as versatile fluorescent bio-probes for imaging and sensing applications owing to their unique luminescence and photochemical properties. Compared to conventional organic dyes and fluorescent proteins, QDs have numerous advantages, such as intense luminescence, high quantum yield, high molar extinction coefficient, resistance to photo-bleaching, broad excitation with narrow emission bands, etc., that make them ideal for high contrast optical imaging of biological systems. However, since commercially available QDs contained highly toxic Cd elements, Cd-free multinary quantum dots are preferred. Recently, group I-III-VI-based multinary QDs, such as ZnAgInS[1], AgInGaS[2], and AgInGaSe[3], have been an environmentally benign alternative to conventional binary QDs. Their photochemical properties were controlled through the composition of QDs as well as their particle size. Controlling the composition of QDs containing multinary chalcogen elements is expected to be another strategy to tune their physicochemical properties, but the method to prepare such QDs is still being a challenge. Therefore, in this study, we developed the strategy to prepare Ag(In, Ga)(S, Se)$_2$ QDs, which had tunable photochemical properties, such as controlled energy gap (E_g) and photoluminescence in the visible and near-IR regions, being dependent on the ratio of Se/S in the particles.

2. Experimental Methods

AIGSSe QDs were synthesized by a solution-phase synthesis method. A mixture of AgOAc, In(acac)$_3$, and Ga(acac)$_3$ was used as a metal ion precursor, and that of thiourea and selenourea was used as a chalcogen precursor. These were added to a test tube with a mixture solvent of oleylamine and dodecanethiol, in which the ratio of Se/(Se+S) varied from 0 to 1.0. The solution was heated at 100~250 ºC, and then formed QDs were isolated by adding methanol. The resulting wet precipitates were washed several times with methanol, followed by dissolving in chloroform. Thus-obtained AIGSSe QDs were surface-coated by GaS_x shell. Furthermore, these QDs were incorporated to liposomes to make them dissolved in aqueous solution.

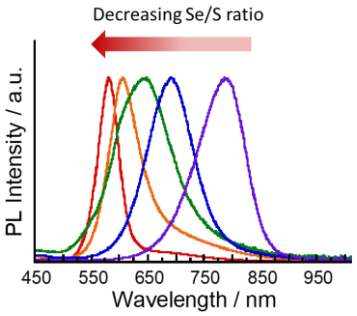


Fig. 1 PL spectra of AIGSSe@GaS_x QDs.

3. Results and Discussion

The E_g of AIGSSe QDs was varied from 2.0 eV to 1.4 eV by changing the Se/(S+Se) ratio in preparation from 0 to 1.0. Although the as-prepared AIGSSe QDs showed a weak broad PL peak assigned to defect-site emission, the surface coating with GaS_x shell removed the broad PL peak and then enhanced a sharp band-edge emission peak. The PL peak wavelength was red-shifted with a decrease in the E_g of QDs. TEM analysis revealed that core-shell-structured AIGSSe@GaS_x QDs had a spherical shape with an average size of ca. 4 nm, being slightly larger than that of AIGSSe QDs used as a core. The valence band edge of the QDs, estimated by the PYSA measurement, was positively shifted with an increase in the Se/(S+Se) ratio. The AIGSSe@GaS_x QDs were successfully applied as a near-IR PL probe for *in vivo* bioimaging, by incorporating QDs into water-soluble liposomes followed by injecting them into the back of a mouse.

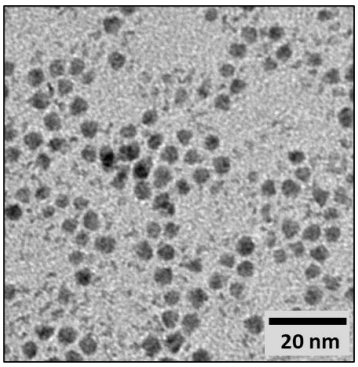


Fig. 2. A TEM Image of AIGSSe@GaS with Se/(Se+S) = 0.5.

[1] T. Kameyama, et al., *J. Phys. Chem. C* **2018**, *2*, 13705-13715.
[2] T. Kameyama, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 42844-42855.
[3] T. Kameyama, et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 3275-3287.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3C02

DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$複合膜を用いたアントラセン誘導体のアップコンバージョン電気化学発光

○小澤竜輝，南晴貴，中村一希，小林範久（千葉大院工）

Upconverted Electrochemiluminescence of Anthracene Derivative with DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$ Hybrid Film

Ryuki Ozawa, Haruki Minami, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

１．目的

電気化学発光（ECL）は、発光性化合物の電気化学的な励起状態形成に基づく発光現象である。我々は、橙色発光を示す ECL 材料である Ru(bpy)$_3^{2+}$を、ポリアニオンである DNA との静電的相互作用を利用して電極上に固定化することで、50 μs 以下の非常に高速な ECL 応答を示すことを明らかとした [1]。また、Ru(bpy)$_3^{2+}$と青色発光を示す ECL 材料であるジフェニルアントラセン（DPA）を組み合わせることで、アップコンバージョン ECL の発現が可能となることを報告した [2]。本研究では、高速 ECL 応答を示す DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$複合膜電極に DPA を導入することで、電気化学誘起アップコンバージョンを利用した高速応答青色 ECL の発現を目指した。

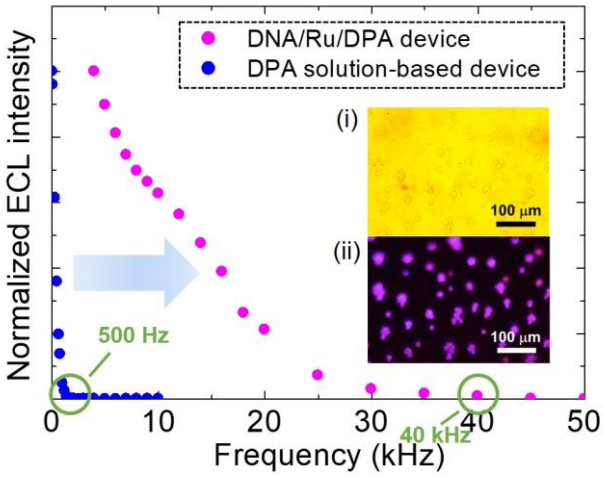


Fig. 1 Frequency dependence of ECL intensity in the DNA/Ru/DPA device and DPA solution-based device under the application of rectangular wave ±4.0 V AC. Inset: Microscopic image under (i)bright field and (ii)application of rectangular wave ±4.0 V, 10 kHz AC in the DNA/Ru/DPA device.

２．実験

洗浄した ITO 基板（4 cm^2）上に 10k bps の DNA 水溶液（リン酸基濃度:5 mM）をキャストし、真空乾燥することで DNA 膜修飾電極を構築した。この電極を 10 mM の Ru(bpy)$_3^{2+}$水溶液に浸し、−1.5 V の電界を 60 s 印加することで、電気泳動により Ru(bpy)$_3^{2+}$を DNA 膜に導入した。電界印加後、真空乾燥を行うことで DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$複合膜電極を作製した。20 mM の DPA および 100 mM の TBAP を含む PC/トルエン（1:1）溶液を電解液として、DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$複合膜電極間に 300 μm のスペーサーを介して挟み込み、“DNA/Ru/DPA 複合 ECL 素子”を作製した。比較のため、電解液に DPA を 20 mM の濃度で溶解させ、これを同様の方法で未修飾の ITO 電極間に挟み込み、“DPA 単体 ECL 素子”を作製した。これらの素子に±4.0 V の交流電圧を印加し、周波数を制御した際の ECL 特性の検討および光学顕微鏡による発光観察を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に、DNA/Ru/DPA 複合 ECL 素子、DPA 単体 ECL 素子に、電圧を±4.0 V に固定して高周波数側から交流電圧を印加した際の ECL 強度の周波数依存特性を示す。DPA 単体 ECL 素子では、DPA に起因する青色発光が 500 Hz（半周期:1 ms）から得られた。このミリ秒レベルの応答速度は、これまでに報告している溶液系交流 ECL として妥当である。それに対して DNA/Ru/DPA 複合 ECL 素子では、DPA に起因する青色発光が 40 kHz（半周期:13 μs）から得られ、ECL の立上り応答時間が飛躍的に高速化することが明らかとなった。また、10 kHz の交流電圧印加時に光学顕微鏡による ECL 観察を行うと、この DPA の青色発光は Ru(bpy)$_3^{2+}$の凝集部からのみ観察された（Fig. 1 insets）。さらに、DNA/Ru/DPA 複合 ECL 素子中における電圧依存特性を調べたところ、青色発光は DPA が酸化還元反応を起こさない低電圧から得られることが明らかとなった。以上のことから、この青色 ECL の高速応答は、凝集部に存在する Ru(bpy)$_3^{2+}$の高周波交流電圧での電気化学的励起状態形成に引き続き、溶液中の DPA への三重項-三重項エネルギー移動および DPA の三重項-三重項消滅アップコンバージョンに基づくものと考えられる。

(1) S. Tsuneyasu, R. Takahashi, H. Minami, K. Nakamura, and N. Kobayashi, *Sci. Rep.* **7**, 8525 (2017).
(2) H. Minami, T. Ichikawa, K. Nakamura, and N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **55**, 12611 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3C03

Ge/銅イオン系増感型熱利用発電における酸化還元反応の確認

○松下 祥子、樋田 圭晴、池田 拓未、木幡 春輝、関谷 颯人、宋 皓同、磯部 敏宏、中島 章 (東工大)

In-situ observation of Cu^{+}/Cu^{2+} redox reaction in Ge sensitized thermal cells

Sachiko Matsushita, Yoshiharu Hida, Takumi Ikeda, Haruki Kohata, Hayato Sekiya, Song Haotong, Toshihiro Isobe, and Akira Nakajima (Tokyo Tech.)

１．目的

増感型熱利用電池(STC)は、色素増感型太陽電池における色素を半導体に変え、熱励起電荷で酸化還元反応を起こす、新しい熱エネルギー変換システムである[1,2]．熱源に埋めて電気が取り出せるため、壁の中、地下など設置場所を選ばない．また色素増感型太陽電池同様に、軽い薄層シート型セルにすることができ、デザイン的にも優位である．すでに液晶ディスプレイ、真夏のアスファルトでの Bluetooth 通信機器の作動などが確認されているが、その発電原理には未解明の部分が多い．例えば、数ある STC の中で最も社会実装に近い Ge 半導体と銅イオン含有高分子電解質の組み合わせでは、発電中の電気化学的挙動、ならびに長時間発電後の電極表面・電解質の変性の有無を解析することにより「Ge 半導体の熱励起電荷により発電している」と結論付けており[3]、真に銅イオンの酸化還元反応が電極表面で起きているかを直接観察した例はない．そこで今回、我々は、Cu^{+}と Cu^{2+}の色の違いを利用して、STC 発電時における酸化還元反応の直接観察を試みた．

２．実験

ホウケイ酸ガラスキュベット（10×10×45 mm）の内側面に、エタノール洗浄を行った 透明電極（FTO, 9×9×50 mm）とフッ酸エッチングを行った n-Si/Ge 基板(9×9×50 mm)をそれぞれ対面になるようにエポキシ樹脂により貼り付け、グローブボックス内に導入した．この時、Ge 側が透明電極と向き合うように設置した．グローブボックス内で、ポリエチレングリコール 600(PEG, 1 g)に銅イオン総量が 0.25 mmol、かつイオン組成比が Cu^{+}:Cu^{2+}=1:1 となるよう CuCl および $CuCl_2$ を混合し、導入したキュベットに 2.5 mL 注入した．本キュベットに熱が渡るよう、15×15×15 mm の垂直孔を中心にあけた銅製ホルダーにキュベットを入れ、グローブボックス内のホットプレート上で加熱した．キュベット上に貼りつけたサーモラベルにより測定したキュベット温度は 75-80℃で一定であるようにした．n-Si/Ge 基板を作用極、FTO 基板を対極となるようにグローブボックス外の電気化学測定システムに接続し、電流電圧特性および長期放電測定を行うと同時に電解液の様子を固定カメラで撮影した．撮影した画像を ImageJ の Gray value を用いて色変化を数値化した．

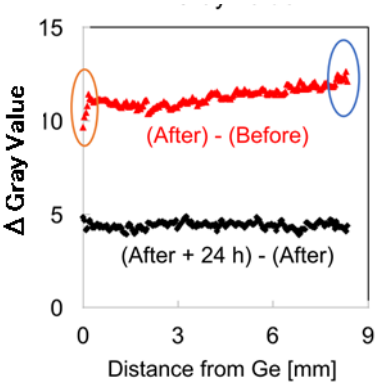


Fig. 1. Δgray value at the distance from Ge surface.

３．結果および考察

本キュベットセルは、設定温度において、放電電流 10 μA で 4.3 時間程度放電が持続した．発電前(Before)、発電終了後(After)、発電後 24 時間の熱源放置後(After + 24 h)それぞれの画像について、電極間に沿って取得した Gray value(輝度)の差分に関するプロファイルを Fig. 1 に示す．輝度の増加量に関して、24 時間の熱源放置(Black)では位置による違いは見られないが、放電前後では Ge 表面に近づくほど差分が小さく（赤丸）、FTO 表面に近づくほど増大した(青丸). PEG に溶解した状態では、Cu^{+}イオンは無色、Cu^{2+}イオンは褐色である．これらの事から、本観察により、Ge 電極表面で Cu^{+}→Cu^{2+}の酸化反応が、FTO 電極表面で Cu^{2+}→Cu^{+}の還元反応が生じていることが示唆された．

1 S. Matsushita, A. Tsuruoka, E. Kobayashi, T. Isobe, A. Nakajima, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 649.
2 松下祥子, 鶴岡あゆみ, 佐野翔哉, 佐藤完, 日本 特許登録第 6803076 号, **2015**.
3 S. Matsushita, T. Araki, B. Mei, S. Sugawara, Y. Inagawa, J. Nishiyama, T. Isobe, A. Nakajima, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 18249.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション13（受賞講演）

座長:小林 範久(千葉大学)

2021年3月24日(水) 09:45 〜 10:15 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[3C04(受賞講演)] 有機ー無機ハイブリッド構造を有する光機能デバイスの創製

○石井 あゆみ[1,2] （1. 桐蔭横浜大学、2. JSTさきがけ）

09:45 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

3C04

有機－無機ハイブリッド構造を有する光機能デバイスの創製

○石井あゆみ[1,2]（桐蔭横浜大学[1]，JST さきがけ[2]）

Development of photo-functional devices based on organic-inorganic hybrid structures

Ayumi Ishii[1,2] (Toin Univ. of Yokohama,[1] JST PRESTO[2])

光は、強度・波長（エネルギー）・偏光性・時間（速度）などの様々な情報（物理量）や機能を含んでいる。量子光学から生体機能の解明、エネルギー利用に至るまで、光の物理量に対する計測技術や光の利用技術の発展は必要不可欠である。本研究では、特に、微弱な光や偏光、近赤外光などの“見えない光”の検出と操作を可能とする物質系の創製と光エレクトロニクスへの応用を目指し、研究を進めている。これまでに、有機–無機ハイブリッド構造におけるヘテロ界面を利用し、物質の光吸収により生じる光電変換やエネルギー変換過程を精密に制御することで、見えない光の増幅・変換・検出に成功した。本発表では、その代表的な研究成果を紹介する。

1. 有機-無機ハイブリッド界面の精密制御による光電流増幅と高感度光検出

既存の無機半導体を用いた素子で微弱な光を検出する場合、高電圧印加や極低温冷却などが必要である。本研究では、超高感度な光検出を低電圧駆動・常温常圧下で実現すべく、ペロブスカイト化合物と金属錯体を融合した新しい光検出素子を開発した。例えば、有機半導体とハロゲン化鉛ペロブスカイトを、金属イオンを介し配位結合により化学的に接合すると、トンネル電子注入を光により誘起する特異界面を形成することができる。このヘテロ界面を利用することで、非常に低い駆動電圧（＜1V）で、微弱な光を 2000 倍以上の電気信号として増幅しセンシングすることに成功した[1, 2]。

2. 一次元らせん構造を有する有機-無機ハイブリッド薄膜の構築と円偏光検出

現存の光検出素子で偏光を検出する場合、フィルタを積層する必要があるため、検出感度や消光比の低下が問題となる。本研究では、円偏光を高感度に直接検出するための新しい結晶薄膜と円偏光検出素子の開発を進めている。これまでに、有機キラル分子と無機錯イオンのヘテロ界面を溶液中で制御することで、一次元らせん構造を有する無機結晶薄膜の作製に成功した。例えば、ハロゲン化鉛ペロブスカイトからなる鎖状構造は、有機キラル分子との相互作用により系全体にキラル配向が誘起される。その結果、有機キラル分子よりも数千倍強い円偏光二色性を示すことが明らかとなった。さらに、一次元らせん結晶薄膜を受光層として用いた光検出素子を作製し、右あるいは左円偏光を選択的に高い消光比で検出することに成功した[3]。

3. 色素増感型アップコンバージョンナノ粒子の開発と近赤外受光素子への応用

本研究では、太陽光程度の微弱な近赤外光を高い効率で可視光に変換することを目的とし、有機色素（エネルギードナー）と希土類イオン（エネルギーアクセプター）を界面で融合（錯形成）することで生じる分子内エネルギー移動を利用した色素増感型の新しいアップコンバージョン材料の開発を進めている[4,5]。これまでに、界面錯形成とシェル構造の最適化により、微弱な近赤外光照射に対し、10%に近い内部量子収率で青、緑、赤色のアップコンバージョン発光が得られている。さらに、本研究で開発した色素増感型アップコンバージョンナノ粒子をペロブスカイト系可視光検出素子に組み込むことで、近赤外から可視へのエネルギー変換による近赤外光領域の光検出に成功した。その外部変換効率は 80%に達している[6]。

4. 一光子吸収二光子発光を示すヘテロ金属ハイブリッド結晶薄膜の構築と高輝度近赤外発光 LED の開発

近赤外発光デバイスとして、バンドギャップの狭い有機色素や量子ドットなどが広く研究されているが、低い内部発光量子効率やキャリア移動度といった点で高輝度な発光を得ることが難しい。これに対し本研究では、一光子吸収二光子発光過程を利用した高輝度な近赤外発光材料（薄膜）の開発を進めている。これまでに、無機錯イオン（$[PbCl_6]^{4-}$）と希土類イオン（Yb^{3+}）の配列を精密に制御した結晶薄膜において、一光子吸収二光子発光過程による超高輝度な近赤外発光を促すことに成功した（内部量子効率＞100%）[7]。デバイス（LED）化にも成功しており、近赤外領域での電界発光の外部変換効率（EQE）は 6%にまで達した[8]。

有機－無機ハイブリッド構造と界面を駆使した本成果は、本質的な限界を持たない光の高度な情報を未踏の光機能やエネルギーとして導くことを可能とする新しい光機能デバイスの創製に関わるものである。本研究を遂行するにあたり、桐蔭横浜大学宮坂力先生ならびに JST さきがけ光極限領域（研究総括：植田憲一先生）に多大なご支援をいただいた。ここに感謝の意を表する。

References

(1) A. Ishii, A. K. Jena, T. Miyasaka, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 5935 (2019).
(2) A. Ishii, T. Sakai, et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **10**, 5706 (2018).
(3) A. Ishii, T. Miyasaka, *Science Adv.*, **6**, eabd3274 (2020).
(4) A. Ishii, Y. Adachi, A. Hasegawa, M. Komaba, S. Ogata, M. Hasegawa, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **20**, 44 (2019).
(5) A. Ishii, M. Hasegawa, *Sci. Rep.*, **7**, 41446 (2017).
(6) A. Ishii, T. Miyasaka, in preparation.
(7) A. Ishii, T. Miyasaka, *J. Chem. Phys.*, **153**, 194704 (2020).
(8) A. Ishii, T. Miyasaka, *Adv. Sci.*, **7**, 1903142 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3.光電気化学とエネルギーの変換

交流セッション

2021年3月24日(水) 10:15 〜 10:30 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

©公益社団法人 電気化学会

S3.光電気化学とエネルギーの変換

セッション14（一般講演）

座長:松下 祥子(東京工業大学)

2021年3月24日(水) 10:45 ～ 11:30 S3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：光電気化学研究懇談会

[3C06(一般講演)] ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体において光誘起されるイオン輸送

○柳田 真利[1]、白井 康裕[1]、Khadka B. Dhruba[1]、宮野 健次郎[1]（1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

10:45 ～ 11:00

[3C07(一般講演)] CuIやアセチレンブラックを正孔輸送材料として用いたペロブスカイト太陽電池の性能評価

○須永 聖[1]、渡邉 嶺斗[1]、昆野 昭則[1]（1. 静岡大学）

11:00 ～ 11:15

[3C08(一般講演)] 完全非真空プロセスで製造可能な炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池の最適化

○辻 流輝[1]、田中 健一朗[1]、大石 虹太[1]、永野 佑磨[1]、足立 敦哉[1]、鶴岡 脩真[1]、伊藤 省吾[1]（1. 兵庫県立大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

3C06

ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体において光誘起されるイオン輸送

○柳田 真利、白井 康裕、カダカ B. ドゥラバ、宮野 健次郎（国立研究開発法人 物質･材料研究機構）

Photoinduced ionic redistribution of lead halide perovskite solar cells

Masatoshi Yanagida, Yasuhiro Shirai, Khadka B. Dhruba, and Kenjiro Miyano (National Institute for Materials Science)

１．目的　ハロゲン化鉛ペロブスカイト薄膜は 100 ℃程度の低温プロセスで作製可能で，可視光領域に大きな吸光係数(~10^5 cm^{-1})，適切なバンドギャップ(~1.6 eV)，長い拡散長(~1 μm)を有することからその太陽電池は高い光電変換特性を示す．同時にペロブスカイト内部では，I^-や Br^-或いはその空乏（カチオン）などのイオンが動くとされ，電流−電圧曲線のヒステリシスや特異な電流過渡応答を示すことが報告されている [1]．しかし電流応答はイオンの動きに加えて電子や正孔の挙動を含んでおり，分離にはモデルが必要である．またイオンが動く直接的な観測はペロブスカイト薄膜上で行われ，太陽電池の実デバイスでは行われてこなかった [2]．今回，光学的に透明な $CH_3NH_3PbI_3$ ペロブスカイト太陽電池を作製し，ペロブスカイト層(厚み 240 nm)において光誘起されるイオンの動き(イオン輸送)を透過率変化で観測したので報告する [3]．

２．実験　$CH_3NH_3PbI_3$ ペロブスカイト太陽電池のデバイス構造は indium tin oxide (ITO) / NiOx / perovskite / phenyl-C_{61}-butyric-acid-methyl ester (PCBM) / aluminum doped zinc oxide (AZO) / ITO であり，光学的に透明である．光は NiOx（正孔輸送層）側から照射した．520 nm のポンプ光を，疑似太陽光(100 $mWcm^{-2}$)照射下で得られる短絡電流密度(J_{SC})から 0 $mAcm^{-2}$ になるように強度変調し，かつ変調周波数を 103 Hz から 10 mHz 付近まで変化させ，短絡したデバイスに照射した．そして変調に同期する 680 から 820 nm のプローブ光の透過率変化(Δ*T*/*T*)を測定した．

３．結果および考察　図 1(a)と(b)にプローブ光 750 nm の時の透過率変化（Δ*T*/*T*）の Cole-Cole プロットとプローブ光波長に対するΔ*T*/*T* のスペクトルをそれぞれ示した．図 1(b)のスペクトル形状はペロブスカイトの定常状態の透過スペクトル(*T*)に対し，全体を 0.2 nm 短波長側へシフトさせたスペクトルとの差に一致した．Δ*T*/*T* スペクトルは電子や正孔の挙動に由来する photobleaching の過渡吸収スペクトルと一致するが，図 1(a)の円弧におけるΔ*T*/*T* の虚部の最小値が 50 mHz 付近に観測され，ピコ秒領域の電子や正孔の挙動に比べて，非常に遅い過程であることがわかった．また Cole-Cole プロットのフッィティングから拡散係数が 10^{-10}~10^{-11} cm^2s^{-1} と見積もられ，文献 [1] のイオンの拡散係数と一致することから，ペロブスカイト中においてイオン輸送が光によって誘起され，Δ*T*/*T* スペクトルとして観測されると考えた．数値計算の結果からペロブスカイト/電荷輸送層界面からペロブスカイト側にイオンが分布しており，光によって生じた電子と正孔の輸送特性の差を反映して，ペロブスカイト中の電荷中性を満たすためにイオンが動くことが考えられる．

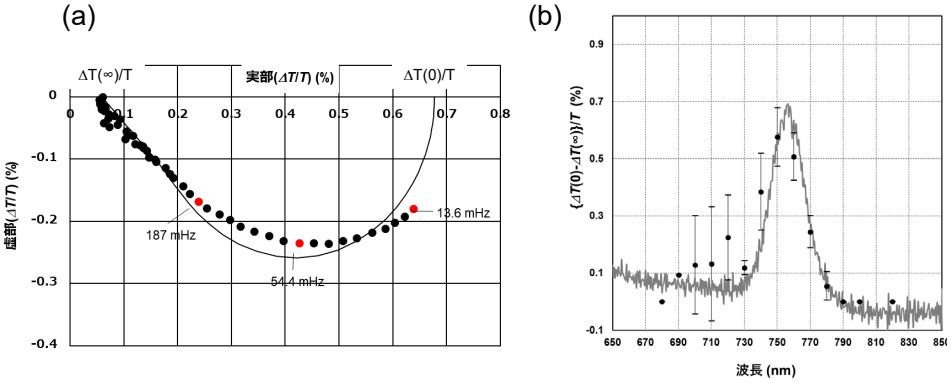


図 1　(a) プローブ光を 750 nm とした透過率（Δ*T*/*T*）変化（Cole-Cole プロット）．実験データ(●)とフッィティング(—)．(b) Δ*T*/*T* スペクトル（●）と定常状態の透過率(*T*)を波長（λ）微分(dλ = 0.2 nm)したスペクトル（—）．

(1) L. Bertoluzzi, R. A. Belisle, K. A. Bush, R. Cheacharoen, M. D. McGehee, and B. C. O’Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 12775 (2018).
(2) G. Y. Kim, A. Senocrate, T.-Y. Yang, G. Gregori, M. Grätzel and J. Maier, *Nature Mater.* **17**, 445 (2018).
(3) M. Yanagida, Yasuhiro Shirai, Dhruba B. Khadka, and Kenjiro Miyano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 25118 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3C07

CuI やアセチレンブラックを正孔輸送材料として用いた ペロブスカイト太陽電池の性能評価

○須永 聖[1]，渡邉 峰斗[1]，昆野 昭則[1]（静岡大学[1]）

Study of perovskite solar cell with powdered hole transport material as CuI and acetylene black
Makoto Sunaga,[1] Mineto Watanabe,[1] and Akinori Akinori[1] (Shizuoka Univ.[1])

1．目的

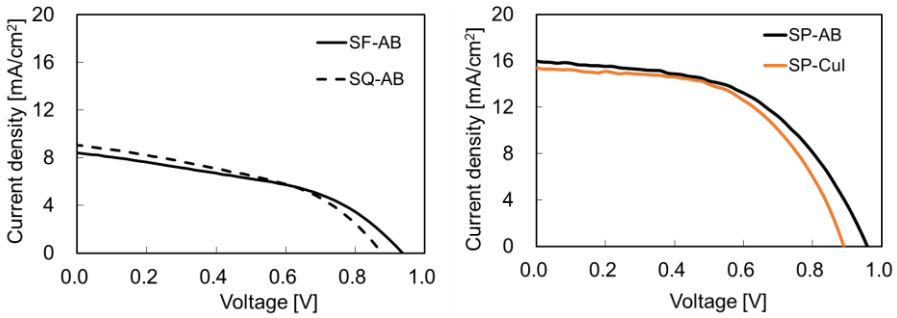
ペロブスカイト太陽電池(PSC)は，高い吸光係数，長い電荷キャリア寿命 [1] などの光電特性から，その電力変換効率(PCE)を急速に向上させており，現在では25%を超えている．現在研究されている高効率PSCの正孔輸送材料(HTM)には主に 2,2',7,7'-テトラキス(*N*, *N*-ジ-*p*-メトキシフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン(Spiro-OMe-TAD)が使用されているが，高価で，吸湿性の添加剤を加える必要があり，耐湿性が低い PSC の商業化を妨げている．そこで，Spiro-OMeTAD の代替材料として安価で疎水性を有する粉末 CuI や炭素材料を用いた PSC の研究が行われている．粉末 HTM や炭素材料を用いた PSC デバイスは，ペロブスカイト層と正孔輸送層の接触が悪く，電荷抽出が十分に行われない問題がある．本研究では，ペロブスカイト層への粉末 HTM の導入方法を検討し，ペロブスカイト層/HTM 界面の改善と高効率化を試みた．

2．実験

TiO_2 前駆体溶液を 550℃の FTO ガラス基板に対してスプレーし，550℃で 10 分焼成することで緻密 TiO_2 層を製膜した．その後，TiO_2 エタノール溶液を緻密 TiO_2 層にスピンコートし，550℃で 30 分間焼成することで多孔質 TiO_2 層を製膜した．基板を 80℃に加熱し，PbI_2 を *N*, *N*-ジメチルホルムアミドあるいはジメチルスルホキシド(DMSO)と *N*, *N*-ジメチルホルムアミドの混合液に溶解させた溶液を多孔質 TiO_2 層に対してスピンコートして 80℃で 30 分間アニールした．PbI_2 膜に対して、ヨウ化メチルアンモニウムの 2-プロパノール溶液をスピンコートし，80℃で 30 分間アニールすることでペロブスカイト層を製膜した．最後にペロブスカイト層に対して CuI やアセチレンブラックを塗布することで正孔輸送層を製膜した．塗布方法は HTM を ①ふるいを使って落とす方法 (SF) ②クロロベンゼンに分散させスキージする方法 (SQ) ③クロロベンゼンに分散させスプレーする方法 (SP) の三種類である．対極は Pt を用い，マスクで入射面積を 0.237 cm^2 とし，AM1.5G，100 mW/cm^2 の疑似太陽光を照射し，電流密度電圧特性を評価した．

3．結果および考察

Fig.1 にアセチレンブラックを用いた PSC デバイスの電流密度電圧特性を示す．ふるい法で作製したデバイスはスキージ法で作製したデバイスと比較して J_{SC} が低く，V_{OC} が高くなった．これはスキージ塗布によりペロブスカイト層と HTM 層との密着性が向上した反面，ペロブスカイト層内部まで HTM が入り込み短絡が増えてしまったためであると考えられる．次に，スプレー法で作製したデバイスの電流密度電圧特性を Fig.2 に示す．スプレー法で作製したデバイスはそれまでの手法より高い J_{SC} と曲線因子を示した．これは，スプレー法では HTM の堆積と同時に分散媒が揮発するためペロブスカイト層と正孔輸送層の接触がより良くなったと考えられる．スプレー法はアセチレンブラックだけでなく，CuI を用いたデバイスでも同様な傾向を示している．



(1) Dane W. de Quilettes, Sarah M. Vorpahl, Samuel D. Stranks, Hirokazu Nagaoka, Giles E. Eperon, Mark E. Ziffer, Henry J. Snaith, David S. Ginger, *Science* **348**, 683– 686 (2015)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3C08

完全非真空プロセスで製造可能な炭素電極を備えたペロブスカイト太陽電池の最適化

○辻 流輝(D1, r2g128@gmail.com)[1], 田中 健一朗[1], 大石 虹太[1], 永野 佑磨[1], 足立 敦哉[1],
鶴岡 脩真[1], 伊藤 省吾[1]（兵県大[1]）

Optimization of Completely Non-Vacuum Process Perovskite Solar Cells with Carbon Electrode
Ryuki Tsuju,[1] Kenichirou Tanaka,[1] Kouta Oishi,[1] Yuuma Nagano,[1] Atsuya Adachi,[1] Shuma Tsuruoka,[1] Seigo Ito[1]

1．目的

ペロブスカイト太陽電池 (PSCs: Perovskite Solar Cells) は 20%以上の光電変換効率が得られており，印刷や塗布プロセスで製造可能であることから，高効率・低コストを可能とする次世代太陽電池として期待されている．しかし，用いられる有機材料が水や酸素に対して不安定なため，長期耐久性については課題がある．そこで我々は，電子輸送層 (酸化チタン，TiO_2)，スペーサー層 (酸化ジルコニウム，ZrO_2)，正孔輸送層/裏面電極 (Carbon) の多層多孔質構造からなるペロブスカイト太陽電池 (MPLE-PSCs: Multi-Porous-Layered-Electrode Perovskite Solar Cells) に注目した (Fig. 1)[1]．MPLE-PSCs は作製プロセスの全てを非真空下で実施することができる．また，厚い炭素層が周囲雰囲気から発電層を保護することで，高い長期安定性を有している [2-4]．しかし一方で，デバイス構造が複雑なため光電変換効率が低いことが課題である．本研究では，各電極層の形成条件およびペロブスカイト材料の最適化を実施し，太陽電池性能を向上させることを目的とした．

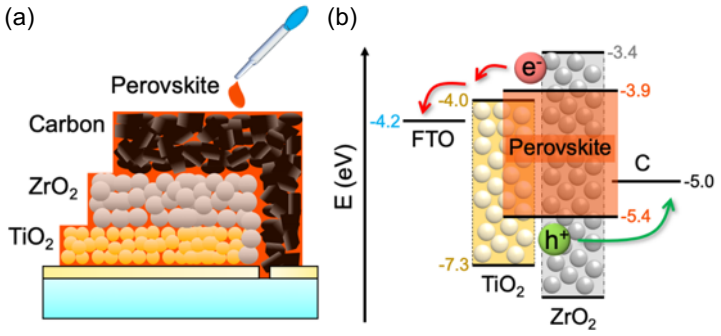


Fig. 1. Structure of MPLE-PSCs.
(a) device structure, (b) energy band diagram.

2．実験

導電層を分離し洗浄した FTO ガラス上にスプレー熱分解法で TiO_2 緻密層を，スクリーン印刷法で多孔質 TiO_2, ZrO_2，カーボン層をそれぞれ印刷し，400~500 ℃で各層を焼結した．次いで，カーボン層からペロブスカイト前駆体溶液を滴下・浸透させ，加熱乾燥による溶媒の除去・ペロブスカイト材料の結晶化を経て MPLE-PSCs を作製した．各層を形成するペースト剤の組成や層の厚さを変化させ，またペロブスカイト前駆体溶液の加熱攪拌 (エイジング) 時間や結晶化プロセスを変化させることで太陽電池の性能向上のための最適化を行った．作製したデバイスに対して種々の材料分析，太陽電池性能評価を実施した．

3．結果および考察

ペロブスカイト前駆体のエイジング時間が，デバイス性能へ及ぼす影響について調査した．エイジング時間が 0.5~4, 32 時間ではアクティブ領域が白く，多孔質層内への不完全な結晶の充填を示したが，8, 16 時間では同領域が黒くなり，完全な結晶充填を示した (Fig. 2a)．また光電変換効率は，8 時間で最大値を示したことから，前駆体のエイジング時間が性能に影響を及ぼすことが判明した (Fig. 2b)．これは前駆体の状態が加熱によって経時変化することが原因であると考えられる．さらに，各層を最適化することで平均 11~12%，最大 13%の光電変換効率を達成した．学会では本研究の詳細について報告する．

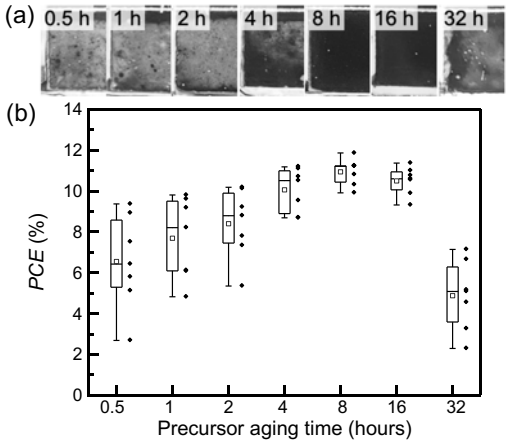


Fig. 2. Aging time effect of perovskite precursor.
(a) Photograph of active area, (b) The power conversion efficiency of MPLE-PSCs.

(1) A. Mei, *et. al.*, *Science* **345**, 295 (2014).
(2) A. K. Baranwal, *et. al.*, *Energy Technol.* **7**, 245 (2019).
(3) R. Tsuji, *et. al.*, *Electrochemistry* **88**, 418 (2020).
(4) R. Tsuji, *et. al.*, *Photonics* **7**, 133 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機レドックス化学の新展開

【有機レドックス化学の新展開】

セッション1（特別講演）

座長:尾野村 治(長崎大学)

2021年3月23日(火) 10:45 〜 11:30 S4会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：有機電子移動化学研究会

[2D01(特別講演)] 光誘起電子移動反応における逆電子移動過程の機構解明と有機エレクトロニックデバイスへの応用展開

○池田 浩[1]（1. 大阪府立大学）

10:45 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2D01

光誘起電子移動反応における逆電子移動過程の機構解明と有機エレクトロニックデバイスへの応用展開

○池田　浩（大阪府立大学）

Elucidation of Mechanism for Back Electron-transfer Process in Photoinduced Electron-transfer Reactions and Its Application to the Development of Organic Electronic Devices

Hiroshi Ikeda (Osaka Prefecture University)

1．逆電子移動過程を活用した光誘起電子移動反応の開発

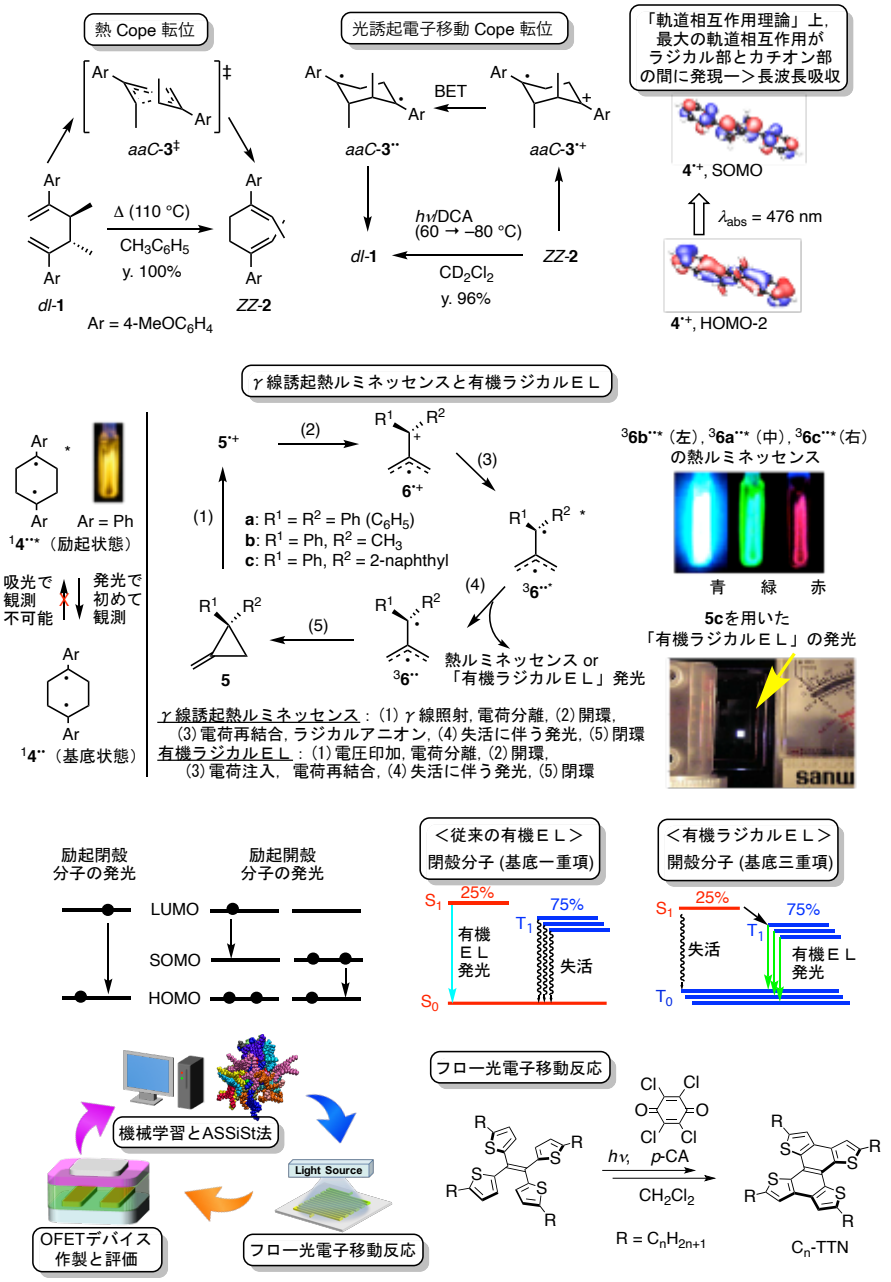
Marcus の電子移動理論で予想された逆電子移動過程を活用した光誘起電子移動反応の例として、低温でしかも熱反応とは逆方向に進行する Cope 転位を紹介する。これらは熱力学支配ではなく速度論支配の反応であり、熱反応と相補的あるいは対照的な関係にある [1,2]。また、中間体のラジカルカチオンやビラジカルにおいて発現する理論上最大の軌道相互作用を紹介する [3]。

2．反応性有機ビラジカルの熱ルミネッセンス（TL）の発見

γ 線誘起電子移動反応と逆電子移動反応の組合せによる TL が、ごく簡単な有機物で起こることを紹介する [4]。これらの研究は、「仮想的ビラジカル中間体」の存在を視覚的に実証した。さらに励起三重項ビラジカルの三重項—三重項蛍光についても紹介する [5]。

3．新概念を有する「有機ラジカル EL」の開拓

TL 機構が、有機 EL の発光機構と類似することに注目して開発した「有機ラジカル EL」について紹介する。これは従来の常識を覆し、①長波長発光の簡易実現、②内部量子効率の飛躍的向上、③再生機構による耐久性向上、などの革新的特徴がある [5]。



4．機械学習と Marcus 理論に基づく有機半導体材料の光誘起電子移動反応合成

マテリアルズインフォマティクスの好例となる機械学習と Marcus の電子移動理論に基づく有機半導体の設計、フロー光誘起電子移動反応による合成、さらには有機電界効果トランジスタ（OFET）への応用展開を紹介する [6]。

References: (1) *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 87. (2) *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1640. (3) *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9207. (4) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7396. (5) *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9032. (6) *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3168.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション2（一般講演）

座長:松本 浩一(近畿大学)

2021年3月23日(火) 11:30 ～ 12:00 S4会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：有機電子移動化学研究会

[2D02(一般講演)] 臭素メディエーターを用いたマレイン酸エステルの光電気化学的異性化

○舘野 拓之[1]、三石 雄悟[1]、草間 仁[1]、陳 仕元[1]、望月 剛久[1]、佐山 和弘[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

[2D03(一般講演)] 酸素分子を酸素源とし可視光を駆動力とする有機電子移動触媒の開発：ケトニトリル類のクリーン合成

勝山 陽菜[1]、七條 慶太[1]、久枝 良雄[1]、○嶌越 恒[1] （1. 九州大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2D02

臭素メディエーターを用いたマレイン酸エステルの光電気化学的異性化

○舘野拓之，三石雄悟，草間仁，陳仕元，望月剛久，佐山和弘（産総研）

Photo-Electrochemical Maleate to Fumarate Isomerization Esters Using Br^- as a Mediator

Hiroyuki Tateno, Yugo Miseki, Hitoshi Kusama, Shih-Yuan Chen, Takehisa Mochizuki and Kazuhiro Sayama (AIST)

1．目的

光電気化学反応は光エネルギーを利用することにより，反応に必要な電圧を大幅に低減できる手法として期待されている．光電極としては酸化反応に安定かつ可視光を利用できる $BiVO_4$ や WO_3 といった，酸化物系光電極が主に用いられている．一方，これらの酸化物系光電極は強い酸化力を示し，電極反応の選択性が低いことが度々問題となる．これに対し，我々はメディエーターを用いた間接光電解反応法により，メディエーター由来の酸化体の蓄積やそれを利用した有機変換反応を高い電流効率で行うことに成功している．[1] 本講演では，臭素メディエーターと $BiVO_4/WO_3$/FTO 積層光電極を用いて生成・蓄積した Br^-の酸化体を，更に光照射で活性化することにより，マレイン酸エステルの異性化を高効率で行うことに成功したので報告する（図１）．

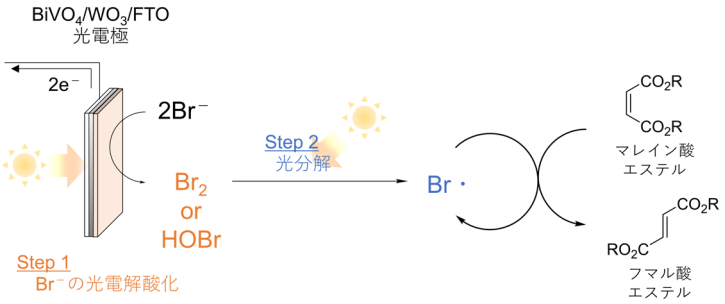


図１．マレイン酸エステルの光電気化学的異性化

2．実験

作用極として $BiVO_4/WO_3$/FTO 積層光電極（4 cm^2），対極として Pt 板（4 cm^2），光源としてソーラーシミュレータ（100 mW cm^{-2}），Nafion 隔膜を配した二室型セルを用い，100 mM NaBr 水溶液中（各 5 mL）で定電流電解法（0.25 mA cm^{-2}，基質に対して 0.02 F mol^{-1}）により Br^-の酸化を行った．通電後，光電極の影響を避けるために陽極室液を別容器に移したのち，15 mM マレイン酸ジメチルを加えて 90 分間ソーラーシミュレータにて光照射を行った．

3．結果および考察

100 mM NaBr 水溶液中，$BiVO_4/WO_3$/FTO 積層光電極を用いて光照射下で定電流電解を行ったところ，Br^-由来の酸化体が電流効率 98%と高い選択性で得られた．続いて，蓄積した酸化体を用いてマレイン酸ジメチルの異性化を行った結果を図２に示す．その結果，暗所下ではほとんど反応が進行しなかったのに対し，光照射下ではほぼ定量的に異性化体であるフマル酸ジメチルが得られた．一方，通電を行わなかった場合は，光照射下においてもフマル酸ジメチルの生成は確認できなかった．また，反応を完結させるのに必要な通電量は，基質に対して 0.02 F mol^{-1} と非常にわずかであることから，反応が連鎖的に進行していることが分かる．これらの結果から，本反応は Br^-由来の酸化体の光分解により生じた臭素ラジカルを経由して反応が進行していることが示唆される．本手法により，種々のマレイン酸エステル類の異性化を 85～100%の収率で進行させることに成功した．本講演では，反応条件の最適化とともに反応機構についても検討を行ったので併せて報告する．

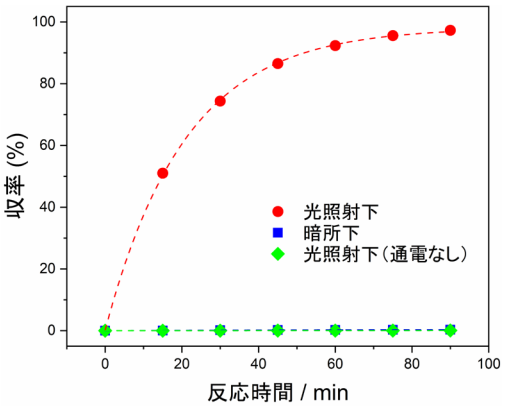


図２．マレイン酸ジメチルの異性化における通電及び光照射の効果

(1) K. Sayama, *ACS Energy Lett.* **3**, 1093 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D03

酸素分子を酸素源とし可視光を駆動力とする有機電子移動触媒の開発：ケトニトリル類のクリーン合成

勝山陽菜[1]，七條慶太[1]，久枝良雄[1]，○嶌越　恒[1]（九州大学[1]）

Development of Visible Light Driven Organic-electron Transfer Catalyst with Molecular Oxygen as Oxygen Source: Clean Synthesis of γ-Ketonitrile

Hina Katsuyama,[1] Keita Shichijo,[1] Yoshio Hisaeda,[1] and Hisashi Shimakoshi[1] (Kyushu Univ.[1])

1．目的

生体内での酵素反応は、温和な常温･常圧下で進行し、また有機合成化学的にも魅力的な反応が多い．我々は、天然の有機金属錯体であるビタミン B_{12} 依存性酵素に着目し、そのモデル錯体を用いた天然酵素を範とする様々な物質変換反応を開発してきた（官能基転位反応、脱塩素化反応、クロスカップリング反応等）[1,2]．これらの反応は、超求核性を示す Co(I)種と有機ハロゲン化物との反応により生成するコバルト-炭素結合を有するアルキル錯体が中間体として進行している．近年、可視光駆動型錯体触媒の開発は、太陽光利用を目指した次世代のクリーン触媒の発展における重要な課題である．このような観点から最近当研究室では、ビタミン B_{12} 誘導体とロジウムイオンを表面修飾した酸化チタン複合触媒を合成し、可視光応答型の物質変換反応を報告している[3]．本研究では、より汎用性の高い触媒開発を目指し、安価な遷移金属イオンやアルカリ土類金属イオンを修飾した酸化チタン複合触媒を開発し、その可視光応答性を利用した新規不飽和ニトリル合成反応の開発を行った．

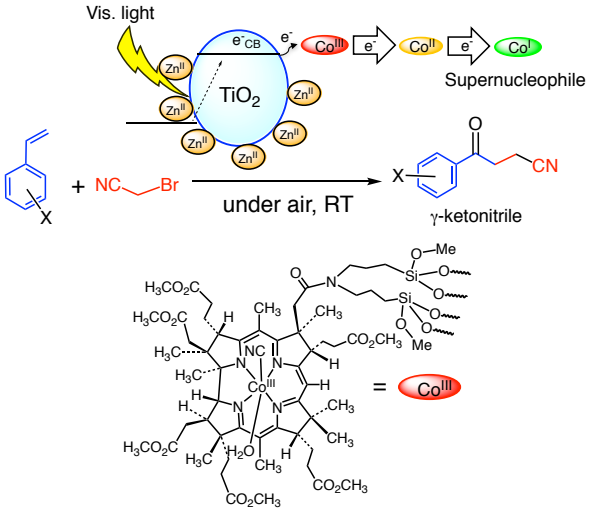


Fig. 1. Visible light driven γ-ketonitrile formation by B_{12}-Zn-TiO_2 hybrid catalyst.

2．実験

塩化亜鉛と酸化チタン（AMT-600，アタターゼ型）を水中で混合し、得られた粉末を 110 度で乾燥後、さらに 200 度で焼結することで、亜鉛修飾酸化チタン(Zn-TiO_2)を調整した．さらにその粒子表面に、既報[3]に従いビタミン B_{12} 型錯体を固定化し、B_{12}-Zn-TiO_2 ハイブリッド触媒を合成した。同定は、拡散反射 UV-Vis、IR、SEM、XPS、XRD などにより行なった．また亜鉛以外にも、Mg, Cu, Fe, Ni, Al, Mn イオンを修飾した金属修飾酸化チタン(M-TiO_2)を同様に調整した．触媒反応は、スチレン(0.12 M)、ブロモアセトニトリル(4 mM)、ジイソプロピルエチルアミン（0.04 M）を含む CH_3CN 溶液に、B_{12}-Zn-TiO_2 ハイブリッド触媒を 20 mg 加え、4 時間可視光照射した（λ>420 nm）．生成物は、^{1}H NMR、^{13}C NMR、IR 及び GC-MS により同定した．

3．結果および考察

可視光照射（λ>420 nm）により、酸化チタン表面の固定化した B_{12} 型錯体が、Co(III)種から Co(I)種に還元されることを、拡散反射 UV-Vis スペクトル変化から確認した．また触媒反応においては、スチレンとブロモアセトニトリルのカップリング反応が進行し、さらに好気性条件下においては、γ-ケトニトリルが選択的に生成することを見出した．講演では、基質適応性、各種触媒の比較（担持金属イオンの効果）及び反応機構の詳細について報告する．

(1) Y. Anai, K. Chichijo, M. Fujitsuka, Y. Hisaeda, H. Shimakoshi, *Chem. Commun.* **56**, 11945 (2020).
(2) L. Chen, Y. Hisaeda, H. Shimakoshi, *Adv. Synth. Cat.* **361**, 2877 (2019).
(3) K. Shichijo, M. Fujitsuka, Y. Hisaeda, H. Shimakoshi, *J. Organomet. Chem.* **907**, 121058 (2020).
(4) a) L. Qi, R. Li, X. Yao, Q. Zhen, P. Ye, Y. Shao, J. Chen, *J. Org. Chem.* **85**, 1097 (2020); b) Y. Li, X.-X. Wang, W.-J. Xia, T. Yang, Y. Xin, Y.-M. Li, *Org. Lett.* **21**, 2227 (2019); c) W.-P. Mai, Y. Liu, H.-D. Sui, Y.-M. Xiao, P. Mao, K. Lu, *Eur. J. Org. Chem.* 7814 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機レドックス化学の新展開

【有機レドックス化学の新展開】

セッション3（学生講演）

座長:岡田 洋平(東京農工大学)

2021年3月24日(水) 09:30 ～ 10:30 S4会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：有機電子移動化学研究会

[3D01(学生講演)] ピラー[6]アレーンと電解質の相互作用による電解集積化体の形状制御

○廣畑 智紀[1]、信田 尚毅[1]、生越 友樹[2]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,3] （1. 東京工業大学、2. 京都大学、3. JSTさきがけ）

09:30 ～ 09:45

[3D02(学生講演)] Study on AC Bipolar Electrosynthesis of Conducting Polymer Fibers in Concentrated Electrolytes

○陳 正豪[1]、信田 尚毅[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2] （1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

09:45 ～ 10:00

[3D03(学生講演)] ポリ(3-(2-エチルヘキシル)チオフェン)膜の電解塩素化反応における製膜溶媒の影響

○栗岡 智行[1]、駒村 貴裕[1]、信田 尚毅[1]、早川 晃鏡[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2] （1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

10:00 ～ 10:15

[3D04(学生講演)] タンデム超音波乳化により作製された安定なエマルション溶液を活用する環状カルバメート類のマイクロフロー陽極置換反応に関する研究

○三上 莉桜[1]、中村 悠人[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

3D01

ピラー[6]アレーンと電解質の相互作用による電解集積化体の形状制御

○廣畑智紀[1]，信田尚毅[1]，生越友樹[2]，冨田育義[1]，稲木信介[1,3]（東工大[1]，京大[2]，JST さきがけ[3]）

Morphologically Controlled Electrochemical Assembly of Pillar[6]arene though the Interaction with Electrolytes

Tomoki Hirohata,[1] Naoki Shida,[1] Tomoki Ogoshi,[2] Ikuyoshi Tomita,[1] and Shinsuke Inagi[1,3]
(Tokyo Institute of Technology,[1] Kyoto Univ,[2] JST PRESTO.[3])

１．目的

電気エネルギーを反応の駆動力とする有機電解合成法は，反応の精密制御が容易な手法であることから，機能性細孔構造を持つ金属有機構造体の構築に利用されている[1]．また，当研究室では大環状化合物である1,4-ジヒドロキシピラー[6]アレーン (P[6]A) の電解集積化による有機構造体の構築を報告している[2]．この反応は電解酸化により電荷移動錯体を形成させることで超分子的にシリンダー状の有機構造体を得ている．本研究では，環内の電子密度が高い P[6]A が，カチオン性化学種を包接するホストゲスト特性を有することに着目した[3]．電解質のカチオン種と P[6]A とのホストゲスト相互作用を利用し，カチオン種をテンプレートとした構造体形状制御に成功した．

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定電位電解(100 mC)を行った．さらに，電解質や溶媒の種類を変更し，得られた構造体の形状変化をレーザー顕微鏡で観察した．また，P[6]A と電解質のホストゲスト相互作用の有無を ^{1}H NMR 測定や CV 測定にて調査した．

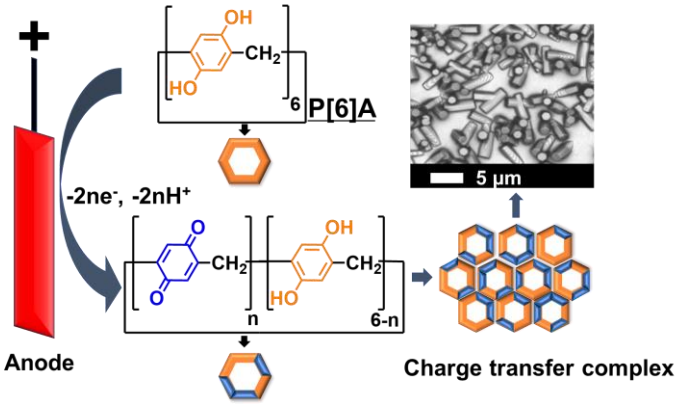


Figure 1. Anodic oxidation of 1,4-dihydroxypillar[6]arene

３．結果および考察

アルキル鎖長の異なるアルキルアンモニウムカチオンを電解質に用い，P[6]A の定電位電解を行ったところ，六角柱状や針状といった形状やサイズの異なる構造体が得られ (Figure 2)，カチオン種の形状や占有体積が構造体の形状に影響していることがわかった．^{1}H NMR 測定により，電解溶液中で P[6]A とアルキルアンモニウムカチオン種はホストゲスト相互作用していること、また電気化学測定により，カチオン種の種類が P[6]A の電解酸化過程に大きく影響していることをそれぞれ明らかとした．

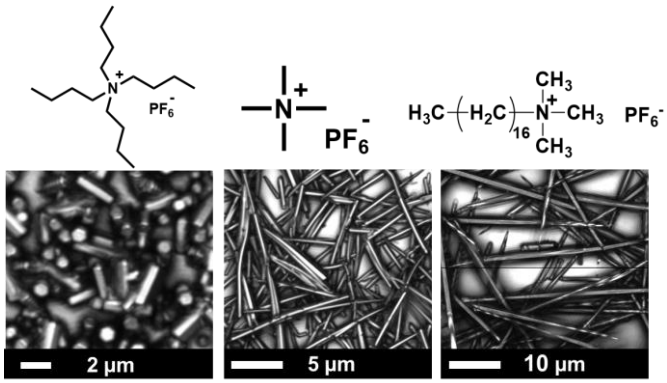


Figure 2. Molecular structures of electrolytes (top) and laser microscopic images for obtained materials (bottom).

また，ホストゲスト相互作用は溶媒効果を受けやすいことから，電解溶液にアセトンを添加し電解集積化を行った．アセトン濃度の上昇に伴い，構造体が六角柱状から針状へと徐々に変化させることができた．

本発表ではホストゲスト相互作用に関する詳細や，各構造体の結晶構造についても併せて報告する．

(1) H. AI-Kutubi, J. Gascon, E. J. R. Sudhölter, L. Rassaei, *ChemElectroChem*, **2**, 462 (2015).
(2) C. Tsuneishi, Y. Koizumi, R. Sueto, H. Nishiyama, K. Yasuhara, T. Yamagishi, T. Ogoshi, I. Tomita, S. Inagi, *Chem. Commun.*, **53**, 7454 (2017).
(3) T. Ogoshi, T. Yamagishi, Y. Nakamoto, *Chem. Rev.*, **116**, 7937 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D02

Study on AC Bipolar Electrosynthesis of Conducting Polymer Fibers in Concentrated Electrolytes

○陳　正豪[1]，信田　尚毅[1]，冨田　育義[1]，稲木　信介[1,2]（東京工業大学[1]，JST さきがけ[2]）

Study on AC Bipolar Electrosynthesis of Conducting Polymer Fibers in Concentrated Electrolytes
Zhenghao Chen,[1] Naoki Shida,[1] Ikuyoshi Tomita,[1] Shinsuke Inagi[1,2] (*Sch. Mater. & Chem. Tech., Tokyo Tech.*,[1] *JST PRESTO*[2])

1．目的

In a bipolar electrolytic system, driving electrodes generate a uniform electric field across the solution due to the low ion concentration, which drives bipolar electrodes (BPEs).[1)] When the AC bipolar electropolymerization of aromatic monomers was conducted on a BPE, site-selective formation of conducting polymer fibers was observed from the end of the BPE in a wireless manner.[2)]

Zigah group reported that polypyrrole films has been successfully electrosynthesized on a BPE in BMIM•TFSI ionic liquid.[3)] As a hint of this idea, we refer a report by Yamada group on the concept of acetonitrile (MeCN)-based superconcentrated electrolytes[4)] by adding a large amount of supporting electrolyte Li•TFSI. As the concentration of the supporting electrolyte increases, the increased viscosity causes the number of mobile ions decrease, and the conductivity of the solution eventually decreases.

In this study, we focused on the development of a new highly concentrated electrolyte bipolar electrolytic system (Figure 1), which is different from the conventional low ion concentration bipolar electrolytic system.

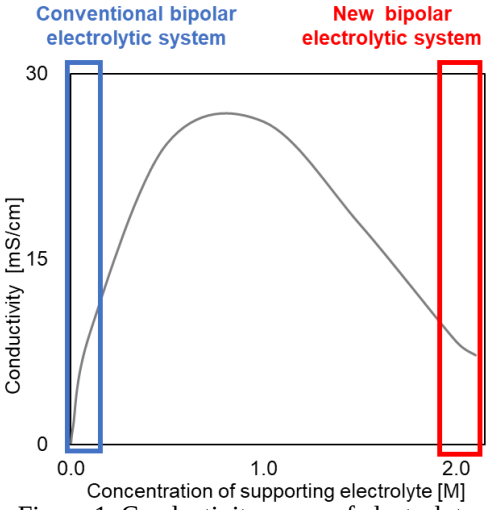


Figure 1. Conductivity curve of electrolyte solution based on the concentration of supporting electrolyte.

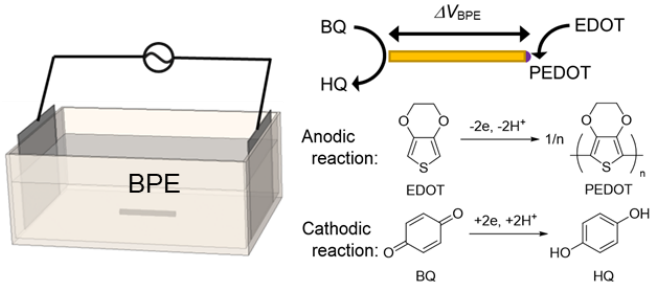


Figure 2. Schematic illustration of the setup for AC bipolar electrolysis including oxidative polymerization of EDOT and sacrificial reduction of BQ with BPEs as set in between driving electrodes.

2．実験

As shown in Figure 2, this setup is consisting of a pair of platinum driving electrodes in a high ion concentration electrolyte solution containing 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) monomer and benzoquinone (BQ) as a sacrificial reagent for reduction. During the functioning of the metal wires as BPEs, the electropolymerization of EDOT takes place at the anodic part of BPEs, and the PEDOT polymer deposits in an anisotropic morphology to form the fiber structure.

3．結果および考察

We have successfully demonstrated the bipolar electrolytic behavior in a highly concentrated electrolytic system. The one dimensional PEDOT fibers also successfully grew from both ends of gold wires and platinum wires acting as BPEs in DEME•TFSI ionic liquid and 2100 mM Bu_4NClO_4/MeCN highly concentrated electrolyte. The PEDOT fiber obtained in the highly concentrated electrolyte has been demonstrated to work as a BPE for the luminol electrochemiluminescence reaction by operation in lower applied voltage compared to the case of the fibers prepared in low concentration of electrolyte, evidencing that the fiber in this study has higher electronic conductivity.

(1) N. Shida, Y. Zhou, S. Inagi, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2598.
(2) Y. Koizumi, N. Shida, M. Ohira, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10404.
(3) S. Kong, O. Fontaine, J. Roche, L. Bouffier, A. Kuhn, D. Zigah, *Langmuir* **2014**, *30*, 2973.
(4) Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5039.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D03

ポリ(3-(2-エチルヘキシル)チオフェン)膜の電解塩素化反応における製膜溶媒の影響

○栗岡智行[1], 駒村貴裕[1], 信田尚毅[1], 早川晃鏡[1], 冨田育義[1], 稲木信介[1,2](東京工業大学[1], JST さきがけ[2])

Effects of Film-Preparing Solvents on Anodic Chlorination of Poly(3-(2-ethylhexyl)thiophene)

Tomoyuki Kurioka,[1] Takahiro Komamura,[1] Naoki Shida,[1]
Teruaki Hayakawa,[1] Ikuyoshi Tomita,[1] and Shinsuke Inagi[1,2] (Tokyo Tech.,[1] JST PRESTO[2])

１．目的

π共役高分子膜は高分子主鎖の規則配列に由来した高次構造を形成することが知られており、π共役高分子膜の高次構造と電子物性は密接に関係している[1]。一方、当研究室では、π共役高分子膜の電気化学的ポスト機能化法である高分子電解反応について研究を行ってきた[2]。π共役高分子膜の電子物性が高次構造を反映していることを踏まえると、高分子電解反応においても、高次構造を反映させた反応の設計が可能であると考えられる。そこで本研究では、π共役高分子膜の高次構造と高分子電解反応の関係性を明らかにするために、ポリ(3-(2-エチルヘキシル)チオフェン) (P3EHT) の電解塩素化反応をモデル反応として検討を行った。具体的には、π共役高分子膜の高次構造は製膜に用いる溶媒の種類により異なるという知見[3]を参考にして、異なる製膜溶媒で作製した P3EHT 膜に対して電解塩素化反応を行い、作製した P3EHT 膜の高次構造と電解塩素化反応の反応率の関係性について調査した。

２．実験

異なる製膜溶媒 (クロロベンゼン (Ph-Cl)、$CHCl_3$、THF) を用いて調製した P3EHT 溶液を白金板上にドロップキャストし、P3EHT 膜を作製した。作製した P3EHT 塗布電極を作用極とし、対極に白金板、参照電極に飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。電解反応は、0.1 M Et_4NCl/MeCN を電解液とし、無角膜セル中、定電位条件 (1.4 V (vs. SCE)) で行った。反応後の高分子膜は、0.1 M Bu_4NPF_6/MeCN 中で定電位電解 (−0.2 V (vs. SCE)) を行うことにより脱ドープした。脱ドープして得られた高分子膜の ^{1}H NMR 測定を行い、P3EHT の塩素化率を算出した。

３．結果および考察

各種製膜溶媒で作製した P3EHT 膜の高次構造を理解するために、粉末広角 X 線回折 (WAXD) 測定を行った。得られた P3EHT の回折パターンを Figure 1 に示す。WAXD 測定より、Ph-Cl あるいは $CHCl_3$ を用いて作製した P3EHT 膜が高次構造を持たないのに対して、THF で作製した P3EHT 膜は高次構造を有することが分かった。また、形成された高次構造の回折パターンは、Segalman らの報告と類似していた[4]。

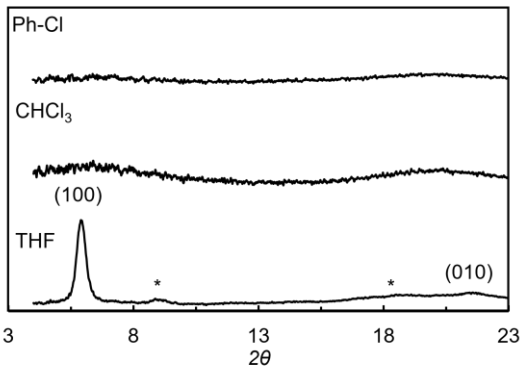
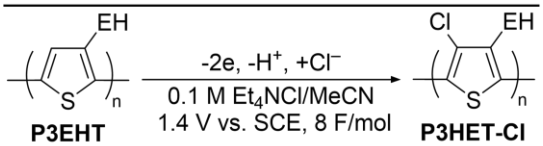


Figure 1. WAXD powder diffraction patterns for P3EHT films prepared with different solvents. The reflection labeled with * results from a second crystal structure.

Table 1. Anodic chlorination of P3EHT.



P3EHT **P3HET-Cl**

Entry	Solvent	Degree of chlorination [%][a]
1	Ph-Cl	~ 0
2	$CHCl_3$	~ 0
3	THF	42

[a]Determined by ^{1}H NMR.

Table 1 に示す。高次構造を持たない P3EHT 膜を用いた場合、塩素化反応は進行しなかった (entry 1, 2)。一方で、THF を製膜溶媒に用いた高次構造を有する P3EHT 膜では、塩素化反応が進行した。以上の結果より、高次構造形成の有無が、P3EHT の電解塩素化反応における重要な因子であることが分かった。

参考文献

(1) A. Yassar, L. Miozzo, R. Gironda, G. Horowitz, *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, *38*, 791.
(2) S. Inagi, T. Fuchigami, *Macromol. Rapid Commun.*, **2014**, *35*, 854.
(3) R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, M. F. Toney, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 3312.
(4) V. Ho, B. W. Boudouris, R. A. Segalman, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7895.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D04

タンデム超音波乳化により作製された安定なエマルション溶液を活用する環状カルバメート類のマイクロフロー陽極置換反応に関する研究

○三上莉桜，中村悠人，信田尚毅，跡部真人（横国大院）

Anodic Substitution Reaction of Cyclic Carbamates in Tandem Acoustic Emulsified Solution by Using a Flow Microreactor

Rio Mikami, Yuto Nakamura, Naoki Shida and Mahito Atobe (Yokohama National University)

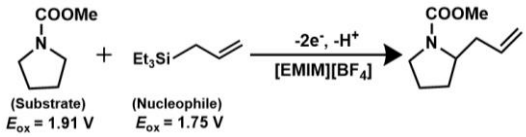
１．目的

有機電解合成は常温・常圧下、電極の電子授受のみで酸化/還元過程が進行する環境負荷の小さな反応プロセスである。その代表的な反応の一つに、基質を陽極酸化し、基質酸化体を求核置換反応に導く「陽極置換反応」がある。不安定な基質酸化体を迅速に後続反応へと導く必要から、求核剤共存下で基質を陽極酸化する手法が頻用されるが、基質よりも酸化電位の低い求核剤を使用する場合、求核剤が優先的に陽極酸化されるという課題があった。

我々は以前、電解溶媒に対して不溶な求核剤と可溶な基質を含む電解液からなる二相系を用い、超音波照射下において陽極酸化を実施すると、求核剤が電極反応に不活性な微小液滴として系中に分散し、基質の陽極酸化を妨げることなく、所望の陽極置換反応が高効率に進行することを見出した[1]。本研究では、上記システムをフローマイクロリアクター中で行い、大きな電極比表面積、反応時間の精密制御といったリアクターの種々特長を活用することで、陽極置換反応のさらなる効率化を目指した。また、異なる周波数の超音波を逐次的に照射する「タンデム超音波乳化法」を二相系に施し、電解反応中における乳化状態を安定化した[2]。

２．実験

基質を *N*-メトキシカルボニルピロリジン、求核剤をアリルトリエチルシランとする陽極置換反応を検討した。20 kHz、1.6 MHz の超音波をそれぞれ 5 min 逐次的に照射するタンデム超音波乳化法により基質の溶解したイオン液体[EMIM][BF_4]を連続相、求核剤を分散相とする安定な二相エマルション溶液を作製した。この溶液をシリンジポンプで押し出し、陽陰極(Pt 板)間に 40～120 μm 厚の薄層流路を有する電解フローマイクロリアクターに導入し定電流電解を行った。トルエンを抽出溶媒に用いて生成物を回収し、GC により電流効率を決定した。



Scheme 1. Anodic substitution reaction of *N*-(methoxycarbonyl) pyrrolidine.

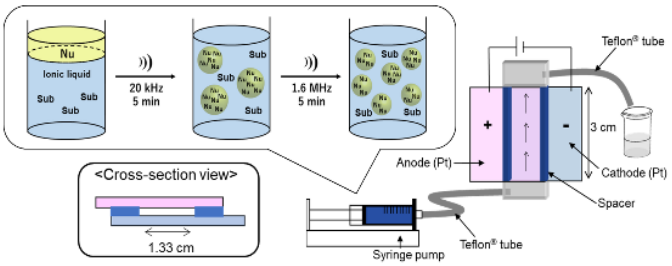


Figure 1. Schematic image of anodic substitution reaction in acoustic emulsified solution by using a flow microreactor.

３．結果および考察

タンデム超音波乳化法により作製したエマルション溶液を電解フローマイクロリアクターに導入し電解実験を行った。本反応系には求核剤導入量、リアクターの両極間距離、電流密度、流速の 4 つの変更可能なパラメータがある。それぞれが電流効率に及ぼす影響を調査し最適な電解条件を決定したところ、最大の電流効率である 68%で目的生成物を得ることに成功した。

続いて、二相エマルション溶液の代わりに、基質・求核剤をともに溶解するアセトニトリルを電解溶媒として用いて電解フローマイクロリアクターに導入し、最適電解条件において電解実験を行った。その結果、電流効率は 8%と大きく低下した。一相系において基質と求核剤が共存する場合、より酸化電位の低い求核剤の陽極酸化が優先的に進行することで、所望反応の進行を阻害してしまうことが確認された。

また、バッチ式電解との比較を行った。陽陰極の電極面積はともに 4 cm^2 とし、同一条件において電解を行ったところ、電流効率は 3 分の 1 程度の 22%となった。

以上の結果より、タンデム超音波乳化法を適用したエマルション溶液を電解フローマイクロリアクターに導入することで、求核剤の酸化電位に影響を受けずに陽極置換反応を効率的に進行させる反応システムが構築された。

(1) Asami, R.; Fuchigami, T.; Atobe, M. *Chem. Commun*. **2008**, 244.
(2) Nakabayashi, K.; Atobe, M. et. al. *Chem. Commun.* **2011**. *47*. 5765.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション4（特別講演）

座長:稲木 信介(東京工業大学)

2021年3月24日(水) 10:45 〜 11:15 S4会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：有機電子移動化学研究会

[3D05(特別講演)] 電気化学に基づくハイドロゲル形成と細胞培養への応用

○伊野 浩介[1]（1. 東北大学）

10:45 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

3D05

電気化学に基づくハイドロゲル形成と細胞培養への応用

○伊野浩介（東北大）

Electrochemical hydrogel biofabrication for cell culture
Kosuke Ino (Tohoku Univ.)

１．目的

再生医療やorgans on a chipにおいてハイドロゲルは幅広く用いられている。具体的には細胞培養の足場材料として用いられており、体外での生体様組織構築において重要な役割を果たしている。一般的に熱、光照射、溶液混合でハイドロゲルが作製されており、ハイドロゲルの形状制御、微小構造物作製のために微小流体デバイスや3Dハイドロゲルプリンタが開発されているが、複雑なシステムが問題になっている。そこで本研究では、簡易に行える電気化学に基づくハイドロゲル形成の開発と、その細胞培養への応用を行った[1-12]。

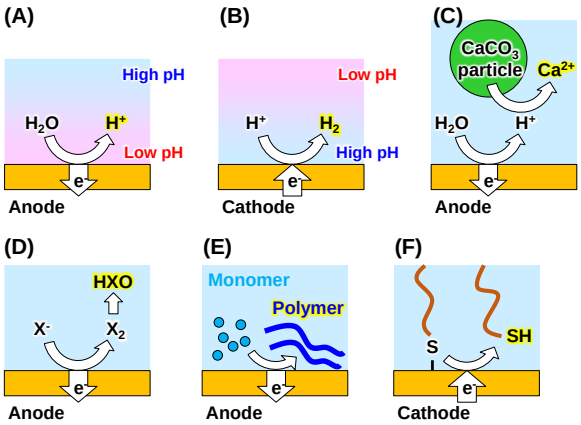


図１　ハイドロゲル作製に用いる電気化学反応の例。（A、B）pH制御。（C）Ca^{2+}生成。（D）酸化剤生成。（E）ポリマーの電解析出。（F）チオールの還元脱離。Reproduced with permission from Ref. [12]. Copyright 2020, Wiley.

２．実験

この手法では、電気化学反応による生成物を利用してハイドロゲルを電極上に生成する。例えば、pH 制御、$CaCO_3$粒子からのCa^{2+}生成、ハロゲンイオンからの酸化剤の生成（HClOなど）を利用する（図1）。例えば、生成したCa^{2+}とアルギン酸を反応させることで、電極上にCaアルギン酸ハイドロゲルを電解析出させる。この他にもこれらの反応で酵素活性を制御することで、ハイドロゲルを電極上に合成させる。

形状をデザインしたハイドロゲルを作製するために、電極走査システム[3,7,9]、電極アレイデバイス[6]、バイポーラー電極システム[5]を利用した。例えば、電気化学反応を誘起させた電極を動かすことで、電極が通った部分のみでハイドロゲルを電解析出させる。

３．結果および考察

これらを用いて、Caアルギン酸ハイドロゲル[1-5,7]やキトサンハイドロゲル[6,9,10]、フィブリンハイドロゲル[8]の電気化学作製に成功した。電極近傍の局所領域にハイドロゲルを作製できる利点を生かし、管状ハイドロゲル、ピラミッドハイドロゲルなどの様々な形状のハイドロゲルが形成できた。これらのハイドロゲルは、モデルであるガン細胞、正常細胞などの様々な細胞培養への細胞培養への応用に成功しており、生体様組織構築への応用が期待できる。将来的には、プローブ型微小電極や微小電極アレイを用いて、心臓などの複雑な臓器の構築を目指す（図2）。本発表では、これらの研究を総括した内容を紹介する。

図２　研究をまとめた総説の雑誌カバー。Reproduced from the journal cover of Ref. [12]. Copyright 2020, Wiley.

(1) *J. Biosci. Bioeng.* **115**, 459 (2013). (2) *Lab Chip*, **13**, 3128 (2013). (3) *Materials* **9**, 744 (2016). (4) *Chem. Lett.* **46**, 605 (2017). (5) *Lab Chip* **18**, 2425 (2018). (6) *Sens. Actuator B-Chem.* **277**, 95 (2018). (7) *Electrochim. Acta* **281**, 429 (2018). (8) *Chem. Comm.* *55*, 5335 (2019). (9) *Biofabrication* **11**, 035018 (2019). (10) *Chem. Lett.* **48**, 1178 (2019). (11) *Chem. Lett.* https://doi.org/10.1246/cl.200732. *In press*. (12) *Adv. Biosys.* **4**, 1900234 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション5（一般講演）

座長:跡部 真人(横浜国立大学)

2021年3月24日(水) 11:15 ～ 12:15 S4会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：有機電子移動化学研究会

[3D06(一般講演)] **Mapping the Distribution of Potential Gradient in Bipolar Electrochemical Systems through Luminol Electrochemiluminescence Imaging**

○Villani Elena[1]、稲木　信介[1]（1. 東京工業大学）

11:15 ～　11:30

[3D07(一般講演)] ゲル電解質を有する白色エレクトロクロミックスマートウインドウの着消色挙動

○畠山 真啓[1]、星野 勝義[1]、塚田 学[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院）

11:30 ～　11:45

[3D08(一般講演)] 金属調光沢エレクトロクロミズム ー 基板表面処理によるチオフェンオリゴマー膜剥離改善

○渡邉 和真[1]、塚田 学[1]、星野 勝義[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院）

11:45 ～　12:00

[3D09(一般講演)] 位置選択的電解ヒドロカルンボキシル化反応によるカルボン酸合成

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

12:00 ～　12:15

©公益社団法人 電気化学会

3D06

Mapping the Distribution of Potential Gradient in Bipolar Electrochemical Systems through Luminol Electrochemiluminescence Imaging

Elena Villani,[1] and Shinsuke Inagi[1] (Tokyo Institute of Technology[1])

1. Purpose

Bipolar electrochemistry is a versatile, green and sustainable electrochemical technology for the synthesis of novel functional materials.[1-3] Differently to conventional electrochemistry, in bipolar electrochemistry a gradient electric field is established in an electrolytic solution when a potential difference is applied between two driving electrodes. When an insulating conducting object is placed in such electrolytic solution, electrochemical reactions can be driven simultaneously at the opposite extremities of the object. This characteristic confers the name of bipolar electrode (BPE) to such object. The potential difference generated on the BPE is distributed in a gradient-like manner and its direct measurement is hampered due to the wireless nature of the BPE. Furthermore, the cell geometry, shape and positioning of the driving electrodes dramatically affect the distribution of the potential difference on the BPE surface. The aim of this work is to map the distribution of potential gradient in bipolar electrochemical cells with different geometries by means of Electrochemiluminescence (ECL) as an electrochemical imaging technique. This is possible because ECL is a light-based process trigger by an electrochemical stimulus.[4,5]

2. Experimental

The experimental method used in this work exploits the strong ECL emission of luminol/hydrogen peroxide (H_2O_2) system generated on the anodic pole of an indium-tin oxide (ITO) electrode that acts as a BPE. The ECL intensity can be achieved in a wireless mode when the total applied voltage (E) is strong enough to trigger the electrochemical reaction. Since luminol ECL emission is rather intense and relatively stable, the evolution of the potential distribution as a function of E can be monitored using a simple digital camera, allowing the elucidation of the potential distribution profile in several types of bipolar electrochemical cells with different geometries.

3. Results and discussion

In this work, four different types of bipolar electrolytic cells were investigated using luminol ECL. While the ECL reaction occurs on the anodic side of the BPE, the reduction of water and H_2O_2 is achieved at its cathodic side. We estimated the minimum potential difference required to drive the ECL reaction on an ITO substrate, which corresponds to 1.12 V. We also investigated the ECL emission behaviour of luminol/H_2O_2 system as a function of the applied potential, finding the maximum ECL intensity in the potential range between 1.1 to 1.3 V. Successively, with all this information in hand, we studied the distribution of the potential gradient in the four different types of bipolar electrolytic cells using a simple digital camera. It was also possible to estimate the evolution of the potential gradient as a function of the total applied voltage by means of two-dimensional ECL emission profiles.

The suggested approach represents a valuable and reliable method to map the potential gradient in bipolar systems and can be readily employed in every type of bipolar electrochemical configuration.[6]

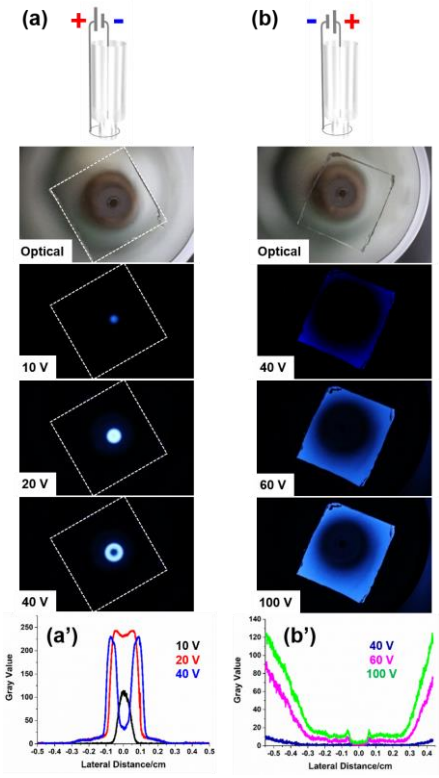


Figure 1: Photographs of ECL emission of luminol 10 mM and H_2O_2 30 mM in NaOH 0.1 M solution (pH 12.6) at a BPE using a cylinder configuration with different polarities: (a) anodic area under the cylinder and (b) cathodic area under the cylinder. (a') and (b') Correspondent two-dimensional ECL emission profiles.

(1) N. Shida, Y. Zhou, and S. Inagi, *Acc. Chem. Res.* **52**, 2598 (2019).
(2) G. Loget, D. Zigah, L. Bouffier, N. Sojic, and A. Kuhn, *Acc. Chem. Res.* **46**, 2513 (2013).
(3) S. E. Fosdick, K. N. Knust, K. Scida, and R. M. Crooks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 10438 (2013).
(4) M. M. Richter, *Chem. Rev.* **104**, 3003 (2004).
(5) W. Miao, *Chem. Rev.* **108**, 2506 (2008).
(6) E. Villani, and S. Inagi, manuscript in preparation.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D07

ゲル電解質を有する白色エレクトロクロミックスマートウインドウの着消色挙動

○畠山　真啓，塚田　学，星野　勝義（千葉大院工）

White Coloration-Decoloration behavior of Electrochromic Smart Window with Gel Electrolyte

Masahiro Hatakeyama, Satoru Tsukada, Katsuyoshi Hoshino (Chiba Univ.)

1. 目的

エレクトロクロミック方式のスマートウインドウ（ECSW）は、電気化学的な酸化還元によって透明状態と着色状態を作りだし、電子式調光を実現する窓材である。現在実用化されている ECSW は、着色状態が青色であるため太陽光を吸収し、吸収したエネルギーを熱として放出してしまう。当研究室では、臭化テトラブチルアンモニウム（TBAB）あるいは臭化テトラブチルホスホニウム（TBPB）が溶解した電解液を電気化学的に酸化を行うと、臭素イオンが 2 段階の酸化反応を起こし白色膜を生成することを見出した [1]。この反応を ECSW に用いれば、上記の熱放出の問題を解決できることが期待されるが、液体電解液の利用は常に液漏れの問題を伴う。そこで本研究室では、電解液を水溶液からハイドロゲルへと変更し、ゲル電解質系を使用した白色 ECSW における着消色挙動や繰り返し耐久性について検討を行った。

2. 実験

TBAB、支持電解質およびポリアクリルアミド（PAAm）から成るハイドロゲル電解質を作製した。各成分の濃度はそれぞれ 0.4 M、0.5 M および 0.35 M である。ゲル電解質の特性は、サイクリックボルタンメトリーおよび分光電気化学測定により評価した。TBPB についても同様の検討を行った。これらすべての測定は 2 枚の ITO 基板をクリップで対向させた 2 電極システムを利用して実施した。

3. 結果および考察

Fig. 1a に PAAM 濃度が 0.35 M の時に、クロノアンペロメトリーと同時に測定した 450 nm における吸光度と着消色サイクル数の関係を示す。着色電位を 3.0 V、消色電位を–1.8 V とし電圧印加のサイクルを 50 回繰り返した。サイクルの繰り返しとともに、白色着色時の吸光度減少と消色時のベースライン上昇が生じ、従来の水溶液系に比べ繰り返し耐久性が低下する結果となった。PAAm の濃度を 0.175 M とした場合（Fig. 1b）、着消色特性が大きく改善された。種々の検討の結果、これらのサイクル特性の違いは、PAAm 濃度の差による ITO 対向電極の還元劣化に帰することで説明される。その詳細および TBPB を用いた際の結果については当日報告する。

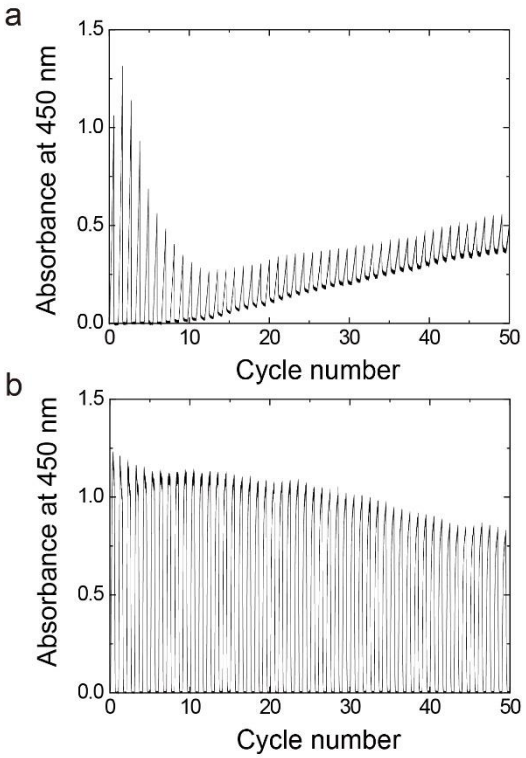


Fig. 1 White coloration-decoloration cycles of the TBAB/LiBr/PAAm hydrogel systems at the ITO electrode between 3.0 V and –1.8 V at a switching interval of 140 s: a, [PAAm] = 0.35 M; b, [PAAm] = 0.175 M.

参考文献

(1) K. Hoshino, M. Ando, Y. Oikawa, M. Okuma, K. Murashiro, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **137**, 15-25 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D08

ITO 基板の表面処理と 3-メトキシチオフェンオリゴマー膜の剥離の関係

○渡邉和真，塚田学，星野勝義（千葉大院工）

Relationship between surface treatment of ITO substrate and exfoliation of 3-methoxythiophene oligomer film

Kazuma Watanabe, Satoru Tsukada, and Katsuyoshi Hoshino (Chiba Univ.)

１．目的

エレクトロクロミックディスプレイ(ECD)とは、電気化学的な酸化還元によって可逆的に物質の色が変化するエレクトロクロミズムを利用したディスプレイである。ECD には、駆動電圧が低い、画像にメモリー性があるといった特徴がある。すでに実用化された例として、ボーイング 787 の調光窓(スマートウィンドウ)が知られている。

本研究室では、オリゴ 3-メトキシチオフェン(O3MeOT)の溶液を、酸化インジウムスズ(ITO)コートガラス基板に塗布することで、金色調光沢膜が得られことを見出している [1]。また、この光沢膜に電圧印加することで金色光沢から緑色光沢に塗布膜の色が変化するエレクトロクロミック特性を示すことを報告している [2]。しかし、電圧印加時に光沢膜が剥離してしまうという問題があった。

本研究では、ITO 基板にシランカップリング剤を用いて表面処理を施すことで、電圧印加時の塗布膜と ITO 基板の剥離を抑制することを目指した。

２．実験

洗浄した ITO 基板の導電面をオゾンクリーナーでオゾン処理した後、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APS)、*n*-オクチルトリエトキシシラン(OTS)あるいはヘキサメチルジシラザン(HMDS)を用いて表面処理を施した。表面処理の確認は、水の接触角測定と X 線光電子分光分析(XPS)により行った。次に、表面処理をした ITO 基板上に O3MeOT のニトロメタン溶液をドロップキャスト法により塗布し、自然乾燥させることで塗布膜を得た。

塗布膜のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定は、支持電解質である過塩素酸リチウム($LiClO_4$)を溶解した水と 1-ブタノールの混合溶媒を電解液として、対向電極に白金線、参照電極に Ag/AgCl 電極を用い、窒素雰囲気下で測定した。CV 測定と同時に紫外可視吸収スペクトル測定を行うことで、エレクトロクロミック特性を測定した。

３．結果および考察

表面処理した ITO 基板の接触角測定を行ったところ、APS、OTS および HMDS 処理したものはそれぞれ 38.0°、68.2°、73.7°となった。未処理のものが 42.2°だったことから、分子内に疎水性のアルキル鎖を持つ OTS と HMDS の表面が疎水性になっていることが確認できた。一方、APS の場合は未修飾のものと同程度であったため、表面修飾されているか判断がつかなかった。そこで、XPS 測定を行ったところ、アミノ基由来の窒素が観察されたことから、APS を用いた場合においても表面修飾されていることが示唆された。

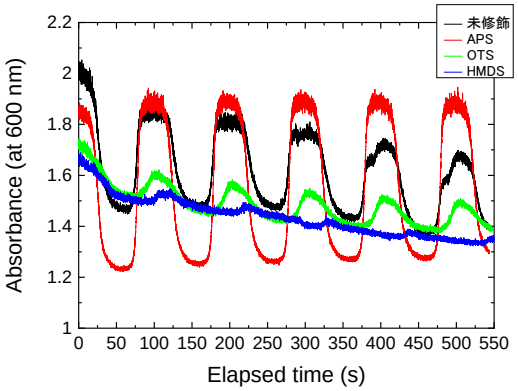


Fig. 1. Absorbance changes at 600 nm during the CV measurement of O3MeOT films at a bare ITO and modified ITO electrodes.

Fig. 1 に CV 測定時の吸光度変化を示す。APS 処理したものは吸光度の繰り返し特性が安定していた。測定後の膜を観察したところ、APS で表面処理した O3MeOT 膜は、他の膜に比べて塗布膜の剥離が抑制されていた。以上のことから、APS のアミノ基と O3MeOT が相互作用することで接着性が向上し、これが繰り返し特性の安定性向上に寄与したと考えられる。

(1) R. Tagawa, H. Masu, T. Itoh, K. Hoshino, *RSC Adv.*, **4**, 24053-24058 (2014).
(2) 寺島，星野，第 120 回日本画像学会研究討論会要旨集, pp.11~14 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D09

位置選択的電解ヒドロカルンボキシル化反応によるカルボン酸合成

○仙北 久典[1]、八木橋 みづき[1]、高桑 茉由[1]、山本 崇史[2]、栄長 泰明[2]（北海道大学[1]、慶應義塾大学[2]）

Synthesis of Carboxylic Acids by Regioselective Electrochemical Hydrocarboxylation
Hisanori Senboku,[1] Mizuki Yagihashi,[1] Mayu Takakuwa,[1] Takashi Yamamoto,[2] and Yasuaki Einaga[2]
(Hokkaido University,[1] Keio University[2])

１．緒言

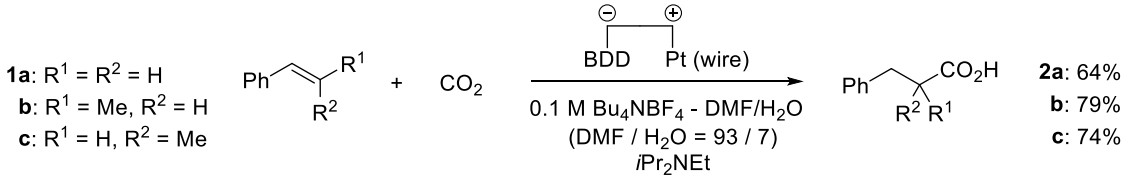
二酸化炭素は豊富に存在する安価で無毒の C1 炭素源であり、有機合成化学への有効利用は重要な研究課題の一つである。炭素－炭素結合形成を伴う有機基質への二酸化炭素の固定化反応ではカルボキシル基が新たに形成されることからカルボキシル化と呼ばれており、近年遷移金属触媒等を利用した様々なカルボキシル化反応が報告されている。一方、温和な条件下に常圧の二酸化炭素を効率的に固定化できる有機電解法を用いる二酸化炭素の電解固定化反応（電解カルボキシル化反応）はその先駆的な存在であり、これまでに様々な化合物への二酸化炭素の固定化反応により多彩なカルボン酸の合成が達成されてきた。以前に発表者らはスチレン類の二重結合部位への効率的な二分子の二酸化炭素固定化反応によるフェニルコハク酸誘導体の合成について報告している。[1] 今回、アルケン類への位置選択的なヒドロカルボキシル化反応を用いる種々のカルボン酸の合成について報告する。

２．実験

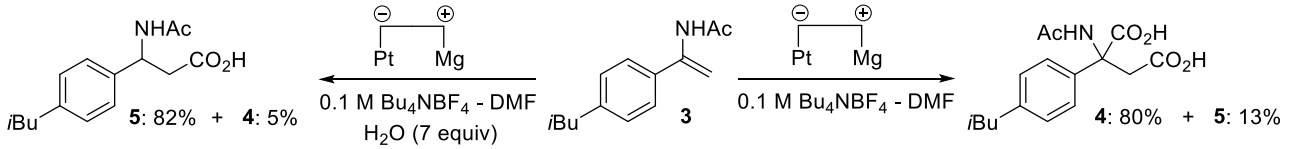
陰極としてホウ素ドープダイヤモンド[2]（Boron-doped Diamond：BDD）（直径 25 mm、4.9 cm^2）、陽極として白金線（1 mmϕ）を備えた一室型セル中、支持電解質（0.1 M）とジイソプロピルエチルアミン（3.5 mmol）を含む 7%v/v 含水 DMF（35 mL）を溶媒として二酸化炭素をバブリングしながらスチレン **1**（1.75 mmol）を定電流電解した。あるいは、陰極として白金板（2×2 cm^2）、陽極としてマグネシウム棒（6 mmϕ）を備えた一室型セル中、0.1 M の支持電解質 Bu_4NBF_4 を含む DMF（10 mL）を溶媒として二酸化炭素をバブリングしながら所定の反応条件下にてエナミド **3**（1 mmol）を定電流電解した。電解終了後、反応溶液に 1 M 塩酸を注ぎ、酢酸エチルで抽出したのち、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で有機層からカルボン酸を抽出した。この水層に 3 M 塩酸を加えて酸性としたのち酢酸エチルで抽出し、有機層を乾燥後、溶媒を留去して生成物であるカルボン酸を得た。

３．結果および考察

BDD 電極を用いた含水 DMF 中における各種スチレン類 **1** の電解カルボキシル化反応では、β位のみがカルボキシル化されたフェニルプロパン酸 **2** が位置選択的に得られた。



一方、下記のようなエナミド **3** を基質とした場合、白金電極・マグネシウム陽極を備えた一室型セルを用いて DMF 中、電解カルボキシル化を行うとアスパラギン酸誘導体 **4** が高収率で得られることを見出した。また、本反応を 7 当量の H_2O 存在下に行うと位置選択的なヒドロカルボキシル化反応によりβ-アミノ酸 **5** を高い収率・選択性で得ることに成功した。これらの結果は、電解カルボキシル化反応による初めてのβ-アミノ酸の合成例であり、今後の発展に興味が持たれる。



(1) H. Senboku, H. Komatsu, Y. Fujimura, M. Tokuda, *Synlett* **2001**, 418. 2) Recent representative paper; M. Tomisaki, S. Kasahara, K. Natsui, N. Ikemiya, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7414.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション6（特別講演）

座長:嶌越 恒(九州大学)

2021年3月24日(水) 13:15 ～ 14:00 S4会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：有機電子移動化学研究会

[3D10(特別講演)] フォトレドックス触媒反応：可視光（太陽光）で駆動する有機反応

○穐田 宗隆[1]、小池 隆司[1]（1. 東京工業大学）

13:15 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

3D10

フォトレドックス触媒反応：可視光（太陽光）で駆動する有機反応

○穐田宗隆（東工大）

Photoredox Catalysis: Organic Reactions Driven by Visible Light Including Sunlight

Munetaka Akita (Tokyo Inst. Tech.)

１．目的

太陽光を含む可視光によって駆動するフォトレドックス触媒反応は、触媒種の光励起状態の酸化還元機能に基づいて温和な条件下で有機ラジカル種を発生させることができる環境調和型有機合成手法として最近注目を集めている。本講演では講演者らの結果を中心に以下の内容について発表する。

２．フォトレドックス触媒作用の原理 [1]

Fig. 1 に触媒(***PC***)の酸化からはじまる触媒サイクルを示した。光励起種 ***PC**** は外部基質(***A***)を 1 電子還元し、酸化された触媒は外部基質(***D***)により 1 電子還元されて元に戻る。このような酸化還元機能を必要とする有機反応と組み合わせることにより可視光照射によって反応を駆動することができる。

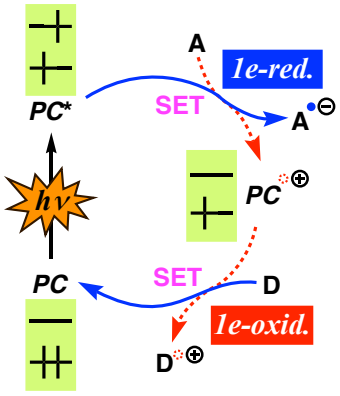


Fig. 1. Photoredox catalysis.

３．高還元力有機物触媒による不飽和炭化水素類の位置選択的二官能基化反応 [2]

オレフィン、求電子的な F 含有ラジカル前駆体(R_f-L; L: 脱離基)、求核剤(*Nu*)の混合物に Fig. 1 の触媒プロセスを作用させると、R_f-L の還元→ラジカル種·R_f の生成→オレフィンへの付加→酸化→*Nu* の付加を経て、位置選択的二官能基化生成物が得られる(Fig. 2)。R_f 基中の F 原子数が減るにつれて R_f-L の求電子性が低下するため、より強力な還元触媒 ***PC*** が必要となり、bis(diarylamino)arene 触媒 (Fig. 2)[3] を開発することによりモノフルオロメチル化を達成した。

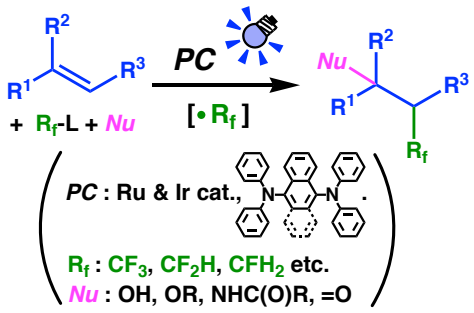


Fig. 2 Fluoroalkylative olefin difunctionalization.

４．水中超分子フォトレドックス触媒反応)[4]

水中-太陽光で実施可能なグリーンな触媒的化学生産システムの開発に挑戦した(Fig. 3)。水に難溶な有機物触媒を *m*-ターフェニル V 字型両親媒性分子から形成されるミセル中に触媒を内包させた超分子触媒が、光ピナコールカップリングを効率よく促進することを見出した。

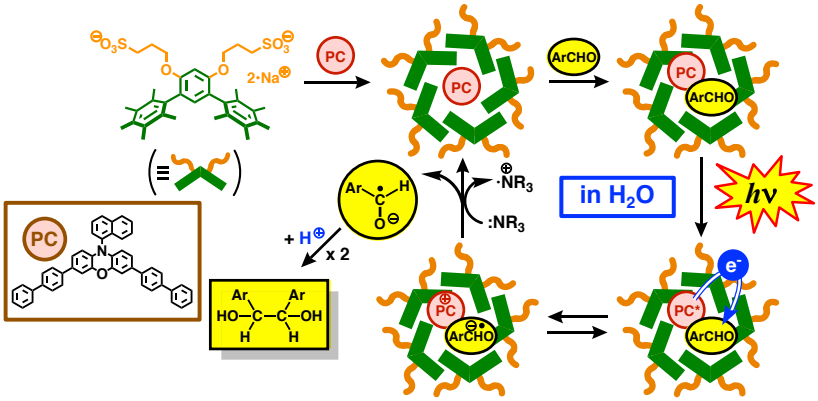


Fig. 3. Supramolecular photoredox catalysis in water.

(1) D.W.C. MacMillan, *et al.*, *Chem. Rev.*, **113**, 5322 (2013); 特集号 *J. Org. Chem.*, **81**, 6895 - 7314 (2016); "Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry", edited by C.R.J. Stephenson, T.P. Yoon, and D.W.C. MacMillan, Wiley-VCH (2018).
(2) Y. Yasu, R. Tomita, T. Koike, M. Akita, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 9567 (2012); *Org. Lett.*, **15**, 2136 (2013); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 7144 (2014); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 12923 (2015). Reviews: T. Koike and M. Akita, *Inorg. Chem. Front.*, **1**, 562 (2014); *Top. Catal.*, **57**, 967 (2014); *Org. Chem. Front.*, **3**, 1345 (2016); *Acc. Chem. Res.*, **49**, 1937 (2016); *Chem*, **4**, 409 (2018); *Org. Biomol. Chem.*, **17**, 5413 (2019).
(3) N. Noto, T. Koike, M. Akita, et al., *Chem. Sci.*, **8**, 6375 (2017); *ACS Catalysis*, **8**, 9408 (2018); *ACS Catalysis*, **9**, 4382 (2019); *J. Org. Chem.*, **85**, 13220 (2020).
(4) N. Noto, T. Koike, M. Akita, et al., *ACS Catalysis*, **10**, 10283 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション7（学生講演）

座長:仙北 久典(北海道大学)

2021年3月24日(水) 14:00 ～ 14:45 S4会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：有機電子移動化学研究会

[3D11(学生講演)] ラジカルカチオン[2+2]環化付加反応における酸化チタン光触媒作用の考察

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

14:00 ～ 14:15

[3D12(学生講演)] チオフェン類の電解酸化過程における電解質の配位挙動の考察と電気化学的ホモカップリング反応への応用

○前川 拓磨[1]、信田 尚毅[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2] （1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ）

14:15 ～ 14:30

[3D13(学生講演)] 電気化学的に発生させた臭素カチオン種による第三級環状アルコールの酸化開裂反応

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

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

3D11

ラジカルカチオン[2+2]環化付加反応における酸化チタン光触媒作用の考察

○堀口元規，神谷秀博，岡田洋平（東農工大院工）

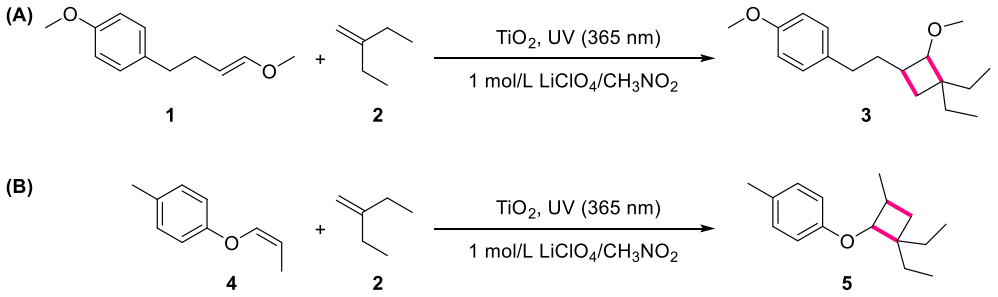
Mechanistic investigation on radical cation [2+2] cycloadditions catalyzed by TiO_2 photocatalyst
Genki Horiguchi, Hidehiro Kamiya and Yohei Okada (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.)

１．目的

酸化チタンに代表される半導体光触媒は，優れた光エネルギー変換材料として注目されている。我々は，過塩素酸リチウム・ニトロメタン中にて酸化チタンナノ粒子の光触媒作用を活かした結合形成反応を報告してきた [1]。本研究では，ラジカルカチオン[2+2]環化付加反応をモデル反応として，酸化チタン光触媒作用による結合形成反応プロセスの解析を行うことを目的とした。

２．実験

本研究では，(A)エノールエーテル **1** とオレフィン **2** および(B)エニロキシベンゼン **4** とオレフィン **2** の，レドックスニュートラルな[2+2]環化付加反応をモデル反応とした(Scheme 1)。光触媒として酸化チタン(TiO_2, P25)および白金ナノ粒子担持酸化チタン(Pt/TiO_2)を用いた。Pt/TiO_2 は TiO_2 およびクエン酸共存下で塩化白金酸を水素化ホウ素ナトリウムで還元することで調製した。1 mol/L 過塩素酸リチウム・ニトロメタン溶液 4 mL に光触媒 40 mg および基質を加え，紫外光(365 nm，15 W)を所定時間照射した。



Scheme 1 本研究でモデルとした[2+2]環化付加反応

３．結果および考察

TiO_2 ナノ粒子上に 3.0 nm の Pt ナノ粒子が 3.8wt%担持した Pt/TiO_2 光触媒の調製に成功した。エノールエーテルの反応では，TiO_2 光触媒を用いた場合は 4 員環生成物 **3** が 87%の収率で得られた一方，Pt/TiO_2 の使用や反応系中への O_2 パージにより 4 員環生成物 **3** の収率が低下した(Pt/TiO_2: 62%，O_2: 51%)。Pt および O_2 は TiO_2 の励起電子を受け入れることができ，この場合励起電子を目的反応に利用できる効率が低下する。その結果，4 員環形成反応を完結させることができず，収率が低下したと考えられる。また，エニロキシベンゼンの反応は雰囲気の影響が顕著で，4 員環生成物 **5** の収率は Ar パージした場合は 20%，空気下では 53%，O_2 パージでは 81%であった。TiO_2 上で O_2 由来の活性種が生じ，これが 4 員環形成反応に効果的に機能していることが推定された。一方，Pt/TiO_2 を使用した場合の 4 員環生成物 **5** の収率は 17%と低かった。これは前述した Pt が励起電子を受け入れる効果に加え，Pt 表面で発生した活性種の効果で，収率が低下したと推定された。実際，反応系中に過酸化水素を添加した際に 4 員環収率の低下が確認されたことから，Pt の触媒作用により酸素の 2 電子還元が進行して過酸化水素が発生し，収率低下を引き落としたと考えられる。以上より，酸化チタン上では酸化および還元の両方を進めることができるため，本モデル反応に代表される結合形成反応を効率的に行うことができる。

(1) (a) Okada, Y.; Maeta, N.; Nakayama, K.; Kamiya, H. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4948. (b) Nakayama, K.; Maeta, N.; Horiguchi, G.; Kamiya, H.; Okada, Y. *Org. Lett.* **2019**, *21* ,2246. (c) Maeta, N.; Kamiya, H.; Okada, Y. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8519. (d) Maeta, N.; Kamiya, H.; Okada, Y. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 6551. (e) Okada, Y. *Electrochemistry* **2020**, *88*, 497. (f) Horiguchi, G.; Kamiya, H.; Okada, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 155529.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D12

チオフェン類の電解酸化過程における電解質の配位挙動の考察と電気化学的ホモカップリング反応への応用

○前川 拓磨[1], 信田 尚毅[1], 冨田 育義[1], 稲木 信介[1,2]（東工大[1], JST さきがけ[2]）

Studies on coordination behavior of electrolytes in anodic oxidation of thiophenes and application to electrochemical homocoupling reaction.

Takuma Maekawa,[1] Naoki Shida,[1] Ikuyoshi Tomita,[1] Shinsuke Inagi[1,2] (Tokyo Tech.,[1] *JST PRESTO*[2])

１．目的

16 族元素を含む 5 員環芳香族化合物であるカルコゲノフェンは、有機エレクトロニクス材料における重要なビルディングブロックであり、その電気化学的特性について盛んに研究されている。当研究室では以前に、2,5-ジフェニルテルロフェン(PT)の酸化過程において、テルル原子に対する電解質の配位を調節することによる一電子酸化/二電子酸化の制御を報告している [1]。本研究では、当該概念の拡張を目的とし、テルロフェンに比べより汎用性の高いカルコゲノフェンであるチオフェン類を用い、その電解酸化過程における電解質の配位と、それに伴う酸化挙動の変化について調査した。

２．実験

PT の類縁体である 2,5-ジアリールチオフェン (ArTh)を用い実験を行った。電解反応は作用極に白金板(25 mm × 40 mm)、対極に白金板(20 mm × 20 mm)、参照電極に銀線、隔膜付きセルを用い、定電流電解条件(2.5 mA/cm^2)で行った。弱配位性電解溶液として 0.1 M $Bu_4NB(C_6F_5)_4/CH_2Cl_2$、配位性電解質として 0.1 M LiTfO/MeCN を用い、それぞれの電解液中で 1.0 F/mol または 2.0 F/mol 通電した。弱配位性電解質で電解を行った試料は、電子スピン共鳴測定により分析した。配位性電解液を用いた試料については、精製後に核磁気共鳴分光分析により化合物の同定を行った。また、配位性条件で得られた化合物に対して *N,N*-dimethylaniline を添加し、後続反応を試みた。

３．結果および考察

ArTh を弱配位性条件/配位性条件下で電解酸化した結果、PT での報告と類似した一電子酸化/二電子酸化のスイッチング挙動を示すことを見出した。すなわち、弱配位性条件下で生成した化合物は電子スピン共鳴測定結果より ArTh の一電子酸化体であるラジカルカチオン種であることを確認した一方、配位条件下にて得られた化合物は核磁気共鳴分光分析が可能な閉殻な化合物であり、後者は詳細な解析により thionium 塩構造を有するホモカップリング体であることが明らかとなった（Fig 1）。一般に報告されている thionium 塩は不安定であり不活性雰囲気・低温での取り扱いが必要であるのに対し、今回得られた thionium 塩は大気下・室温で取り扱いが可能であった。また、得られた thionium 塩に *N,N*-dimethylaniline を加えると室温で速やかに反応し Pummerer 反応を引き起こすことを明らかにした。発表では、電気化学分析や各種分光分析による酸化過程の詳細な調査および thionium 塩が示す種々の後続反応についても併せて報告する。

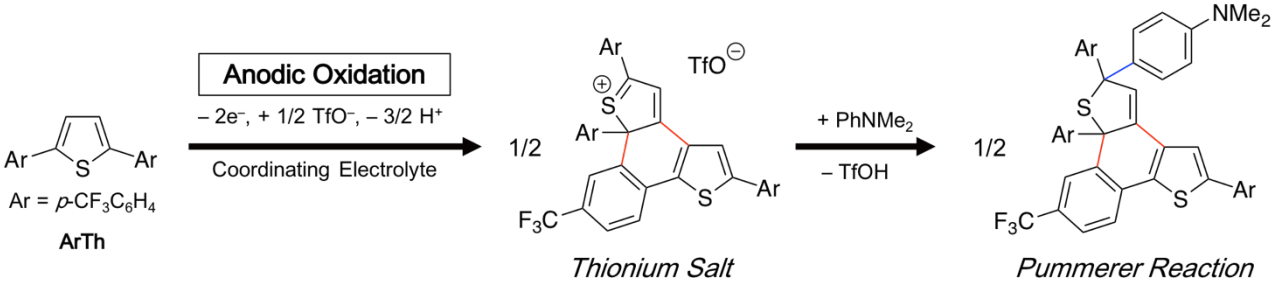


Fig. 1 Electrochemical two-electron oxidation of ArTh via electrolyte-coordination to give a thionium salt and following Pummerer reaction.

(1) N. Shida, H. Nishiyama, F. Zheng, S. Ye, D. S. Seferos, I. Tomita, S. Inagi, *Commun. Chem.*, **2019**, *2,* 124.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D13

電気化学的に発生させた臭素カチオン種による第三級環状アルコールの酸化開裂反応

○戸口　裕之[1]，山本　耕介[1]，栗山　正巳[1]，尾野村　治[1]（長崎大院医歯薬[1]）

Oxidative cleavage of tertiary cyclic alcohols with electrochemically generated bromine cation species

Hiroyuki Toguchi,[1] Kosuke Yamamoto,[1] Masami Kuriyama,[1] and Osamu Onomura[1]
(Graduate School of Biomedical Sciences, Nagasaki Univ.[1])

１．目的

C(sp^3)–C(sp^3)結合の位置選択的酸化開裂反応は，分子構造の多様な変換を可能とすることから，有機合成化学において非常に重要である．その中でも，ハロゲン原子の導入を伴う第三級環状アルコールの酸化開裂反応は，様々な医薬品及び医薬品候補化合物のビルディングブロックである ω-ハロケトンを合成する有用な手法である．

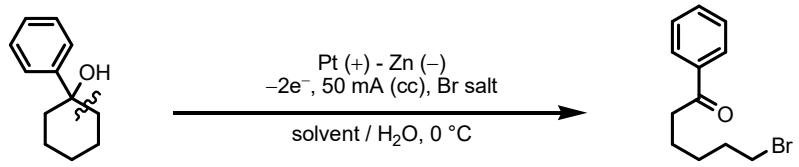
これまでに，分子状臭素[1]や可視光[2]を用いる，第三級環状アルコールから ω-ハロケトンへの効率的変換が報告されている．しかし，これらの手法では，大過剰量の Br_2 や潜在的な爆発性を有する過酸化物を用いる必要がある．一方で，環境調和性の高い電気化学的手法を利用した酸化開裂反応も報告されている[3]．本手法は歪みの大きい三・四員環にのみ適用可能である．今回我々は，臭化物イオンの陽極酸化にて生じる臭素カチオン種に着目し，よりクリーンかつ安価な試薬を用いた反応系の開発を目的として研究に着手した．

２．実験

無隔膜セルに対し第三級環状アルコールと臭化物塩を量り取り，有機溶媒及び水を加え溶解させた．その後，電極を浸し，氷浴中にて攪拌しながら定電流電解を行った．通電後，飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加え，酢酸エチルで抽出した．溶媒を減圧留去した後，カラムクロマトグラフィーにより精製し，対応する ω-ブロモケトンを得た．

３．結果および考察

モデル基質として 1-フェニルシクロヘキサノール(**1**)を用いて反応条件を検討した．陽極には白金板，陰極には亜鉛板が適していた．有機溶媒と水の比率や有機溶媒中の基質濃度は収率に影響した．無機あるいは有機の臭化物塩は 1.2～2 当量程度，通電量は 3～8 F/mol 程度必要であった．最適化された条件では，88%収率で ω-ブロモケトン **2** が得られた．安価かつ取扱いの容易な臭化物塩から高活性な Br^+種を系中にて発生させることで，効率的に反応を進行させることが可能であった．また，本反応の収率は遮光下においては低下した．



1　　**2**

(1) W. C. Zhang, and C. J. Li, *J. Org. Chem.* **65**, 5831 (2000).
(2) R. Zhao, Y. Yao, D. Zhu, D. Chang, Y. Liu, and L. Shi, *Org. Lett.* **20**, 1228 (2018)
(3) B. D. W. Allen, M. D. Hareram, A. C. Seastram, T. McBride, T. Wirth, D. L. Browne, and L. C. Morrill, *Org. Lett.* **21**, 9241 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション8（特別講演）

座長:信田 尚毅(横浜国立大学)

2021年3月24日(水) 15:15 〜 15:45 S4会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：有機電子移動化学研究会

[3D14(特別講演)] 電子移動反応に基づく低温ラマン測定、有機反応開発、および有機電子材料に関する研究

○松本 浩一[1]（1. 近畿大学）

15:15 〜 15:45

©公益社団法人 電気化学会

3D14

電子移動反応に基づく低温ラマン測定、有機反応開発、および有機電子材料に関する研究

○松本浩一[1]（近畿大[1]）

Studies for Low Temperature Raman Spectroscopy, Organic Reactions and Organic Electronic Materials Based on Electron Transfer

Kouichi Matsumoto[1] (Kindai Univ.[1])

１．目的

有機化合物を対象とする電子移動反応は、酸化であればラジカルカチオン（またはカチオン）種を、還元であればラジカルアニオン（またはアニオン）種を発生することができ、これらを利用することで、様々な合成化学や関連分野の研究を展開することが可能である。特に電極反応は、クリーンな電気エネルギーそのものを「試薬」として用いて酸化・還元を行うことが可能であるので、「低環境負荷型化学合成」の手法として近年特に注目を集めている。演者らは、「有機化合物の電子移動反応」を中心として、これまでにいくつかの分野の研究を展開してきた。本発表では、(1) 低温電解反応とラマン分光法の融合による活性種の新規観測システムの開発、(2) 電極反応を活用した有機反応の開発、(3) 有機薄膜太陽電池への応用を指向した臭素化 P3HT（Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)）誘導体の評価や非フラーレンアクセプターの開発、などを中心に発表する。

２．実験

テーマ(1)の低温電解反応とラマン分光法の融合では、H 型の分離型電解セルに-78 ºC 下でラマン測定できる装置の開発を行った。テーマ(2)では、分離型電解セルを用いた酸化反応や、隔膜無し電解セルを用いた Mg 電極による還元反応などを検討した。テーマ(3)では、有機発電層となる臭素化 P3HT の合成や、ベンゾトリチオフェン骨格を中心に有する非フラーレンアクセプターを、有機合成化学を駆使して合成して各種測定やデバイス作成による評価を行った。

３．結果および考察

テーマ(1)　ArSSAr (Ar = *p*-FC_6H_4)の Bu_4NBF_4/CH_2Cl_2 中での電解酸化をモデル反応として-78 ºC 下で活性種の反応挙動をラマン測定により観測したところ、$ArS(ArSSAr)^+$由来のラマンシグナルが増加していき、ArSSAr 由来のシグナルは減少していくこと、および通電の途中で $ArS(ArSSAr)^+$のシグナルが急に減少してこの活性種が分解していることを明らかにした。このように、本研究で開発した低温 *in-situ* ラマン観測システムは、電解中に生じる不安定活性種の *in-situ* での反応挙動を解明するのに威力を発揮することを示した。同様に、その存在が不安定として認識されていたチイレニウムイオンに関してもラマン測定により電解中の反応挙動を観測することに成功した。**テーマ(2)**　電極発生活性種を用いた反応系（酸化反応）の開発として、有機活性種または電解酸（EGA, Electro Generated Acid）を触媒量用いる連鎖反応系の開発に成功した。還元反応としては、TMSCl 存在下の $LiClO_4$/THF の溶液において Mg 電極還元を用いることで、アントラセンとエステルから環状構造を有する骨格を得る反応系の開発に成功している。**テーマ(3)**　有機薄膜太陽電池で使用される P3HT のチオフェンユニットに臭素を導入した場合の発電効率と臭素導入率の関係を明らかにした。P3HT の共役の長さが臭素の導入により切断されていることに起因して、発電効率が指数関数的に減少することが示唆された。また、ベンゾトリチオフェン骨格を有するドナー・アクセプタータイプの非フラーレンアクセプターの合成に成功した。この化合物は P3HT との組み合わせで、最大 1.13%の発電効率を示すことを明らかにした。

Selected references

(1) K. Matsumoto, Y. Miyamoto, K. Shimada, Y. Morisawa, H. Zipse, S. Suga, J. Yoshida, S. Kashimura, and T. Wakabayashi, *Chem. Commun.*, 51, 13106（2015）.
(2) K. Matsumoto, H. Shimao, Y. Fujiki, N. Kawashita, and S. Kashimura, *Electrochemistry*, 88, 262 (2020).
(3) K. Matsumoto, M. Matsumoto, T. Hayashi, M. Maekawa, K. Nishiwaki, and S. Kashimura, *Electrochemistry*, 88, 314 (2020).
(4) S. Tanaka, S. K. Binti Rosli, K. Takada, N. Taniai, T. Yoshitomi, H. Ando, and K. Matsumoto, *RSC Advances*, 7, 46874（2017）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4.有機レドックス化学の新展開

セッション9（学生講演）

座長:舘野 拓之(産業技術総合研究所)

2021年3月24日(水) 15:45 ～ 16:30 S4会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：有機電子移動化学研究会

[3D15(学生講演)] PEM型リアクターを利用した合金電極触媒によるアルキン類の選択的電解水素化反応

○野上 周嗣[1]、深澤 篤[1]、信田 尚毅[1]、長澤 兼作[2]、井上 秀男[3]、光島 重徳[1,2]、跡部 真人[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、3. 石福金属興業株式会社）

15:45 ～ 16:00

[3D16(学生講演)] バイポーラ電気化学に基づくフロー式電解合成法の開発とトリフェニルメタン誘導体のフッ素化反応への応用

○坂上 裕紀[1]、信田 尚毅[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2]（1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

16:00 ～ 16:15

[3D17(学生講演)] 電解酸化による含ピリジニウム多環芳香族化合物の合成と物性評価

○安藤 匠吾[1]、信田 尚毅[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2]（1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

3D15

PEM 型リアクターを利用した合金電極触媒によるアルキン類の選択的電解水素化反応

○野上周嗣[1]，深澤篤[1]，信田尚毅[1]，長澤兼作[2]，井上秀男[3]，　光島重徳[1,2]，跡部真人[1,2]
（横国大院[1]，横国大 IAS[2]，石福金属興業株式会社[3]）

Electrocatalytic Semihydrogenation of Alkynes to *Z*-Alkenes in a PEM Reactor with Alloy Cathode Catalysts

Shuji Nogami,[1] Atsushi Fukazawa,[1] Naoki Shida,[1] Kensaku Nagasawa,[2] Hideo Inoue,[3] Shigenori Mitsushima,[1,2] Mahito Atobe[1,2]
(Grad. Sch. of Eng. Sci. Yokohama Natl. Univ.,[1] IAS, Yokohama Natl. Univ.,[2] Ishifuku Metal Industry Co. Ltd. [3])

1．目的

Z-アルケンは香料や医薬品に利用され，生体にも見られる有用な化合物である．アルキンの接触水素化により立体選択的に得られるが，適切な触媒選定によりアルカンへの過水素化を防ぐ必要がある．現在の工業生産では Lindlar 触媒が用いられているが，有毒な酢酸鉛が含まれているため，代替法の開発が以前から求められてきた．我々の研究グループでは，有機電解合成に基づき Lindlar 触媒を代替するアルキンの部分水素化法として，再生可能エネルギー由来の電力も利用可能な PEM(プロトン交換膜)型リアクターを用いた，環境に優しい反応システムを構築した[1]．先の研究では水素化反応の反応場となるカソード電極触媒に PtPd 合金担持カーボン触媒(PtPd/C)を選定し，95%以上の電流効率かつ高い生産性で *Z*-アルケンを合成することに成功した．本研究では，PtPd/C の最適組成比と水素化反応の詳細なメカニズムを検討したので報告する．

2．実験

ジフェニルアセチレン(DPA)のシクロヘキサン溶液を PEM 型リアクター(Figure 1)に導入し，ワンパス方式の定電位電解で *cis*-スチルベンへの選択的水素化を試みた．PtPd/C とアイオノマーの混合インクをカーボンペーパー上に塗布し，カソードとした．合金触媒の組成を変化させ，水素化への影響を調査した．

3．結果および考察

DPA の定電位電解による電解評価を Pt, Pt80Pd20, Pt50Pd50, Pt20Pd80, Pt10Pd90, Pt5Pd95, Pt1Pd99, Pd/C(数字は合金の元素比)について実施した．各電位で電解液を採取し，*cis*-スチルベンを HPLC により定量し，*cis*-スチルベン生成に使われた部分電流密度と電流効率を算出した．Figure 2 にカソード電位 0 V *vs*. RHE における部分電流密度と電流効率を示す．Pt は電流効率，すなわち *cis*-スチルベンの選択性が低く，部分電流密度も小さな値であった．Pd の合金比が増加するに伴って選択性および電流密度が向上した．特に，Pt1Pd99 の組成比で Pt/C や Pd/C の約 8 倍の部分電流密度が得られた．Pt1Pd99/C が高い選択性と電流密度，すなわち反応速度を兼備した理由は，Pt と Pd 間でシナジー効果によるものだと推察される．Pt はプロトンの還元速度が速いため，Pt 原子上で優先的にプロトンの還元が起こり，吸着水素が生成する．一方，Pd は高い *cis*-スチルベンの選択性と水素吸蔵特性を示すため，Pd 原子上が水素化の反応場となっていると考えられる．つまり，Pt 上で生成した吸着水素が Pd 上に移動して過水素化および水素発生しない低い数密度となり，DPA の選択的水素化が生起したため選択性，生産性に優れた電解結果が得られたものと考えられる．

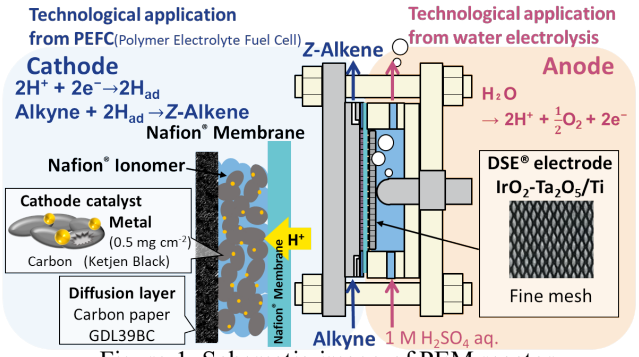


Figure 1. Schematic image of PEM reactor.

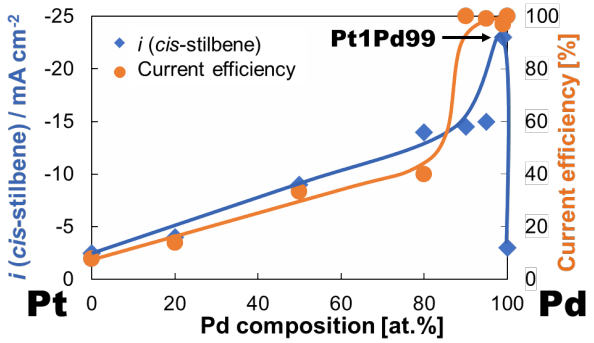


Figure 2. Partial current densities and current efficiencies for *cis*-stilbene at 0 V *vs*. RHE using various Pt-Pd alloy catalysts.

4．謝辞

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

(1) S. Nogami, K. Nagasawa, A. Fukazawa, K. Tanaka, S. Mitsushima and M. Atobe, *J. Electrochem. Soc.*, 167, 155506 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D16

バイポーラ電気化学に基づくフロー式電解合成法の開発とトリフェニルメタン誘導体のフッ素化反応への応用

○坂上 裕紀[1]，信田 尚毅[1]，冨田 育義[1]，稲木 信介[1,2]（東京工業大学[1]，JST さきがけ[2]）

Development of a flow electrosynthetic method using bipolar electrodes and its application to electrochemical fluorination of triphenylmethane derivatives.

Hiroki Sakagami,[1] Naoki Shida,[1] Ikuyoshi Tomita,[1] Shinsuke Inagi[1,2]([1]*Sch. Mater. & Chem. Tech., Tokyo Tech.*, [2]*JST PRESTO*)

１．目的

低支持電解質濃度において外部電場により駆動するバイポーラ電極を用いた電解合成法は、廃棄物となる支持電解質を削減することができるため、環境調和型プロセスとして期待される。当研究室では、バイポーラ電気化学に基づき、従来の電解合成系の1/100程度の支持電解質濃度における電解フッ素化法の開発に成功している[1]。

また、近年反応基質を含む溶液を一方向へ送液し反応を行うフロー式セルでの電解合成が注目されている。この系では、滞留時間を制御することで過酸化等の副反応を抑制することが可能なことから高効率であり、またバッチ式セルでは困難な反応を行うことができるといった利点を有する[2]。

本研究ではフロー式セルにバイポーラ電極を導入することにより、従来法に比べより高効率かつグリーンな電解フッ素化法の開発を目的とした。

２．実験

はじめに、Figure 1 に示すバイポーラフロー式電解セルを作製した。電極の表面積を大きくするためにカーボンフェルト(CF)素材を用いた。作製したバイポーラフロー式電解セルが正常に駆動することを電気化学測定により確認した後、トリフェニルメタン誘導体のフロー電解フッ素化を行った。

(a) (b)

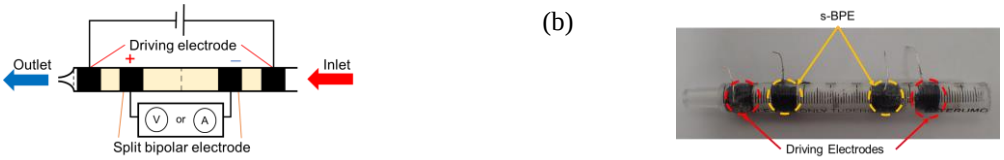
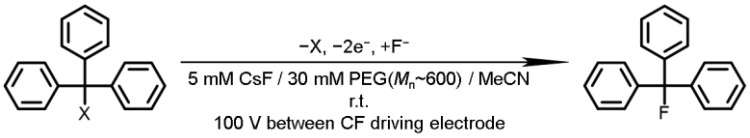


Figure 1　(a) Illustration and (b) image of bipolar flow electrochemical cell.

３．結果および考察

電気化学測定から、作製したバイポーラフロー式電解セルは正常に駆動しており、駆動電極に 100 V を印加した際には約 71 V と電解合成を行うのに十分な電位差が生じていることを確認した。作製したフロー電解セルを用いて Scheme 1 に示すフロー電解フッ素化を行ったところ、Table 1 に示す通りトリフェニルメタン誘導体のフッ素化が進行しており、官能基やバブリングに用いる気体により収率が変化することが分かった。発表では、フロー電解フッ素化の条件検討の詳細について述べる。



Scheme 1　Electrochemical fluorination of triphenylmethane derivatives.

Table 1　Results of electrochemical fluorination.

Run	Flow rate [μL/s]	X	Gas	Charge[a)] [F/mol]	Yield[c)] [%]	Current efficiency [%]
1	2.30	H	Ar	0.20	1.4	14.2
2	1.60	H	Air	1.15	8.3	14.6
3	2.26	H	O_2	2.64	21.8	16.5
4	1.60	SPh	Ar	0.41	20.5	99.9
5	2.19	SPh	O_2	0.75	24.6	66.0

a) Charge passed through the s-BPE. b) Charge passed through the driving electrodes. c) Determined by ^{19}F NMR using an internal standard (fluorobenzene).

1) K. Miyaomto, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, *ChemElectroChem*, **2019**, *6*, 97-100
2) M. Atobe, H. Tateno, Y. Matsumura *Chem. Rev*. **2018**, *118*, 4541−4572

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D17

分子内環化反応による含ピリジニウム多環芳香族化合物の合成と物性評価

○安藤 匠吾[1]，信田 尚毅[1]，冨田 育義[1]，稲木 信介[1,2]（東京工業大学[1]，JST さきがけ[2]）

Synthesis of ring-fused pyridinium salts via intramolecular cyclization reaction and their physical properties
Shogo Ando,[1] Naoki Shida,[1] Ikuyoshi Tomita,[1] Shinsuke Inagi[1,2](*Sch. Mater. & Chem. Tech., Tokyo Tech.*,[1] *JST PRESTO*[2])

１．目的

多環芳香族炭化水素にカチオン性の窒素原子をドープすることで、電気化学的および光学的特性が劇的に変化することから機能性材料への応用が期待されているが、その物性や合成法の知見は十分には得られておらず、さらなる研究が必要とされている。当研究室では、ピリジン誘導体に perfluorophenyl 基を導入することで分子内芳香族求核置換反応により縮環型ピリジニウム塩の合成に成功している(Figure 1)[1, 2]。

また、電子密度の高い芳香族化合物は電解酸化によりラジカルカチオン種を生成するため、優れたピリジニウム塩前駆体として有望である [3]。そこで本研究では、メトキシフェニル基を有するピリジン誘導体の電解酸化による縮環型ピリジニウム塩の新規合成法の開発を目的とした。

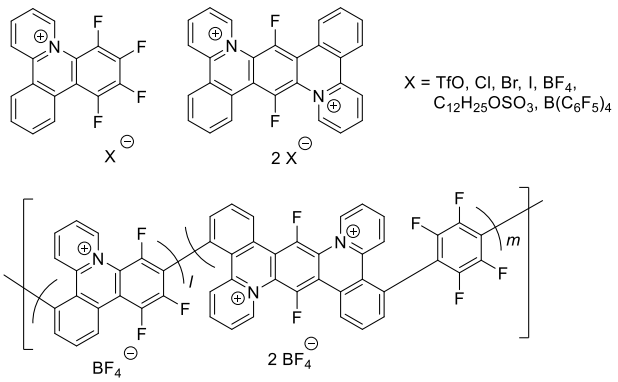


Figure 1. Ring-fused pyridinium salts.

２．実験

まず、同一分子内にピリジン環と置換位置の異なる 3 種のメトキシベンゼンを有する化合物 **P1**–**P3** を設計した。Figure 2 に示す隔膜付き電解セルを用いて、化合物 **P1**–**P3** の電解酸化による縮環反応を検討した。

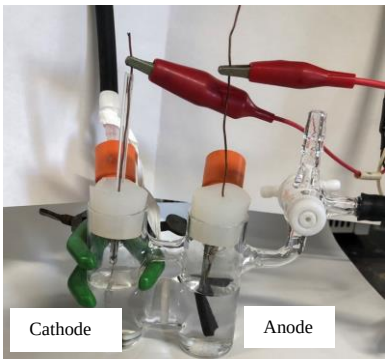
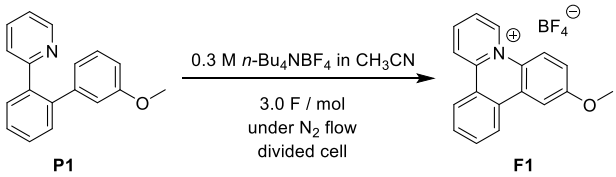


Figure 2. Photograph of the experimental setup.

３．結果および考察

化合物 **P1** を定電流電解 8.0 mA、3.0 F / mol 通電することで縮環型ピリジニウム塩 **F 1** を得た(Scheme 1)。**P2**,**P3** においても同条件のもと電解酸化による分子内縮環反応を試みたが、目的となる骨格の縮環型ピリジニウム塩は得られなかった。この結果は、メトキシ基の置換位置によって、電解酸化的芳香族求核置換反応の反応性が異なることを示唆している。また、得られた化合物 **F1** は高い平面性を有し、密なスタッキング構造であることが見出された。発表では、電解酸化における反応性の違いについて DFT 計算を用いた考察と、得られた化合物 **F1** の電気化学的および光学的特性の評価の詳細について述べる。



Scheme 1. Synthesis of **F1**.

1) Y. Asanuma, H. Eguchi, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1824.
2) N. Shida, H. Nishimi, Y. Asanuma, I. Tomita, S. Inagi, *Polym. J.* **2020**, *52*, 1401.
3) T. Morofuji, A. Shimizu, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5000.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション1（特別講演）

座長:舟橋 久景(広島大学)

2021年3月22日(月) 09:15 〜 10:30 S5会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：生物工学研究会

[1E01(特別講演)] 特別企画「電気化学計測を用いた生体内計測の最先端」企画趣旨説明

○高橋 康史[1]、舟橋 久景[2] （1. 金沢大学、2. 広島大学）

09:15 〜 09:30

[1E02(特別講演)] バイオ電池で駆動する創流デバイスの開発

○西澤 松彦[1] （1. 東北大学）

09:30 〜 10:00

[1E03(特別講演)] 糖尿病治療における血糖測定法の開発動向

○鈴木 秀幸[1]、矢口 喜明[1]、有田 栄次[1] （1. テルモ株式会社）

10:00 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1E01

特別企画「電気化学計測を用いた生体内計測の最先端」企画趣旨説明

○髙橋康史[1]，舟橋久景[2]（金沢大[1]，広島大[2]）

The objective for the Special Session, “State-of-the-art research on electrochemical measurement in vivo ”

Yasufumi Takahashi,[1] and Hisakage Funabashi [2] (Kanazawa Univ.,[1] Hiroshima Univ.[2])

今回の生物工学研究会主催の特別企画「電気化学計測を用いた生体内計測の最先端」では，生体内計測に関する新しいご研究を積極的に展開されている先生方にご講演いただきます。企画趣旨説明では，「電気化学計測を用いた生体内計測」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。

初めてのオンライン開催のため，当日の様式などは不透明なところがございますが，可能な限り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

「バイオ電池で駆動する創流デバイスの開発」

西澤 松彦 先生 （東北大学）

「糖尿病治療における血糖測定法の開発動向」

鈴木 秀幸 先生，矢口 喜明 先生，有田 栄次 先生 （テルモ株式会社）

「神経科学におけるドーパミン濃度測定の意義」

山下 貴之 先生 （藤田医科大学）

「ダイヤモンドマイクロ電極のリアルタイム生体計測への応用」

栄長 泰明 先生 （慶應義塾大学）

企画担当者

髙橋 康史（金沢大）

舟橋 久景（広島大）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E02

バイオ電池で駆動する創流デバイスの開発

西澤 松彦（東北大学 工学研究科）

Wearable, Implantable Pumping Devices Driven by Biobattery

Matsuhiko Nishizawa (Graduate School of Engineering, Tohoku University)

無機材料の微細加工を極めたデバイス工学が次に目指すのは，生体・環境との調和融合であり，従来のデバイスと生体・環境を隔てる物質の差異「ハード ⇔ ソフト，ドライ ⇔ ウェット」，およびメカニズムの差異「電子駆動 ⇔ イオン駆動・分子駆動」を仲立ちし，両者の構造・機能をシームレスに融合するソフト・ウェットな界面イオントロニクス技術の創出である（図 1）。このような生体・環境親和性を追及するデバイス技術の発展は，素子の微小化および基材の薄膜化によってフレキシブルなウェアラブルデバイスを生み出している。例えば，極薄のプラスチックフィルムを基材とし，体表および臓器表面の微細な凹凸にも対応して密着するフィルムデバイスの研究が盛んであるが，極薄とはいえプラスチックは硬い材料であり（数 GPa），電極デバイスが生体親和性の“次ステージ”へ革新するためには，構成材料を見直し，ソフトな有機材料（KPa～MPa）への置き換えが重要であり，さらに，生体と同様に「水」を含む分子透過性のウェット材料の活用が必須となる。このようなソフトウェット材料の典型がハイドロゲルだが，軟らかい含水ゲル材料の成型や接着は，ドライな無機材料の加工に比べて格段に困難であり，その技術体系の確立が分野発展の基盤として重要である。我々は，独自のソフトウェット技術を駆使して創る新機能イオントロニクスデバイスを実現しており，そこでは「流れのコントロール」にも注目している（図 2）。本講演では，これらの成果を紹介しながら，オール有機イオントロニクス工学の今後を議論する。

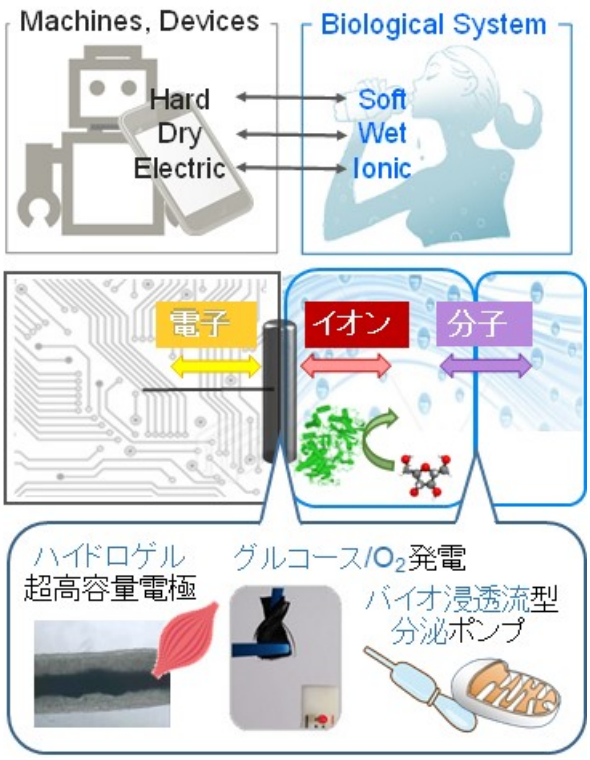


図 1 イオントロニクス技術で繋ぐ
バイオ／マシンの情報・エネルギー

図 2 生体イオントロニクスデバイスの実現

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E03

糖尿病治療における血糖測定法の開発動向

○鈴木秀幸[1]，矢口喜明[1]，有田栄次[1]（テルモ株式会社[1]）

Development Trends of Blood Glucose Monitoring System for Diabetes Treatment
Hideyuki Suzuki,[1] Yoshiaki Yaguchi,[1] and Eiji Arita [1] (TERUMO CORPORATION [1])

厚生労働省の調査によると国内における糖尿病患者数は約 330 万人にも上り，年々増加の一途を辿っている(1)。糖尿病による高血糖状態は神経障害，腎症，網膜症，癌，アルツハイマー病，心筋梗塞，脳梗塞などの重篤な合併症を引き起こすため, QOL 低下・医療費増大の点で社会問題になっている。糖尿病治療は食事，運動，薬剤の 3 療法が基本となり，さらに患者自身が日々の血糖値を確認することで重症化や合併症進展を抑制できることから自己血糖測定（SMBG）が普及している。

血糖値測定の方法として単回測定の簡易血糖測定 (BGM) と連続測定の持続血糖測定 (CGM) に大別される。BGM では測定した時点での血糖値が分かるが，CGM では血糖変動として捉えることが可能になる。これにより，食後の高血糖や夜間の低血糖，血糖が上昇傾向にあるのか下降傾向にあるのか，などが把握できるようになり，質の高い血糖コントロールへと導くことができる。この「点」から「線」への移行は，糖尿病診療に大きな変化をもたらしている。なお，正確には CGM では皮下の間質液中のグルコース濃度を測定しており，血糖値とは数分程度のタイムラグはあるものの，高い相関性が報告されている(2)。

グルコースオキシダーゼ (GOx) やグルコースデヒドロゲナーゼ (GDH) といった酵素と電気化学式検出システムを組み合わせた BGM の原理を応用し，連続的に間質液中のグルコース濃度を測定しているのが CGM である。CGM は 1999 年に欧米で臨床応用が始まり，日本では 2009 年に導入された。当時のセンサは 3 日間しか連続使用できなかったが，現在では 14 日間まで寿命を延ばしており，インスリンポンプと連動した自動インスリン投与システムの開発も進んでいる。しかしながら, CGM は酵素を使用した連続測定のため，長期使用における精度低下が課題の一つとなっている。単回測定，連続測定問わず，酵素を用いないグルコース検出システムの研究も進んでおり，ボロン酸化合物を利用した糖センシング技術については様々な研究されている(3,4)。これらの報告では，蛍光による検出が多くを占めるが(5)，電気化学的な検出では，サイクリックボルタンメトリー(6,7)やトランジスタ(8)などがある。その他にも，涙液からのグルコース検出や経皮的な赤外分光、インピーダンス測定などを利用した低侵襲測定なども研究されているが未だ実用化には至っていない(9,10)。

(1) 厚生労働省 平成 29 年患者調査
(2) M. S. Boyne, D. M. Silver, J. Kaplan, and C. D. Saudek, *Diabetes*, **52**, 2790–2794 (2003).
(3) X. Wu, Z. Li, X.-X. Chen, J. S. Fossey, T. D. James, and Y.-B. Jiang, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 8032–8048 (2013).
(4) X. Sun, and T. D. James, *Chem. Rev.*, **115**, 8001–8037 (2015).
(5) G. Fang, H. Wang, Z. Bian, J. Sun, A. Liu, H. Fang, B. Liu, Q. Yao, and Z. Wu, *RSC Adv.*, **8**, 29400–29427 (2018).
(6) H. Murakami, H. Akiyoshi, T. Wakamatsu, T. Sagara, and N. Nakashima, *Chem. Lett.*, **29**, 940–941 (2000).
(7) S. Takahashi, *YAKUGAKU ZASSHI*, **136**, 1585–1590 (2016).
(8) T. Minami, T. Minamiki, Y. Hashima, D. Yokoyama, T. Sekine, K. Fukuda, D. Kumaki, and S. Tokito, *Chem., Commun.*, **50**, 15613–15615 (2014).
(9) J. Kim, A. S. Campbell, B. E.-F. de Ávila, and J. Wang, *Nat. Biotechnol.*, **37**, 389–406 (2019).
(10) W. V. Gonzales, A. T. Mobashsher, and A Abbosh, *Sensors*, **19**, 800 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

セッション2（特別講演）

座長:高橋 康史(金沢大学)

2021年3月22日(月) 10:45 ～ 12:00 S5会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：生物工学研究会

[1E04(特別講演)] 神経科学におけるドーパミン濃度測定の意義

○山下 貴之[1]（1. 藤田医科大学）

10:45 ～ 11:15

[1E05(特別講演)] ダイヤモンドマイクロ電極のリアルタイム生体計測への応用

○栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学）

11:15 ～ 11:45

[1E06(特別講演)] 特別企画「電気化学計測を用いた生体内計測の最先端」総合討論

○舟橋 久景[1]、髙橋 康史[2]（1. 広島大学、2. 金沢大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1E04

神経科学におけるドーパミン濃度測定の意義

〇山下貴之（藤田医科大学）

Significance of dopamine measurements in neuroscience

Takayuki Yamashita (Fujita Health Univ.)

１．目的

ヒトのみならず哺乳類では一般的に心の内部状態が表情として顕出することが知られている.しかしながら，その神経機構はまったく分かっていない．私たちは最近，課題遂行中のマウスの洞毛（頬にあるヒゲ）を観察する中で，報酬に関連した特徴的な運動を見出した.このことから，洞毛運動がマウスの心の状態を反映する表情の一部であることが示唆された．そこで，報酬に関連した洞毛運動をより定量的に解析し，さらにその神経メカニズムを調べることにより，表情の一部としての洞毛運動を詳しく記述するとともに，表情を司る神経機構の一端を解明することを目的とした.

２．実験

中脳ドーパミン神経の活性化により洞毛運動が誘発されるか否かを検討するため，ドーパミン神経特異的にチャネルロドプシン２（青色光を感受して開口する陽イオンチャネル）を発現する遺伝子改変マウス（DAT-ChR2 マウス）の中脳腹側被蓋野（VTA）あるいは側坐核に光ファイバーを刺入し，回復・馴化させた．左右 1 本ずつの洞毛を残して他の洞毛は除去し，光ファイバーを通して青色光パルス（5 ms パルスを 5 Hz，10 Hz または 20 Hz にて 1 秒間）を照射し，洞毛運動を高速カメラにて 200 Hz または 500 Hz のフレームレートで撮影した．対照実験としては，チャネルロドプシン 2 を発現しない遺伝子改変マウス（LSL-ChR2 マウス）を用いて同様の実験を行った．さらに，上記のドーパミン神経刺激と音刺激を連合させるため、5 秒間の音刺激の最後の 1 秒間に 5 ms，20Hz の光刺激を行う試行を 1 日 20 回繰り返す訓練を行った.訓練中の洞毛運動を上記と同様に高速撮影し、記録した．また，これらの実験と各種薬理実験や電気生理学実験を組み合わせた.

３．結果および考察

（１）報酬獲得に伴う洞毛運動

DAT-ChR2 マウスの VTA ドーパミン神経を光遺伝学的に活性化すると，光刺激頻度依存的に洞毛の whisking（繰り返し前後運動）が誘導された．一方，対照群では光刺激により洞毛運動は誘発されなかった．VTA ドーパミン神経の活性化は動物にとって報酬であるので，報酬獲得により whisking が誘発されると考えられた.

（２）報酬予測に伴う洞毛運動

VTA ドーパミン神経の刺激と音刺激とを連合させるタスクをマウスに学習させると，音刺激の開始直後に洞毛の protraction（前方方向の一時的な運動）が誘発された．一方，対照群ではこのような洞毛運動は誘発されなかった．音刺激直後の protraction はタスクの学習により振幅が大きくなることから，報酬を予測した時に洞毛の protraction が誘発されると考えられた.

（３）報酬関連洞毛運動の神経メカニズム

VTA ドーパミン神経から側坐核のドーパミン D1 受容体（D1R）を発現する中型有棘細胞へと伝達されるドーパミン信号は，動機づけ行動や社会性行動に関わっている．ドーパミン神経軸索を側坐核にて光刺激すると、whisking が誘発された．また D1R 阻害薬をマウスに投与すると，VTA のドーパミン神経の活性化により誘発される洞毛運動がほぼ停止したものの、報酬予測時の洞毛の protraction は変化しなかった．したがって、報酬獲得に伴う洞毛運動は側坐核 D1R に依存するが報酬予測に伴う洞毛運動はそれに依存しないことが明らかとなった．一方で、洞毛運動の開始を司る大脳皮質一次運動野を薬剤により抑制すると、報酬予測や獲得に伴う洞毛運動がすべて停止した.

以上のことから，マウスが報酬を予測あるいは獲得すると，側坐核 D1R や大脳皮質一次運動野の働きを介して特徴的な洞毛運動が出現することが明らかとなった.

本講演では上記研究に加えて，マウスを用いた行動中の電気化学的なドーパミン濃度測定と将来展望についても紹介する.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E05

ダイヤモンドマイクロ電極のリアルタイム生体計測への応用

○栄長泰明（慶大理工）

In Vivo Electrochemical Analysis Using Boron-doped Diamond Microelectrodes

Yasuaki Einaga (Keio Univ.)

１．目的

ホウ素を高濃度にドープした導電性ダイヤモンド（ダイヤモンド電極）は、優れた電気化学特性をもち、次世代のユニークな電極材料として期待されている [1]。近年、ダイヤモンド電極の新規な用途として、CO_2 還元による有用物質生成、有機電解反応による化学品創製、創薬への応用などへの展開 [2] も広がりつつあるが、我々は数年来、ダイヤモンド電極を用いて、主に生体関連物質・環境汚染物質等の微量分析にむけて、その基礎的な評価を行ってきた。

近年、この電気化学センサーとしての方面では、実用化へ向けた取り組みが積極的になされるようになりつつある一方で、ダイヤモンドマイクロ電極を用いた局所における生体計測への展開が盛んになってきている。2007 年、脳内におけるドーパミン放出をリアルタイムで計測した例 [3] が最初であるが、ここでは、生体内において、腫瘍マーカーとしてのグルタチオン計測、pH 計測、さらには、薬物動態のリアルタイム計測についての最近の展開を紹介する。

２．結果および考察

生体に投与した薬物が、各々の臓器の微小領域、すなわち「局所」へ如何に分布しどのような濃度変化を示すかを経時的に観測することは、薬効や毒性の仕組みを理解する上で不可欠である。現在、薬物濃度動態の把握には、体液や臓器を採取し、それらの標本を体外の分析器にかける方法が主流である。しかし、この従来法では、生体内局所における薬物動態を、リアルタイムで追尾することは困難である。また、薬物の浸透によって変化する生体信号の計測系との組み合わせも難しい。以上をふまえ、我々は 2017 年に、内耳蝸牛を標的とした薬物モニターシステムを創出した [4]。この系では、利尿剤であり、副作用として難聴を起こすことが知られているブメタニドを用いた。ダイヤモンドマイクロ電極を鼓室階の外リンパ腔へ、微小ガラス電極を内リンパ腔へ挿入し、薬物濃度を 5 秒に一度の頻度で測定した。ブメタニドを静注したところ、迅速なブメタニドの濃度上昇と、それに少し遅延した内リンパ電位の降下が観察され、薬物動態と生体機能の関係をリアルタイムでモニターすることが可能になった。

その後、2020 年には、神経作用薬のメチルコバラミン (MeCbl) に注目した。この薬物は、内耳や神経の治療に用いられる一方で、内耳への到達が疑問視されている。これをふまえ、モルモット内耳および筋組織の 2 カ所で同時に薬物動態を測定することを試みた。その結果、筋組織にはメチルコバラミンの到達が観測された一方で、内耳では観測されなかった（図 1）。すなわち、この薬物は内耳には到達しないことを支持する結果であった [5]。

以上のように、薬物動態と生体機能の関係をリアルタイムでモニターできるシステムを構築することができた。本研究で創出した局所生体計測方法は、様々な臓器や多彩な薬物に適用可能であり、次世代の創薬や治療法の展開に大きく貢献すると期待される。

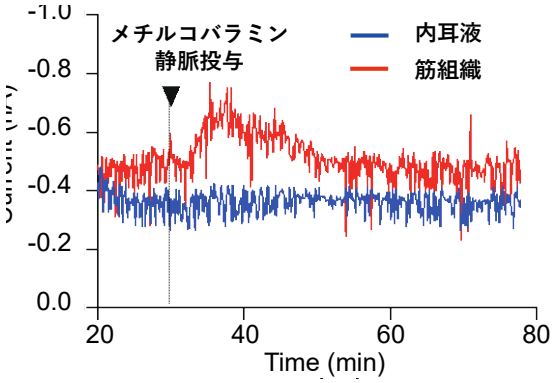


図1 内耳液および筋組織における−0. 7Vでの電流値の推移.

(1) 栄長泰明「ダイヤモンド電極」共立出版 (2015)., *Chem. Soc. Rev.* **48**, 157 (2018).
(2) *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 2639 (2018)., *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 7414 (2019).
(3) *Anal. Chem.* **79**, 8608 (2007).
(4) *Nature Biomed. Eng.* **1**, 654 (2017).
(5) *Anal. Chem.* **92**, 13742 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E06

特別企画「電気化学計測を用いた生体内計測の最先端」総合討論

○舟橋久景[1]，髙橋康史[2]（広島大[1]，金沢大[2]）

Discussion on the Special Session, “State-of-the-art research on electrochemical measurement in vivo ”

Hisakage Funabashi,[1] and Yasufumi Takahashi[2] (Hiroshima Univ.,[1] Kanazawa Univ.[2])

今回の生物工学研究会主催の特別企画「電気化学計測を用いた生体内計測の最先端」では，生体内計測に関する新しいご研究を積極的に展開されている先生方にご講演いただきます。総合討論では，ご講演内容に関する質疑応答に加え，「電気化学計測を用いた生体内計測」研究の最先端動向とともに将来展開について討論したいと思います。

初めてのオンライン開催のため，当日の様式などは不透明なところがございますが，可能な限り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

「バイオ電池で駆動する創流デバイスの開発」

西澤 松彦 先生 （東北大学）

「糖尿病治療における血糖測定法の開発動向」

鈴木 秀幸 先生，矢口 喜明 先生，有田 栄次 先生 （テルモ株式会社）

「神経科学におけるドーパミン濃度測定の意義」

山下 貴之 先生 （藤田医科大学）

「ダイヤモンドマイクロ電極のリアルタイム生体計測への応用」

栄長 泰明 先生 （慶應義塾大学）

企画担当者

髙橋 康史（金沢大）

舟橋 久景（広島大）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

セッション3（一般講演/学生講演）

座長:中西 周次(大阪大学)

2021年3月22日(月) 13:15 〜 14:00 S5会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：生物工学研究会

[1E07(一般講演)] 多孔質電極内部の物質供給と酵素の配向を考慮した直接電子移動型酵素電極反応のボルタモグラム

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

13:15 〜 13:30

[1E08(学生講演)] 酢酸菌由来アルデヒド脱水素酵素による直接電子移動型酵素電極反応の速度論的解析とシアン化物イオン効果の検証

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

13:30 〜 13:45

[1E09(学生講演)] 配向を制御したシトクロムc_3固定化 ITO電極を用いた分光電気化学測定

○川島 優一[1]、朝倉 則行[1]（1. 東京工業大学）

13:45 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1E07

多孔質電極内部の物質供給と酵素の配向を考慮した直接電子移動型酵素電極反応のボルタモグラム

○北隅優希，鰐渕瑞絵，白井 理,加納健司（京大）

Voltammogram for the direct electron transfer-type bioelectrocatalysis of the randomly oriented enzymes at a porous electrode

Yuki Kitazumi, Mizue Wanibuchi, Osamu Shirai, and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

酸化還元酵素反応と電極反応の共役系のうち電極と酵素間で直接電子授受が行われるものを直接電子移動(DET)型酵素電極反応と呼ぶ．電極触媒である酵素を大量に修飾できるため，多孔質電極は DET 型酵素電極反応の足場として広く利用されている．しかしながら，多孔質電極材料の量を増やして多孔質構造の厚みを増しても際限なく触媒電流が増大することはない．これは多孔質電極内部における物質輸送により触媒電流が制限されることを意味する．我々はこれまでに電極表面における酵素の配向分布が DET 型酵素電極反応に及ぼす影響[1]や多孔質電極内部の物質輸送の影響[2]をモデル化してきた．今回，両者を組み合わせ，基質の枯渇が無視できないような条件をモデル化し，多孔質電極上での DET 型酵素電極反応における電流電圧曲線を解析する指針を整理した．

２．モデル

ミカエリスメンテン型の酵素反応$\mathrm{S} + \mathrm{E_O} \rightleftarrows \mathrm{ES} \rightarrow \mathrm{P} + \mathrm{E_R}$によって酵素が基質を酸化し，電極反応により$\mathrm{E_O}$が再生される場合を考える．電極と酵素内部の電極活性部位間の距離がΔdの範囲に均等に分布することを仮定し，最近接時の電極反応速度定数をk_{max}，最も離れた時をk_{min}とすると，DET 型の酵素電極反応の電流は式 1 で表現される．ここで，Γ，k_{cat}，K_{M}はそれぞれ酵素の吸着量，触媒定数，ミカエリス定数であり，e_{red}とe_{ox}はバトラーボルマー式の指数項である．また，多孔質構造中の基質輸送をモデル化するため球を最密充填した構造内での基質輸送を計算し，電極表面での基質濃度から DET 型の酵素電極反応速度を計算した．定常ボルタンメトリーの条件を模擬するため，溶液中における拡散層の厚さを 10 μm に設定した．

$$j = \frac{nF\dfrac{k_{\mathrm{cat}}}{K_{\mathrm{M}}}\Gamma[\mathrm{S}]}{\left(1+\dfrac{[\mathrm{S}]}{K_{\mathrm{M}}}+\dfrac{e_{\mathrm{red}}}{e_{\mathrm{ox}}}\right)\beta\Delta d}\log\left|\frac{k_{\mathrm{max}}+\dfrac{\dfrac{k_{\mathrm{cat}}[\mathrm{S}]}{K_{\mathrm{M}}e_{\mathrm{ox}}}}{1+\dfrac{[\mathrm{S}]}{K_{\mathrm{M}}}+\dfrac{e_{\mathrm{red}}}{e_{\mathrm{ox}}}}}{k_{\mathrm{min}}+\dfrac{\dfrac{k_{\mathrm{cat}}[\mathrm{S}]}{K_{\mathrm{M}}e_{\mathrm{ox}}}}{1+\dfrac{[\mathrm{S}]}{K_{\mathrm{M}}}+\dfrac{e_{\mathrm{red}}}{e_{\mathrm{ox}}}}}\right| \quad (1)$$

３．結果および考察

直径 2 μm の粒子を 10 層重ねることで作製した多孔質電極上でΓ = 0.1 μmol m^2，k_{cat} = 1 s^{-1}，K_{M} = 0.2 mM，$\beta\Delta d$ = 10 の場合に計算された DET 型酵素電極反応のボルタモグラムを図に示す．多孔質構造内部における基質の濃度プロファイルによると，今回の計算条件では，基質濃度が 2 mM以上の条件では多孔質電極内部での基質の枯渇は生じていない．その時のボルタモグラムには酵素の配向分布に由来する residual slope と呼ばれる，電流が電位に対して直線的に増大する領域が現れる．一方で，基質濃度が 1 mM 以下の場合にはボルタモグラムが単純なシグモイド型に近づき，residual slope は不明瞭になった．このことより，多孔質電極表面における酵素の配向を議論するには，基質濃度を増大させることが有効であることが分かる．また，多孔質構造を薄くする，電極表面における酵素の密度を低下させることでも酵素配向の寄与が大きくなると予想される．実験的には，多孔質構造の表面積に対して触媒電流が比例する条件であれば，多孔質構造内の物質輸送の影響を無視して酵素電極反応の解析が可能であると判断できる．

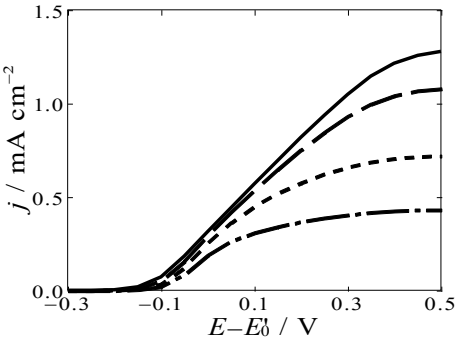


図　多孔質電極上の DET 型の酵素電極反応のボルタモグラム，基質濃度は(一点鎖線)0.5，(点線)1，(破線)2，(実線)4 mM.

参考

(1) H.-Q. Xia, Y. Kitazumi, O. Shirai, and K. Kano, *J. Electroanal. Chem.* **763**, 104 (2016).
(2) M. Wanibuchi, Y. Kitazumi, O. Shirai, and K. Kano, *Electrochemistry* **89**, 43 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E08

酢酸菌由来アルデヒド脱水素酵素による直接電子移動型酵素電極反応の速度論的解析とシアン化物イオン効果の検証

○足立大宜，北隅優希，白井　理，加納健司（京大院農）

Kinetic analysis of direct electron transfer-type bioelectrocatalysis by aldehyde dehydrogenase from acetic acid bacteria and cyanide effects on its bioelectrocatalytic properties

Taiki Adachi, Yuki Kitazumi, Osamu Shirai, and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

酢酸菌は酢酸発酵などの代謝系において，膜結合型脱水素酵素を利用して有機物を代謝し，膜内の電子受容体に電子を伝達している．一方，いくつかの膜結合型脱水素酵素においては，酵素反応と電極反応を直接的に共役させた直接電子移動（DET）型酵素電極反応が報告されている．本研究では，アルデヒド脱水素酵素（AlDH）に注目し，本酵素による DET 型反応特性の速度論的解析を行った．さらに，ヘムに配位するシアン化物イオン（CN^-）共存下での本酵素の DET 型反応特性の変化を評価した．

２．実験

まず，既報[1]に従い，*Gluconobacter oxydans* NBRC12528 株より AlDH を精製した．次に，金電極（bare Au）を 2 mM 2-mercaptoethanol（ME）溶液中に 1 h 浸漬し，電極表面に自己組織化単分子膜（SAM）を形成させた電極（ME/Au）を作製した．そして，bare Au および ME/Au を作用極とし，McIlvaine 緩衝液（McB）中，25 °C，Ar 雰囲気あるいは嫌気チャンバー内で電気化学測定を行った．

３．結果および考察

0.1 M acetaldehyde を含む McB（pH 4.0）に終濃度 2 μg mL^{-1} の AlDH（Triton X を含む）を添加すると，酸化電流が増大した（図 1）．本電流は，電極表面に吸着した AlDH による acetaldehyde 酸化の DET 型反応を示唆している．また，AlDH は bare Au よりも ME/Au 上で大きな酸化電流を示した．得られた電流電圧曲線をランダム配向モデルに基づいて速度論的に解析した結果，ME/Au では bare Au と比較して，電極反応速度定数が 5 倍，有効酵素吸着量が 1.5 倍の値を示した．これは，ME の SAM 上に Triton X の二分子膜が形成され，AlDH の電極反応部位である疎水性領域が電極側を向きやすくなった結果，DET 型反応に有利な配向の酵素の割合が増えたためであると考えられる．

一方，溶液中に KCN を添加したところ，酸化電流は減少・消失した．これは，CN^-が AlDH 中のヘムに配位し，ヘムの式量電位が負に大きくシフトしたことで，アルデヒド酸化反応が熱力学的に不利になったためであると考えられる．そこで，CN^-が配位した AlDH において熱力学的に有利になると思われる逆反応，すなわち酢酸還元を試みた．ここでは，電極の有効表面積拡大と副反応の影響低減を図り，多層カーボンナノチューブ（CNT）修飾電極を使用した．本電極を作用極として，2 μg mL^{-1} AlDH，0.1 M 酢酸，1 mM KCN を含む McB（pH 2.5）中で測定を行った結果，AlDH の DET 型酢酸還元に起因する還元電流を確認した（図 2）．

以上の通り，AlDH は CN^-の有無に伴って DET 型反応特性を変えることが分かった．

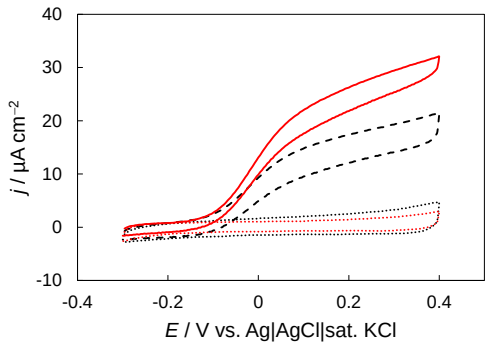


図 1　AlDH による DET 型 acetaldehyde 酸化
（Ar 雰囲気，掃引速度：10 mV s^{-1}）
点線：background
黒破線：+ 2 μg mL^{-1} AlDH（bare Au）
赤実線：+ 2 μg mL^{-1} AlDH（ME/Au）
0.1 M acetaldehyde を含む McB（pH 4.0）中で測定

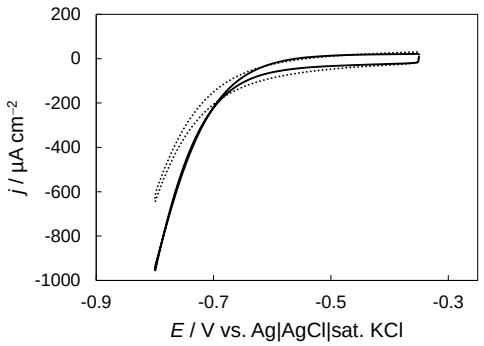


図 2　AlDH による DET 型酢酸還元（CNT 修飾電極）
（嫌気チャンバー内，掃引速度：10 mV s^{-1}）
点線：background
実線：+ 2 μg mL^{-1} AlDH
0.1 M 酢酸，1 mM KCN を含む McB（pH 2.5）中で測定

(1) O. Adachi et al. *Agric. Biol. Chem.* 44 (1980) 503.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E09

配向を制御したシトクロム c_3 固定化 ITO 電極を用いた分光電気化学測定

○川島優一[1]，朝倉則行[1]（東京工業大学[1]）

Spectroelectrochemical measurements with orientational controlled cytochrome c_3 immobilized ITO electrode
Yuichi Kawashima,[1] Noriyuki Asakura[1] (Tokyo Institute of Technology[1])

１．目的

シトクロム c_3 は、分子内に 4 つのヘムを有する電子伝達タンパク質である。電子を供与する際に電子を一時的に保持し、その間に電子伝達パートナーを認識している。本研究では、分光電気化学測定を用いて、シトクロム c_3 が電子を保持する時間を測定することを目的とした。シトクロム c_3 は酸化還元に伴い吸収スペクトルが変化する。シトクロム c_3 の電子受容部位を ITO 電極側に配向させて固定化し、時間分解吸収スペクトル変化から分子内電子移動速度を測定した。

２．実験

シトクロム c_3 の分子内電子移動速度を測定するためには、ITO 電極上にシトクロム c_3 が単分子層で固定化され、固定化されたシトクロム c_3 の電子受容部位であるヘムIが電極側に位置している必要がある。そこで、ITO 電極上にヘムと同じ構造を持つ FePPIXの単分子層を構築し、ヘムIを選択的に欠損させたシトクロム c_3 を用いて再構成した。

分子内電子移動速度の測定には、分光電気化学測定を用いた。電極によりシトクロム c_3 を酸化還元させると同時に分光測定を行い、8 ms ごとに時間分解吸収スペクトルを取得した。電極界面への電位印加と分光測定の同期の遅延時間は 10 ns 以内である。

３．結果および考察

調製した電極のサイクリックボルタンメトリーを行い、FePPIX、シトクロム c_3 が単分子層で固定化されていることを確かめた。

Fig.1 はシトクロム c_3 固定化 ITO 電極の吸収スペクトルである。破線は 0.041 V 印加時の吸収スペクトル、実線は−0.559 V 印加時の吸収スペクトルである。破線と実線を比較すると、Soret-band のピークが 408 nm から 420 nm にシフトしている。このことから、破線は酸化体、実線は還元体であることがわかった。

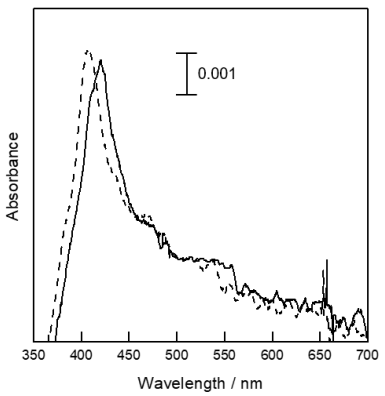


Fig1. Absorption spectra of cytochrome c_3-ITO electrode at 0.041 V (dotted line) and at −0.559 V (solid line).

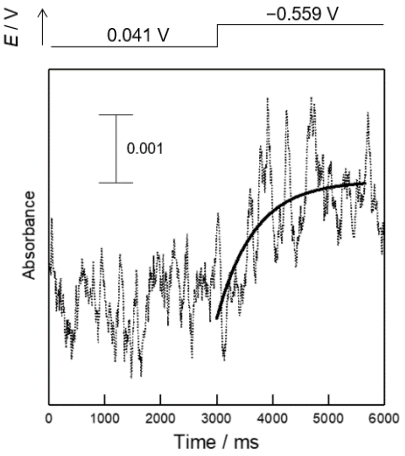


Fig2. Absorption change at 420 nm of cytochrome c_3-ITO electrode during potential step from 0.041 V to −0.559 V.

シトクロム c_3 の分子内電子移動速度の測定を行った。Fig.2 はシトクロム c_3 固定化 ITO 電極の 420 nm における吸光度の時間変化である。3000 ms まで 0.041 V を印加してシトクロム c_3 を酸化体に保持した後、−0.559 V に電位をステップさせ、電子を供与した。時間分解吸収スペクトルを測定し、420 nm における吸光度変化を一次反応速度式に当てはめて解析した。解析した結果、分子内電子移動速度が 2 s^{-1} であることがわかった。したがって、シトクロム c_3 が電子を保持する時間が 500 ms であることがわかった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

セッション4（一般講演/学生講演）

座長:葛西 重信(東北工業大学)

2021年3月22日(月) 14:00 ～ 14:45 S5会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：生物工学研究会

[1E10(学生講演)] 微小電極を用いた[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとシトクロムc_3の分子間電子移動反応の測定

○下古立 晋[1]、相川 智洋[1]、朝倉 則行[1] （1. 東京工業大学）

14:00 ～ 14:15

[1E11(学生講演)] フルクトース脱水素酵素及びその変異体の酸化還元電位の決定と電気化学特性の評価

○鈴木 洋平[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、加納 健司[1] （1. 京都大学大学院）

14:15 ～ 14:30

[1E12(一般講演)] 細胞間コミュニケーションにおけるギャップジャンクションの役割-モデルセル系での伝播-

○白井 理[1]、笠井 一生[1]、北隅 優希[1] （1. 京都大学）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1E10

微小電極を用いた[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとシトクロム c_3 の分子間電子移動反応の測定

○下古立 晋[1]、相川 智洋[1]、朝倉 則行[1]（東京工業大学[1]）

Measurement of intermolecular electron transfer reaction between [Ni-Fe] Hydrogenase and Cytochrome c_3 using tip electrode
Shin Shimofurutachi,[1] Tomohiro Aikawa,[1] and Noriyuki Asakura[1] (Tokyo Institute of Technology[1])

１．目的

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

そこで、本研究では、直径 10 μm の微小電極を用いて 1 分子同士を意図的に接触させ、電子移動複合体での分子間電子移動を調べることを目的とした。この手法を用いて、生体内で電子伝達ペアである[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとシトクロム c_3 の電子移動の方向を調べた。これまでの研究から、シトクロム c_3 の分子内電子移動には指向性があり、Heme Iで電子を受容し、Heme IVで電子を供与することが示唆されている。そこで、それぞれの電子伝達部位が直接接触する配向の電極を調製し、電極同士を接近させることで、[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとシトクロム c_3 の電子移動を測定した。

２．実験

微小電極には[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼを固定化した。活性点である[Ni-Fe]クラスターが電極側に位置する配向で固定化した。基盤電極にはシトクロム c_3 を固定化した。Heme Iが電極側に位置する配向で固定化した Heme I配向電極と Heme IVが電極側に位置する配向で固定化した Heme IV配向電極をそれぞれ調製した。

ピエゾモーターを用いて微小電極を 0.1 nm スケールで基盤電極へ接近させた。接近させた各地点で微小電極のサイクリックボルタンメトリーを行い、分子同士の接触を調べた。さらに、2 分子の接触点においてサイクリックボルタンメトリーを行うことにより電子移動複合体となった状態の電子移動を電流値として測定した。

３．結果および考察

Fig.1(a)では、シトクロム c_3 を還元型にするために Heme I配向電極に−0.41 V の電位を印加し、微小電極のサイクリックボルタンメトリーを行った。−0.2 V 付近でアノード電流値の上昇が見られた。これは、シトクロム c_3 から [Ni-Fe]ヒドロゲナーゼに電子移動し、[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼの分子内電子移動を経て微小電極の電流が流れ始めたことを示している。

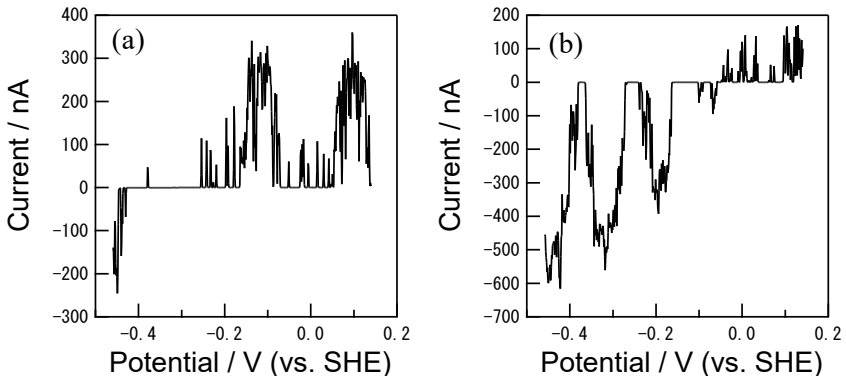


Fig.1 Cyclic voltammograms of tip electrode (a) at −0.41 V of heme I-oriented electrode potential and (b) at −0.06 V of heme IV-oriented electrode potential.

Fig.1(b)では、シトクロム c_3 を酸化型にするために Heme IV配向電極に−0.06 V の電位を印加し、微小電極のサイクリックボルタンメトリーを行った。−0.2 V 付近でカソード電流値の増加が見られた。このことから、Fig.1(a)とは逆に [Ni-Fe]ヒドロゲナーゼからシトクロム c_3 への電子移動が見られたことがわかった。

以上のことから、[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとシトクロム c_3 の電子伝達部位を接触させ、分子間電子移動を測定できたことがわかった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E11

フルクトース脱水素酵素及びその変異体の酸化還元電位の決定と電気化学統制の評価

○鈴木洋平[1]，北隅優希[1]，白井理[1]，加納健司[2]（京大院農[1] 京都大学産官学連携本部[2]）

Redox-potential Determination and Electrochemical Characterization of Native and Variant D-fructose dehydrogenases

Yohei Suzuki,[1] Yuki Kitazumi,[1] Osamu Shirai,[1]and Kenji Kano[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

酸化還元酵素の触媒反応と電極反応を共役させた酵素電極反応のうち，酵素と電極が直接電子の授受を行う様式の反応を直接電子移動(DET)型反応と呼ぶ．D-Fructose dehydrogenase (FDH)はヘテロ三量体膜タンパク質であり，サブユニットIは flavin adenine dinucleotide を，サブユニットIIは3つの heme *c* (ここではN末端側から heme 1*c*, heme 2*c*, heme 3*c* と呼称する)を含んでいる．この酵素はD-fructoseの2電子酸化に対して高いDET型反応活性を有する[1]．FDH内部の電子移動経路を明らかにするため，タンパク質工学的手法に基づいて変異型FDHが開発されてきた．このうち，heme 2*c* の軸配位子を Met から Gln に置換した変異体(M450Q FDH)，DET型反応に関与しない heme 1*c* を含む領域を欠損させた変異体(Δ1*c* FDH)，その両方の特徴を有する変異体(M450Q Δ1*c* FDH)，heme 1*c* 及び heme 2*c* を含む領域を欠損させた変異体(Δ1*c*2*c* FDH) は，野生型のFDH（rFDH）と比べて電位あるいは限界電流の面でDET型反応活性が向上することが確認された[1]．これらの変異体は電極触媒として有用であるが，その内部の酸化還元中心の電位($E^{\circ\prime}$)はいまだ決定されていない．本研究では，酸化還元滴定と非触媒的な酵素の酸化還元波に基づいて，これらの変異型FDH内部のhemeにおける$E^{\circ\prime}$の決定を試みた．

２．実験

全ての測定は，McIlvaine buffer (pH4.5)中，アルゴン雰囲気下で行った．分光測定は，酸化還元電位の異なる4種のメディエータの存在下，白金電極で溶液電位を追跡しながら，$K_3[Fe(CN)_6]$ (酸化剤)及び$Na_2S_2O_4$(還元剤)を添加して電位を変化させた．また，4-mercaptophenol を修飾した多孔質金電極[2]に各種FDHを吸着させ，非触媒電流を記録した．

３．結果および考察

550 nmにおけるheme由来の吸収を解析することで分光法に基づくヘムの電位($E^{\circ\prime}_s$)を決定した．計測したすべてのFDHにおいて，溶液電位を酸化側から変化させた場合と還元側から変化させた場合で結果が一致したことから，溶液と酵素間での酸化還元平衡は十分に成立していると考えられる．rFDHにおいて決定された$E^{\circ\prime}_s$は既報[3]と一致した．また，触媒波をランダム配向モデルに基づいて解析したところ，決定された電極活性部位の電位ともよい一致を示した．一方，各変異体におけるhemeの$E^{\circ\prime}_s$は，全て触媒波をランダム配向モデルに基づいて解析した電極活性部位の電位[4]より負電位であった．

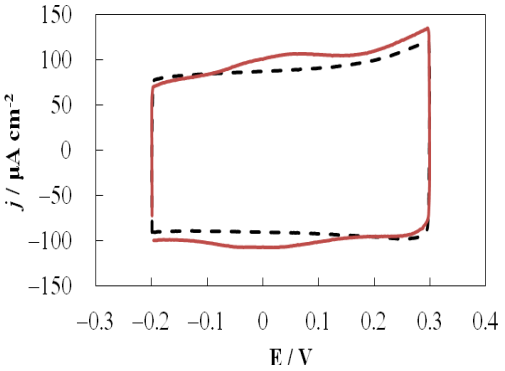


図　rFDH における非触媒的な吸着波を記録したサイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリーにより，各FDHの非触媒的な吸着波を記録した(図)．明瞭な酸化および還元電流のピークが記録された．酸化還元ピークの中点電位($E^{\circ\prime}_e$)は，Δ1*c*2*c* FDHを除く3種類の変異体及びrFDHにおいて，$E^{\circ\prime}_s$と概ね一致した．Δ1*c*2*c* FDHでは，両者の値に40 mV程度のずれがあったことから，heme近傍の負電荷に帯電したアミノ酸が電極の電荷の影響を受け，酵素の形状が大きくゆがみ，電位をシフトさせた可能性がある．

(1) T. Adachi, Y. Kaida, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano, *Bioelectrochemistry*., **129**, 1 (2019).
(2) P. Bollella, Y. Hibino, K. Kano, L. Gorton, R. Antiochia, *Analytical chemistry*., **90**, 12131 (2018).
(3) S. Kawai, T. Yakushi, K. Matsushita, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano, *Electrochem. Commun*., **38**, 28 (2014).
(4) Y. Kaida, Y. Hibino, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano, *Electrochemistry*., **88**, 195 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E12

細胞間コミュニケーションにおけるギャップジャンクションの役割
-モデルセル系での伝播-

○白井　理、笠井一生、北隅優希（京大院農）

Role of Gap Junction in Cell Communication-Propagation of Active Potential in Multi-Cell-Model-

Osamu Shirai, Issei Kasai, and Yuki Kitazumi (Kyoto Univ.)

１．目的

脳や神経索だけでなく筋肉や臓器など全ての生体組織では、互いに周囲の細胞間で情報をやりとりしている。その際、化学物質の分泌・結合によるものと電気的な信号によるものが存在している。後者は、神経伝導と類似しており、各細胞の膜電位の変化 (静止電位及び活動電位) が関与している。本研究では、細胞集合体モデルを用いて、ある細胞における静止電位と活動電位の間での局所的な変化が引き起こす電場の変動が周囲の細胞に及ぼす影響と電気信号の伝播について調べた。さらに、筋肉組織や神経索などに存在するギャップジャンクションの役割についても検討を行った。

２．実験

ニトロベンゼンを含浸させた多孔質テフロンフィルターを有機液膜として用い、水相 (W1)｜膜相 (M)｜水相 (W2) からなる有機液膜型セルを構築した。各セルにおいて、W1 を細胞外液、W2 を細胞内液、M を細胞膜と見立てて、カリウムチャネル及びナトリウムチャネルの機能を再現するように各相のイオン組成を調整した。これらの液膜型セルと抵抗、リレースイッチ等を組み合わせることで、神経細胞等に存在するカリウムチャネルと電位依存性ナトリウムチャネルの電気化学特性を再現し、モデル細胞を構築した。さらに、図に示すように、電気抵抗を介してモデル細胞同士を連結することで細胞集合体モデルを構築した。あるモデル細胞の膜電位を、スイッチにより静止電位から活動電位へ切り替えて、近接する模擬細胞セルの膜電位と膜電流を記録した。また、外部電気刺激を与えた際の各モデル細胞における電気信号の伝播も同様に検討した。さらに、ギャップジャンクションを再現するため細胞内同士をつなぐ回路を組み込み、伝播に及ぼす影響を調べた。

３．結果および考察

あるモデル細胞の膜電位を静止電位から活動電位に切り替えると、その周囲の回路において環電流が発生した。その際、隣接するモデル細胞で膜電位変化が生じた。局所的に膜電位が閾値を越えた場合、そのモデル細胞の膜電位は活動電位に変化した。このとき、細胞間の抵抗が小さいほど電気信号が伝播しやすく、より近接した模擬細胞セルの方が活動電位への変化が容易であった。また、ギャップジャンクションに相当する経路がある場合は、より短時間で他の細胞体へ活動電位が伝播した。細胞体が連結することで細胞体の見かけの表面積が増大するため、膜電位変化自体は小さくなるが、隣接部分が閾値に早く到達するため、活動電位への変化が加速されたと考えられる。外部電気刺激を印加した場合、印加電流値が大きいほど活動電位の伝播が促進され、同期現象に類似した膜電位変化が観察された。外部電気刺激で生じる電流は、細胞間で発生する環電流と比べて極端に大きいため、モデル細胞集合体全体が同期して、活動電位へ変化したものと考えられる。

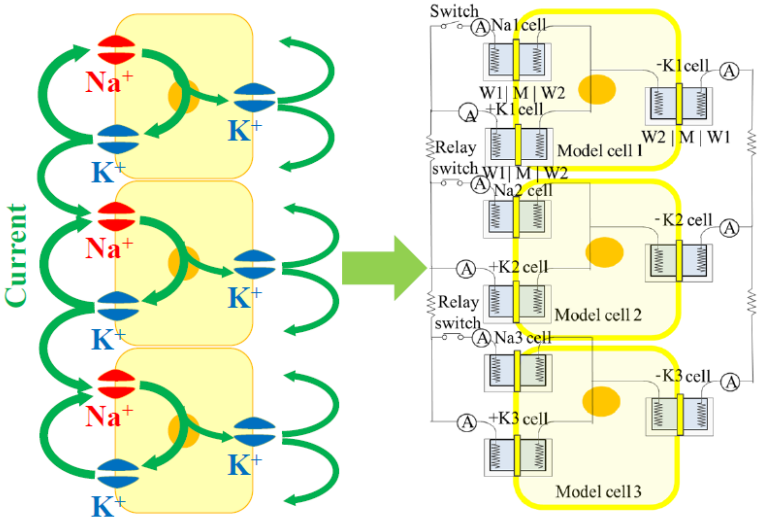


図. 細胞集合体とモデルセル系の電気回路

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

セッション5（一般講演/学生講演）

座長:朝倉 則行(東京工業大学)

2021年3月22日(月) 15:15 〜 16:00 S5会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：生物工学研究会

[1E13(学生講演)] シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC6803の電流生成能に及ぼす外部環境の影響

○畑野 二郎[1]、草間 翔子[1]、田中 謙也[1]、嶋川 銀河[1]、中西 周次[1] （1. 大阪大学）

15:15 〜 15:30

[1E14(学生講演)] Redox mediator-modified carbon electrodes as an strategy for MFC performance improvement with *Shewanella oneidensis* MR-1 as electroactive microorganism

○SATO SOTO Silvia[1]、山崎 凛[1]、山田 果歩[2]、福島 寿和[2]、辻村 清也[1] （1. 筑波大学、2. 日本製鉄株式会社）

15:30 〜 15:45

[1E15(一般講演)] Evaluation of drug bitterness by 2D-SPR observation of lung cancer cell response

○篠原 寛明[1]、Muhsun Siti Aishah[1]、須加 実[1] （1. 富山大学大学院理工学教育部）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1E13

シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC6803 の電流生成能に及ぼす外部環境の影響

○畑野二郎[1]，草間翔子[1]，田中謙也[1]，嶋川銀河[2]，中西周次[1,2]
（大阪大学大学院基礎工学研究科[1]，大阪大学太陽エネルギー化学研究センター[2]）

Influences of external environments on electrogenic activity of *Synechocystis* sp. PCC6803
Jiro Hatano,[1] Shoko Kusama,[1] Kenya Tanaka,[1] Ginga Shimakawa[2], Shuji Nakanishi[1,2]
(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.,[1] Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka Univ.[2])

1．目的

光合成微生物シアノバクテリアは明暗両条件において細胞外電子移動を介した電流（微生物電流）を生成することが知られている。微生物電流は、近年、環境発電や環境浄化、細胞間相互作用などの観点から関心を集めているが、微生物電流生成の基礎的知見の不足や微生物の代謝機構の複雑さに起因してメカニズムの全貌は未だ解明されていない。本研究では、微生物電流の全貌解明を志向し、シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC6803 をモデル種として採用した上で、種々の外部環境条件における微生物電流を測定した。

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）からなる電気化学セルに導入した。電気化学セルの作用極について、細胞を沈着させた系と寒天培地から採取した細胞を塗布した系を用いて測定した。

3．結果および考察

Fig. 1(a)には明暗サイクル条件における微生物電流の経時変化を示す。ここで、細胞は同じ培養日数のものを、電解液としては培養日数の異なる液体培地の培養上清を用いた。明条件において微生物電流が増加し、その値は上清の培養日数に依存して増加した。以上の結果は、上清中に含まれる微生物由来の分泌物（あるいは老廃物）が電流生成を媒介することを示唆する。

一方、適当な有機物基質の存在下においては、暗条件下においても微生物電流が生成することが明らかになった。Fig. 1(b)には、明暗サイクル条件の後に、継続的な暗条件へと外部環境を変化させた時の微生物電流を示す。Fig. 1(a)の場合と同様に、明暗サイクル条件下では明条件時に光電流が観測された。なお、ここでは上清を含まない新鮮培地を使用したことに主に起因し、Fig. 1(a)に比べた観測された光電流は小さい。系を暗条件に移行させた後にグルコースを系内に加えたところ、微生物電流の継続的増加が認められた。暗条件下においてグルコース添加によって微生物電流が流れた事実は、シアノバクテリア光化学系の駆動が微生物電流の生成にとって必要条件ではないことを意味する。

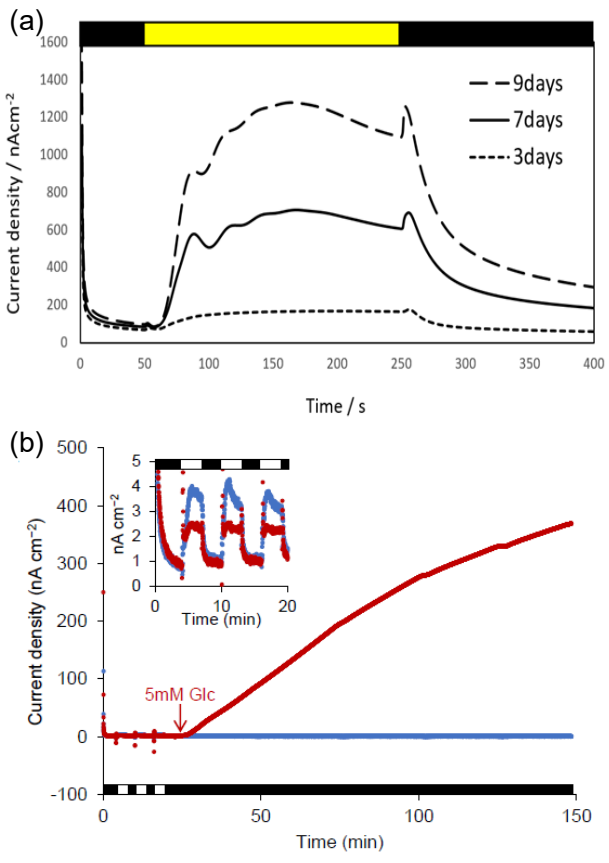


Fig. 1　(a) 明暗サイクル条件における微生物電流の経時変化．電位：+0.25V vs. Ag/AgCl，光強度：100 mol m^{-2} sec^{-1}．(b) 微生物電流に対するグルコース添加の影響．赤線：グルコース(Glc)有り，青線：グルコース無し．挿入図は 20 分までの拡大図．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E14

Redox mediator-modified carbon electrodes as a strategy for MFC performance improvement with *Shewanella oneidensis* MR-1 as electroactive microorganism

Silvia Sato-Soto,[1] Kaho Yamada, [2] Toshikazu Fukushima, [2] and Seiya Tsujimura[1] (University of Tsukuba.,[1] Nippon Steel Corporation.[2])

1. Purpose

The objective of this study was to evaluate the carbon surface modification with redox mediators in microbial fuel cells (MFCs) inoculated with *Shewanella oneidensis* MR-1.

2. Methodology

Carbon felts were electrochemically modified by cyclic voltammetry in a 3-electrode system with three different redox mediators. The modified carbon felts were evaluated in a 3-electrode electrochemical cells with Pt counter electrode and Ag|AgCl reference electrode, and in single-chamber MFCs with carbon cloth cathode modified with Fe-N-C-type catalyst connected to a 1 KΩ resistance. The electrochemical cells and MFCs were connected to a potentiostat and an electrometer respectively, and techniques like chronoamperometry and cyclic voltammetry were applied. The medium added to each system contained 0.1 M phosphate buffer (pH 7), 80 mM KCl solution as medium. *Shewanella oneidensis* MR-1 (> 10^8UFC/mL) was added as an inoculum. Later, a volume of sodium lactate was added to make a final concentration of 5 mM. All these systems were kept under 30˚C and lactate concentration was measured periodically.

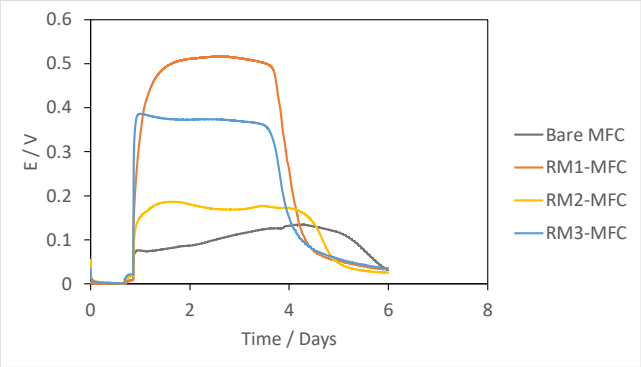


Fig. 1. Bare carbon felt MFC, and redox mediator (RM) modified carbon felt MFCs cell voltage (V) for 6 days.

3. Results and discussion

Three different redox mediators were chosen for the carbon felt surface modification and were compared to bare electrodes. These carbon felts were evaluated in electrochemical cells and the highest currents were shown by the electrochemical cells that had the modified carbon felts as working electrodes. The stability was analyzed by cyclic voltammetry and compared between treatments. The modified carbon felts still showed peaks until the end of each treatment. The lactate consumption was also confirmed in all treatments. From previous results, the lactate consumption in these MFCs comes with an acetate accumulation, which indicates that lactate is not going through a complete oxidation to CO_2 (1). These results were also seen in single-chamber MFC with bare and modified carbon felts (fig. 1), in which the modified electrode MFCs showed the highest voltages. Different strategies have been proposed to improve MFC's performance, but special attention has been put onto electrodes because of their roles as a support for electroactive biofilm growth and as an electron acceptor (anode). The use of redox mediators has shown to be a feasible strategy to enhance the electron transfer from the microorganisms to the anode, and hence improve the MFC performance (2). The results found in this study are in accordance with previous reports on this strategy (2) (3) showing differences between different redox mediators.

(1) V. Watson and B. Logan, *Biotechnol. and Bioeng.* **105**, 3 (2010).
(2) K. Guo, X. Chen, S. Freguia, and B.C. Donose, *Biosens. Bioelectron.* **47** (2013).
(3) K. Guo, S. Freguia, P.G. Dennis, X. Chen, B.C. Donose, J. Keller, J.J. Gooding, and K. Rabaey, *Environ. Sci. and Technol.* **47** (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E15

Evaluation of drug bitterness by 2D-SPR observation of lung cancer cell response

H. Shinohara, S. Aishah, and M. Suga (Univ. Toyama)

二次元 SPR を用いた肺がん細胞の応答観察による薬物の苦み評価

○篠原寛明，Siti Aishah，須加　実（富山大）

1. Purpose

In our laboratory, two-dimensional Surface Plasmon Resonance (2D-SPR) observation of cell response has been used to sense drugs and evaluate their effect towards carious mammalian cells.

In this study, we aimed to study the application of 2D-SPR observation for the evaluation of bitterness of three drugs, which are quinine, denatonium benzoate and phenylthiocarbamide. Lung cancer cell A549 which endogenously expressed a bitter taste receptor (T2R4) was used to sense drug bitterness by 2D-SPR observation of the intracellular signal transduction upon drug stimulation.

2. Experimental Method

A flexi-PERM® attached thin-layered gold chip was used as the culture well for experiments. A549 cells were seeded on the gold chip and incubated for one night in 5% of CO_2 at 37℃. After 12 hours, the cells were washed with HBSS solution and new HBSS solution was added and placed on the SPR imager stage for observation. The resonance angles were observed from $49°\sim55°$ at $0.1°$ intervals to determine resonance angle (θ_r) and measurement angle (θ_m). Time-course of reflection intensity of cell regions was measured at (θ_m). From the start of measurement, after 1 minute, HBSS was dropped as a control and after 2 minutes, drug solution (e.g. Quinine) was added and the measurement was continued for about 15 minutes.

3. Results and Discussion

Each bitter drug showed different pattern of reflection intensity increase of each cell regions in 2D-SPR observation upon drugs stimulation. Both quinine and denatonium benzoate (DB) stimulation caused a robust increase of reflection intensity as shown in Fig. 1 (A) and (B) respectively. And, after around 3 minute the reflection intensity upon quinine stimulation became almost constant, but the reflection intensity upon denatonium stimulation decreased quickly. In addition, intracellular Ca^{2+} imaging of Quinine and DB stimulation also gave different response pattern of intracellular Ca^{2+} changes to each other. We considered that the intracellular Ca^{2+} concentration increase might induce PKC translocation to the cell membrane and lead to the increase in reflection intensity. On the other hand, phenylthiocarbamide (PTC) did not induce any reflection intensity increase in 2D-SPR observation. These different cell response patterns to three bitter drugs may be due to A549 cells expressing only one subtype of T2R which is T2R4. It was suggested that the analysis of the A549 cell response might be useful in evaluation of bitterness quality.

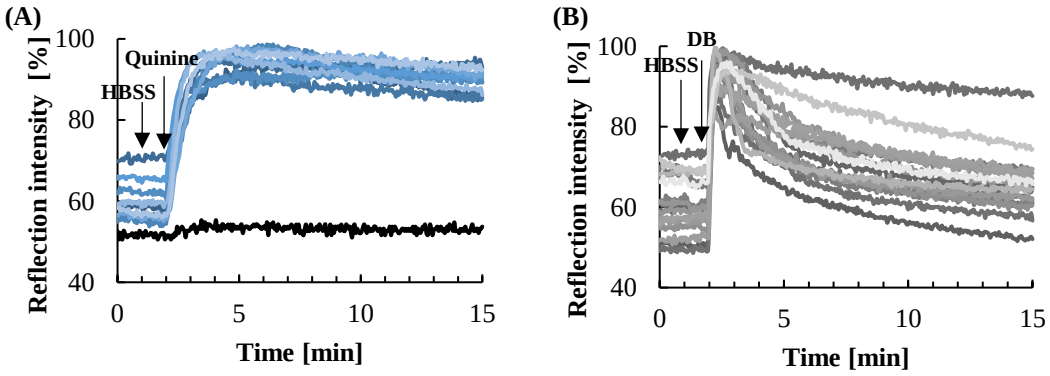


Fig. 1. 2D-SPR observation of A549 cell response upon stimulation with (A) 2 mM quinine and (B) 10 mM denatonium benzoate (DB). Phenylthiocarbamide (PTC) induced no reflection intensity.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

セッション6（学生講演）

座長:白井 理(京都大学)

2021年3月22日(月) 16:00 ～ 17:00 S5会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：生物工学研究会

[1E16(学生講演)] 誘電泳動を用いた局所領域への細胞濃縮を利用した電気的細胞融合の効率化

○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）

16:00 ～ 16:15

[1E17(学生講演)] 3次元培養細胞の代謝活性計測に向けた電気化学発光システムの開発

○小松 慶佳[1]、平本 薫[1]、梨本 裕司[2,3]、伊野 浩介[2]、珠玖 仁[2] （1. 東北大院環境、2. 東北大院工、3. 東北大学際研）

16:15 ～ 16:30

[1E18(学生講演)] 乳房炎検査を目的とした電気化学デバイスの開発

○熊谷 龍馬[1]、高梨 遥[1]、葛西 重信[1] （1. 東北工業大学）

16:30 ～ 16:45

[1E19(学生講演)] 単層 MoS_2 の発光解析による破骨細胞活性の評価

○梅井 美和子[1]、渡邉 健一[1]、中村 慶己[1]、田中 祐圭[1]、早水 裕平[1]、大河内 美奈[1] （1. 東京工業大学）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

1E16

誘電泳動を用いた局所領域への細胞濃縮を利用した電気的細胞融合の効率化

○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]
（兵庫県大院物質理[1]，三重大院工[2]）

Electrofusion of cells enriched in rectangle microwells by a dielectrophoresis

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

抗体を分泌するB細胞と半永久的に増殖するミエローマ細胞の融合により，抗体産生能と増殖能を持つハイブリドーマ細胞が作製され，抗体の取得に利用されている．ハイブリドーマ細胞の創出割合は100万個のB細胞に対して数個から数百個であり，作製効率に課題がある．我々はマイクロウェルと誘電泳動を融合させ，2種類の細胞で構成された細胞アレイの迅速な形成を実現した[1]．しかし，この方法では2細胞が垂直に位置するため，融合過程の観察は困難であった．本研究では，水平に細胞を配置し電気融合が可能な電極デバイスを作製した．本デバイスを用いて，電気パルス導入後の細胞融合過程を観察した．

2．実験

ITO（Indium-Tin-Oxide）基板上にくし形電極（電極幅：60 μm，電極間距離：37 μm）を作製した．くし形電極間にフォトレジストで長方形状のマイクロウェル（30×67 μm，高さ20 μm）を作製し，スペーサ（厚さ30 μm）を介してバンド電極（電極幅：15 μm，電極間距離：82 μm）を対向させた（図1）．ミエローマ細胞懸濁液に5 μM CellBrite™ Greenもしくは1.8 μM Hoechst 33342を添加し，細胞膜と細胞核を蛍光染色した．細胞膜を染色した細胞（緑色細胞，1×10^7 cells/mL，20 μL）をデバイスへ導入し，電極Cに対して電極AB間に交流電圧（5 MHz，10 Vpp）を印加した．次に細胞核を染色した細胞（青色細胞）を導入し交流電圧を印加した．細胞間の密着を確認した後に，電極AB間に電気パルス（10 μs，10 V）を印加した．このとき，電極Cを接地した．

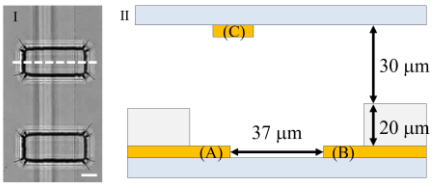


図1 (I) デバイスの顕微鏡画像 (スケールバー：10 μm)　左右の電極間に30×67 μm，高さ20 μmのマイクロウェルを作製した．マイクロウェル上に幅15 μmのバンド電極を配置させた．　(II) デバイス断面図　底面の左右の電極をそれぞれ電極A，Bとした．上面の電極を電極Cとした．

3．結果および考察

くし形電極へ交流電圧を印加すると，1ウェルあたり6.4±0.4細胞が捕捉された．これは細胞に正の誘電泳動に由来したウェル領域への引力が作用したためである．2つの緑色細胞と2つの青色細胞を含むウェル（図2A-I)へ電気パルスを印加した．それぞれの細胞に対応した位置（図2A a-b，c-d）で蛍光色素に由来した輝度のピークが見られた（図2B-I）．パルス印加後12分，33分と時間経過に伴いピーク幅が広がり，ピークが喪失した（図2B-II, III）．これは2細胞の融合を示しており，顕微鏡画像からも2細胞から1細胞への融合が観察された（図2A-II,III）．細胞の融合は，72ウェル中14ウェルで観察され，460細胞中30細胞が融合した．これは6.5%と非常に高い融合効率であった．またこの電極デバイスを用いて，マウス脾臓より単離したB細胞間の融合も観察された．細胞のサイズの異なるハイブリドーマとB細胞間の融合の実現のために，電気パルス条件とウェル形状の最適化を行なっている．

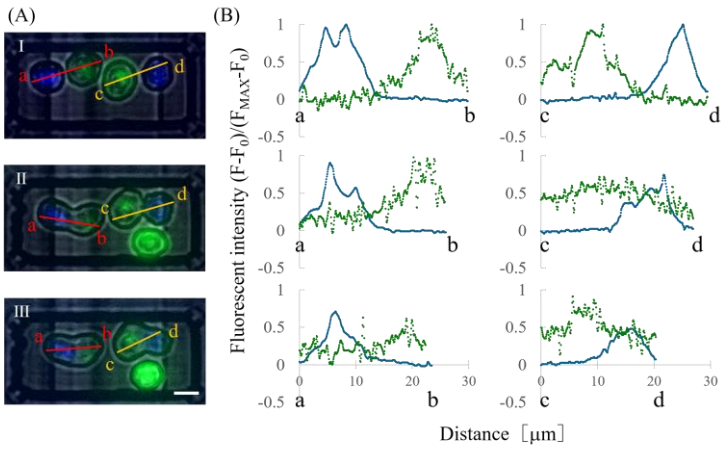


図2 (A) 細胞融合の経時変化 (スケールバー：10 μm)　(I)電気パルス印加前，電気パルス印加 (II) 12，(III) 33分後　(B) 細胞ペアの位置に対する青成分及び緑成分の輝度 (図Aの実線部)

参考文献 1) Y. Yoshimura, M. Tomita, F. Mizutani, and T. Yasukawa, *Anal Chem*. **86**, 6818-6822 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E17

3 次元培養細胞の代謝活性評価に向けた電気化学発光システムの開発

○小松慶佳 [1]，平本薫 [1]，梨本裕司 [2,3]，伊野浩介 [2]，珠玖仁 [2]（東北大院環境 [1]，東北大院工 [2]，東北大学際研 [3]）

Electrochemiluminescence System for Evaluation of Cellular Activity of Spheroids
Keika Komatsu,[1] Kaoru Hiramoto,[1] Yuji Nashiomoto,[2,3] Kosuke Ino,[2] and Hitoshi Shiku[2]
(Grad. Sch. Env., Tohoku Univ.,[1] Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.,[2] FRIS, Tohoku Univ.[3])

1．目的

生体内の生理学的環境を模倣できる 3 次元培養細胞は再生医療や薬効評価において有用なモデルであり、その活性評価を行うためには、細胞の消費・分泌物の高感度かつ簡便な測定手法が必要である。電気化学発光（Electrochemiluminescence：ECL）は、電極上の電気化学反応を利用して発光を生じさせる技術であり、簡便なセットアップと高感度という利点から、単一細胞の構造や機能の解析に使用されている [1]。そこで本研究では、酸素の還元とルミノールの酸化を組み合わせた電気化学発光により、3 次元培養細胞の呼吸測定を試みた。

2．実験

Fig. 1 に本研究の測定戦略を示した。ルミノフォアとしてルミノールの誘導体であり、H_2O_2 により発光が促進される L-012 を用いた。まず、還元電位をかけて O_2 を H_2O_2 に還元する。その後に酸化電位をかけて L-012 を酸化し、H_2O_2 と反応させることで励起状態のアミノフタル酸（AP*）が生成し、基底状態に戻る際に発光が生じる。この電位印加手法により、発光量が O_2 の還元によって得られる H_2O_2 の量に依存するため、細胞の呼吸により O_2 が消費されている細胞近傍では発光が弱くなる。測定システムは ECL を生じる作用極（Au 電極）、参照極（Ag/AgCl）、対極（Pt 線）で構成される。各電極をポテンショスタットに接続し、一眼レフカメラで画像を取得した。測定には 7 日間培養したヒト乳腺癌細胞（MCF-7）のスフェロイドを使用した。また、取得した画像の輝度の変化から酸素濃度勾配を求めることにより呼吸量を算出した。

3．結果および考察

ECL によるスフェロイドの観察結果を Fig. 2 に示す。生細胞では細胞周辺が暗くなり、死細胞ではバルクと輝度が変わらなかった。この結果から、呼吸の可視化に成功したことを確認できた。また、取得した画像の輝度を解析し、算出した呼吸量を従来法である走査型電気化学顕微鏡（SECM）の測定結果と比較したグラフを Fig. 3 に示す。どちらもスフェロイドのサイズが大きいほど呼吸量が大きくなる傾向を示したが、ECL で算出した呼吸量の方が大きくなった。要因として画像のノイズ、電極に付着した代謝物による輝度の低下などが考えられる。さらに、Fig. 2 の結果からスフェロイド除去後に細胞残渣が電極に付着していることを確認できるため、今後は電気化学発光を用いて細胞分泌物や、細胞中の抗酸化物質などの測定を試みる。

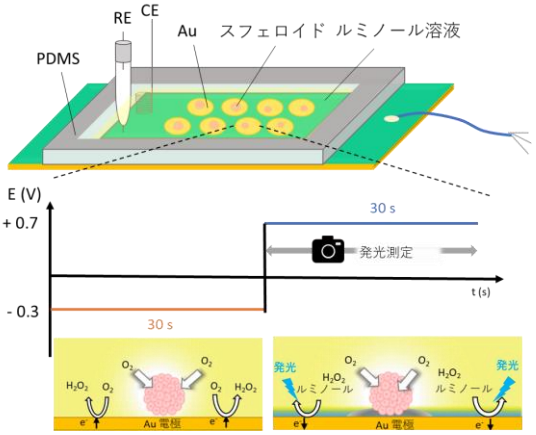


Fig. 1 デバイスと測定原理

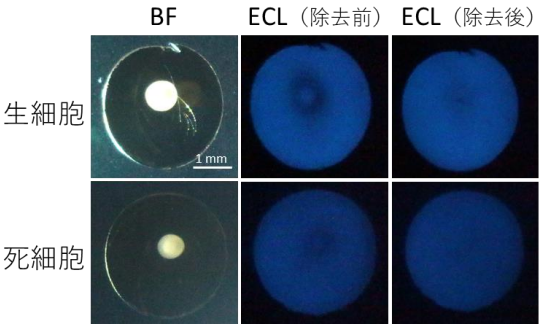


Fig. 2 電極上のスフェロイドの観察

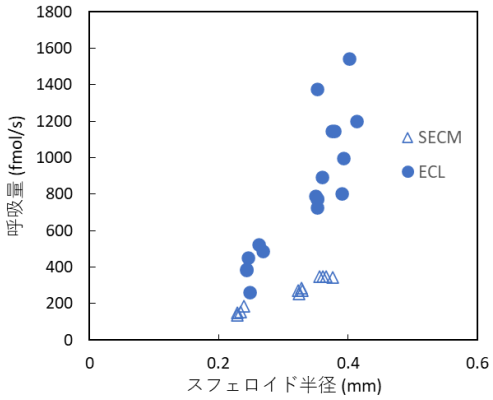


Fig. 3 ECL と SECM の呼吸量測定結果

(1) K. Hiramoto *et al.*, *Micromachines*, 11(5), (2020), 530.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E18

乳房炎検査を目的とした電気化学デバイスの開発

○熊谷龍馬[1]，高梨遥[1]，葛西重信[1]（東北工業大学[1]）

Development of the electrochemical device for mastitis test

Ryoma Kumagai,[1] Haruka Takanashi,[1] and Kasai Shigenobu[1] (Thohoku Institute of Technology[1])

１．目的

現在,体細胞数測定（Somatic cell count; SCC）は,乳房炎の検査法として広く使用されている[1]. しかし，日本では,SCC 装置が大型かつ高価であるため,牧場でのリアルタイムの検査が困難である. 我々は,生乳内体細胞数と細胞の総酸素消費量に相関があると考え，走査型電気化学顕微鏡(Scanning electrochemical microscopy; SECM)を用いて，生乳内体細胞の呼吸活性評価による体細胞数計測法を行ってきた[2]. これまでの研究で，生乳内体細胞の呼吸活性と細胞数には正の相関が示唆されている.本研究では，生乳内体細胞数計測および免疫機能評価を可能にする電気化学デバイスを開発した.

２．実験

2.1. 電気化学デバイス設計

SECM を用いた研究では，１本の Pt マイクロ電極で酸素還元電流を測定しながら細胞近傍と細胞の呼吸による酸素濃度低下のない位置(Bulk)の間を走査し, 2 点の電流値差から細胞の酸素消費を求め呼吸活性評価を行った. 本電気化学チップは複数の電極を有し，それぞれの電極が Bulk，細胞近傍を測定し電極間の電流値差から呼吸活性を評価する. また，複数のサンプルを別々のウェルに入れることで同時に複数の乳牛の検査が行えるようにした. フォトリソグラフィを用いてガラス基板上に作製した電極に PDMS により作製したウェルを設けた.各ウェルはハイドロゲルにより繋げ，それぞれの電極に電圧を印加可能にしている(Fig.1).

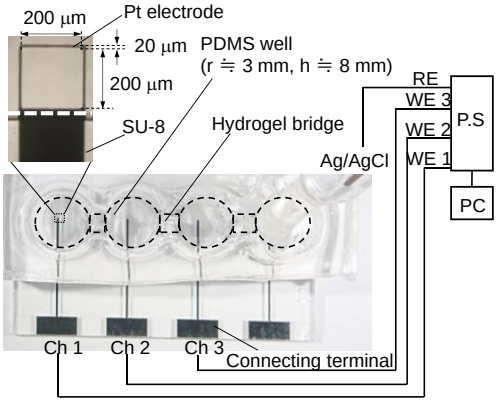


Fig.1 Photograph of the electrode chip with the PDMS well and schematic diagram

2.2. 酸素濃度測定による体細胞数計測

本実験では,前処理として遠心管に血球分離溶液を 5 mL, その上から生乳を 5 mL 入れた. これを遠心分離(500×g, r = 15 cm, 30 min)し，上澄み 9 mL を取り除いた.これを その後,11.4 mM グルコース含有リン酸緩衝液を 3 mL 加え，遠心分離(400×g, 10 min)し，上澄みを 2.9 mL 取り除いた.Ch 1 を Bulk とし, Ch 2 に 2.1×10^5 cells/mL の生乳サンプルを,Ch 3 に 2.1×10^4 cells/mL の生乳サンプルをそれぞれに 20 μL 入れた. 測定溶液として 11.4 mM グルコース含有リン酸緩衝液を各ウェルに 0.8 mL 入れ，各 ch に -0.5 Vvs.Ag/AgCl を印加し酸素還元電流値を測定した.

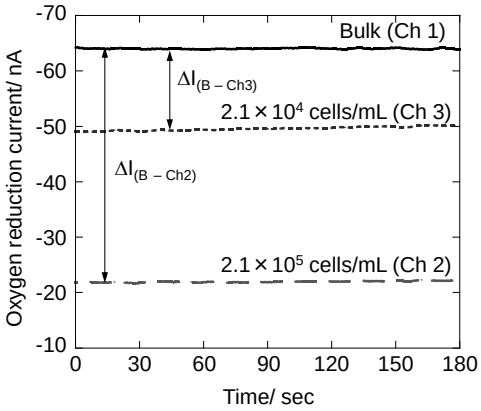


Fig.2 Monitoring of oxygen reduction current

Table1. Comparison of oxygen reduction current with the number of cells

Channel	Number of cells (cells/mL)	ΔI (nA)	ΔC (μM)
Ch 2	2.1×10^5	-40	180
Ch 3	2.1×10^4	-15	70

３．結果および考察

Fig.2 に 2.2 の結果を示す.酸素還元電流値は Ch 1, Ch 3, Ch 2 の順番で大きい. これは，体細胞が呼吸し酸素消費しているためと考えられる. また，大小関係が一致することから体細胞数と酸素還元電流値の相関関係が示唆される. Table.1 に Fig.2 から読み取った Bulk と各 ch 間の電流値差 ΔI (nA), ΔI から求めた酸素消費 ΔC (μM) をまとめた. Table.1 から，細胞数が増加すると酸素消費も増加することが分かる. このことから本デバイスを用いて酸素消費から生乳内体細胞数の大小関係を比較可能であることが示唆された. 今後，複数のサンプルで実験を行い，本デバイスを用いた体細胞数計測に必要な検量線を作製し，乳房炎ウシと健康ウシの生乳の比較実験を行う.

(1) Pamela L. Ruegg: J.Dairy Sci.100, 10381-10397 (2017)
(2) R. Kumagai, S. Saito, H.Takanashi, M. Kumagai, S. Kasai; The 65th Annual Meeting of PSJ, 11.7.2019.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E19

単層 MoS_2 の発光解析による破骨細胞活性の評価

○梅井美和子，渡邉健一，中村慶己，田中祐圭，早水裕平，大河内美奈（東工大）

Osteoclast Activity Evaluation by Photoluminescence Analysis using Single-Layer MoS_2

Miwako Umei, Kenichi Watanabe, Yoshiki Nakamura, Masayoshi Tanaka, Yuhei Hayamizu, and Mina Okochi (Tokyo Tech.)

１．目的

細胞機能の制御や計測による生体機能の詳細な理解に向け、導電性に優れた二次元材料を利用した超高感度ナノバイオセンサの開発が注目されている。これまで二次元ナノ材料を利用した研究は電気的測定を用いた手法が多く報告されてきた。しかし一方で部位選択的な情報取得に適するイメージングによる光学的測定に関しては報告例が少なく、近年では発光特性を有する材料を用いた研究が盛んに進められている。

本研究では、表面電子密度変化に対し鋭敏に光学的応答(発光)を示す二次元材料の 1 つである二硫化モリブデン(MoS_2)に着目した。今回、MoS_2 基板表面で分化した単一破骨細胞と MoS_2 界面で生じる pH 変化を発光検出する技術について検討した(Fig. 1)。本研究により、単一破骨細胞からのプロトン放出という細胞機能を高感度に発光検出できる新たなバイオセンシング法の開発に繋がることが期待される。

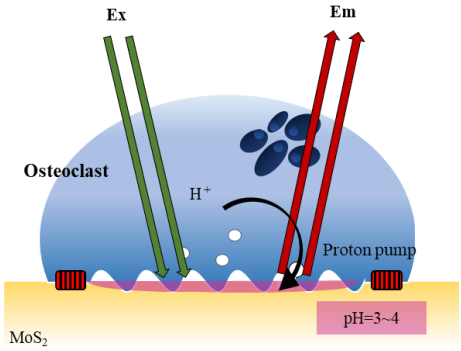


Fig. 1 Schematic illustration of photoluminescence observation from osteoclast/MoS_2 interface.

２．実験

2.1 MoS_2 基板の作製

単層 MoS_2 は化学気相成長法(CVD 法)により 18 mm 四方のカバーガラス表面に成膜した。得られた MoS_2 を 70%エタノールに 20 分間浸漬させることで滅菌し、PBS(-)で洗浄した後に、細胞外マトリクス成分として知られるビトロネクチン(5 μg/mL, 2 mL)を MoS_2 表面に物理吸着により修飾した。

2.2 MoS_2 上での前駆細胞の培養

破骨細胞の前駆細胞である RAW264.7(9.33×10^4 cells/mL, 1.5 mL)をビトロネクチン修飾した MoS_2 基板上に播種し、MEMα 培地中で培養した。24 時間後に基板への細胞接着を確認した後、分化誘導因子として sRANKL(100 ng/mL)及び TGF-β(10 ng/mL)を添加した分化誘導培地に交換した。その後、培地は 2 日おきに交換して前駆細胞から破骨細胞への分化誘導を行った。

2.3 MoS_2 基板上での破骨細胞の活性評価

MoS_2 基板上において、破骨細胞が存在する箇所においての MoS_2 が示す発光特性（PL:フォトルミネセンス）を評価した。具体的には、破骨細胞・前駆細胞それぞれが存在する MoS_2 領域での PL 画像を取得し、発光強度・発光スペクトルの比較解析を行った。

３．結果および考察

MoS_2 基板上で分化した破骨細胞が存在する箇所において PL 計測を行ったところ、発光強度が増加していることが確認された。発光強度の増加が確認された破骨細胞領域において発光スペクトルを計測したところ、660-680 nm にスペクトルのピークが検出されたことから、得られた発光が MoS_2 に由来することが確認された。このような発光強度の変化は破骨細胞に分化していない前駆細胞領域や、細胞が存在しない領域においての MoS_2 表面では確認されなかった。

MoS_2は低 pH 条件において PL が増加することが知られている[1]。ここで観察された PL の増加は、MoS_2 基板表面に形成された破骨細胞が放出するプロトンにより細胞-MoS_2 界面の pH が低下し、それを検出できていると考えられる。今後は各破骨細胞の経時的な光学イメージングを行うことで酸性空間の形成機構や骨吸収メカニズムの解析を進める予定である。

(1) T. Seki. *et al.*, 2D Materials, 10.1088/2053-1583/ab712d (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

セッション7（受賞講演）

座長:柳田 保子(東京工業大学)
2021年3月22日(月) 17:00 〜 17:30 S5会場 (オンライン)
Zoomはこちら
主催：生物工学研究会

[1E20(受賞講演)] 分子認識電極の構築とイオン液体中での生体分子応用に関する研究

○藤田 恭子[1]（1. 東京薬科大学）

17:00 〜 17:30

©公益社団法人 電気化学会

1E20

分子認識電極の構築とイオン液体中での生体分子応用に関する研究

〇藤田恭子（東薬大薬）

Development of molecular recognition electrodes and investigation of biomolecular application in ionic liquids

Kyoko Fujita, (Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

１．緒言

これまで不透光性電極界面の分光電気化学解析の開発[1]やタンパク質の電子伝達速度の算出による電子伝達経路の検討[2]、イオン液体にわずかな水を添加した”水和イオン液体”中での酵素反応の進行[3]やタンパク質や酵素の電子伝達反応の解析[4]などについて報告してきた。本発表では、尿酸、尿毒症物質の一つであるインドキシル硫酸の尿酸輸送トランスポーターによる排泄動態解析に関する研究と水和イオン液体の生体分子用溶媒としての可能性等について紹介する。

２．実験

[尿酸・インドキシル硫酸のトランスポーターによる排泄動態の解析]

表面処理を行った金ボールおよび金ナノ粒子電極上に2-メルカプトベンズイミダゾールの自己組織化単分子膜(SAM)を作成し、アスコルビン酸、尿酸(UA)、インドキシル硫酸(IS)を滴下しながらサイクリックボルタンメトリー測定を行った。各物質の検出電位における電流値変化を計測し、検出感度を算出した。麻酔後のラットを開腹して腸管にループを作成し（腸管ループ）、SAM修飾電極を腸管内に固定化した。腸管ループ内には緩衝液を注入し、アンペロメトリー測定を行い腸管内での排泄動態を測定した。また、培養細胞にUA排泄トランスポーター遺伝子を導入し、発現したトランスポーターによる輸送動態についても計測した。

[酸化還元制御によるイオン液体/水二相系における分配制御]

温度により水との相溶、相分離状態が変化する下限臨界溶液温度(LCST)型挙動を示すイオン液体（tetrabutylphosphonium 2,4,6-trimethylbenzenesulfonate）に酸化還元状態によって分配率が異なるチトクロムｃを溶解し、温度制御と電位制御によるイオン液体/水系におけるチトクロムｃの分配制御を検討した。イオン液体中において定電位を印加しながらチトクロムｃのスペクトル測定を行い酸化還元電位の算出を行った。

３．結果および考察

作成した電極を用いて緩衝液中でアスコルビン酸、UA、ISを添加しながらサイクリックボルタモグラムを測定した。それぞれの物質は異なる電位で検出され、系内で共存する場合にも定量的な検出が可能であることを示した(Figure 1)。電極をラット腸管内に固定化してUA検出電位における電流値変化を経時的に測定した結果、UA排泄を示す電流値上昇が観測された。UA降下薬の事前投与によりUA排泄量の変化が確認された[5]。また、培養細胞に遺伝子導入を行い、UA排泄トランスポーターを発現させ、経細胞輸送モデルを用いてUA排泄について測定を行った結果、同様の傾向が観測された。

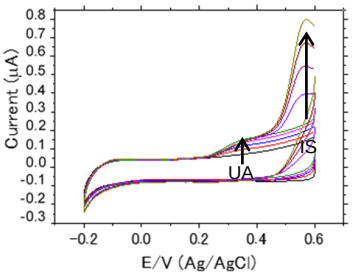


Figure 1 Cyclic voltammograms of IS in the presence of UA. Each addition of UA and IS increased its concertation by 1 μg/mL.

酸化体チトクロムｃはイオン液体/水二相系でイオン液体相に溶解するが、温度低下により形成する相溶系で負電位印加により還元することで温度上昇後の二相系では水相に分配できた。還元体チトクロムｃを相溶系で正電位印加により酸化体にすることで、二相形成後にはイオン液体相に分配した。当該イオン液体中ではチトクロムｃの酸化還元電位は緩衝液中に比べ約0.4V負電位シフトが観測された。

(1) K. Fujita, C. Suzuki, H. Ohno, ***Electrochem. Commun.***, 5, 47, 2003
(2) K. Fujita, N. Nakamura, H. Ohno, B.S. Leigh, K. Niki, H.B. Gray, J.H. Richards, ***J. Am. Chem. Soc.***, 126, 13954, 2004.
(3) K. Fujita, N. Nakamura, K. Igarashi, M. Samejima, H. Ohno, ***Green Chem.***, 11, 351, 2009.
(4) K. Fujita, J. Kuwahara, N. Nakamura, H. Ohno, ***J Electrochem. Soc.***, 163, G79, 2016.
(5) K. Ikeda, R. Ikari, N. Nakamura, H. Ohno, K. Fujita, ***J Electrochem. Soc.***, 165, G96, 2018.
(6) K. Fujita, H. Yamada, M. Iijima, K. Ichida, ***PLoS One***, 14(12), e0226918, 2019.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション8（一般講演/学生講演）

座長:四反田 功(東京理科大学)

2021年3月23日(火) 09:00 ～ 09:45 S5会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：生物工学研究会

[2E01(学生講演)] 電気化学測定用新奇レセプタータンパク質を用いたインスリンのインピーダンス測定

○村井 優祐[1]、佐藤 嘉哉[2]、有田 栄次[2]、池田 丈[1]、石田 丈典[1]、廣田 隆一[1]、黒田 章夫[1]、舟橋 久景[1]（1. 広島大学、2. テルモ株式会社）

09:00 ～ 09:15

[2E02(学生講演)] ヒト上皮増殖因子受容体のセンシングを目指した乳酸酸化酵素融合抗体の開発と機能評価

○織田 美帆[1]、平賀 健太郎[2]、塚本 夏海[2]、早出 広司[3]、津川 若子[2]、池袋 一典[2]、浅野 竜太郎[2]（1. 東京農工大学・工・生命工、2. 東京農工大学・院・工・生命工、3. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina State University）

09:15 ～ 09:30

[2E03(一般講演)] ペプチドを用いた近赤外光を吸収する三角金ナノプレート合成

○桐木 友花[1]、大河内 美奈[1]、田中 祐圭[1]（1. 東京工業大学）

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

2E01

電気化学測定用新奇レセプタータンパク質を用いたインスリンのインピーダンス測定

○村井優祐[1]，佐藤嘉哉[2]，有田栄次[2]，池田丈[1]，石田丈典[1]，廣田隆一[1]，黒田章夫[1]，舟橋久景[1]
（広島大[1]，テルモ株式会社[2]）

Impedance Measurement of Insulin Using a Novel Electrochemical Receptor Proteins
Yusuke Murai[1], Hiroya Sato[2], Arita Eiji[2], Takeshi Ikeda[1], Takenori Ishida[1], Ryuichi Hirota[1], Akio Kuroda[1], Hisakage Funabashi[1] (Hiroshima Univ.,[1] Terumo corp.[2])

１．目的

糖尿病は、世界中で患者数が増え続けている疾患であり、治療・管理法の確立が求められている。糖尿病の治療と患者の生活の質の維持のためには、血糖値の制御が重要である。通常、人間の体内の血糖値はインスリンによって調節される。したがって、血糖値と血中インスリン濃度の両方を適宜知ることは、糖尿病の治療において非常に重要であると考えられる。血糖値は、生体電気化学センサを用いて患者自身が測定することが可能となっているが、インスリンを患者自身が測定する簡便な方法はまだ確立されていない。

近年、抗体やアプタマーを用いた電気化学的インスリンセンサが開発されている。これらのセンサは高感度であるが、インスリン認識分子はインスリンの一部分を特異的に認識するため、例えば部分的に消化されたようなインスリンや変異インスリンなどの、生理的に不活性なインスリンも検出してしまう可能性がある。しかし、糖尿病治療における測定では、生理的に活性なインスリンのみを検出することが望まれる。そこで本研究では、インスリン受容体のインスリン認識機構を活用した電極表面への自己集積能を有する新奇人工レセプタータンパク質を開発し、これを用いたインスリン電気化学的検出法の開発を目的とした。

２．実験

インスリンが血中で生理的な機能を発揮するためには、インスリン受容体によって認識されることが不可欠である。そこで本研究では、受容体のインスリン認識部位であるαCT セグメントと L1CR ドメインに着目し、この 2 つのドメインをリンカーで連結することで、レセプタータンパク質を開発した。このレセプタータンパク質はインスリンを認識すると構造が変化するため、このタンパク質によって修飾された電極の電気化学的特性はその構造変化を反映すると考えられる。さらに金電極への修飾を可能にするために、金表面への自己集積能が報告されている金結合ペプチド（GBP）の 3 回繰り返したドメインを利用した。これらのドメインを遺伝子工学的に融合し、得られた新奇電気化学用レセプタータンパク質をドメインの配列を基にそれぞれ 3GαL, αL3G と名付けた。

精製した本タンパク質を金電極の表面に添加し、修飾電極を作製した。この修飾電極のインスリンに対する電気化学的応答を、電気化学インピーダンス分光法(EIS)を用いて評価した。EIS 測定は、5 mM $[Fe(CN)_6]^{3/4-}$ の存在下、緩衝液中で行った。(周波数範囲: 100 mHz~100 kHz、電位: REST potential、振幅: 10 mV)

３．結果および考察

得られたナイキストプロットを比較すると、電気化学測定用新奇レセプタータンパク質を修飾した電極で測定した場合、未修飾電極と比較して半円の直径が大きくなった。このことから、本タンパク質は界面電子移動を阻害するタンパク質であり、このタンパク質によって電極が修飾されたと考えられる。また、インスリンを測定溶液に添加した場合、半円の直径はさらに増加した。この増加はレセプタータンパク質がインスリンを認識し構造変化を起こした結果、界面電子移動をさらに阻害したためと考えられる。3GαL で修飾した電極とαL3G で修飾した電極の応答を比較したところ、3GαL 修飾電極の方がインスリンに対するインピーダンス増加応答が大きかった。このことから、インスリンの認識による構造変化が電極の電気化学特性に与える影響はαL3G よりも 3GαL の方が大きいことが明らかとなった。以上のことから、電気化学測定用新奇レセプタータンパク質の開発に成功し、これを修飾した電極を用いることによりインピーダンス測定によってインスリンが検出可能であることが示された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E02

ヒト上皮増殖因子受容体のセンシングを目指した乳酸酸化酵素融合抗体の開発と機能評価

○織田　美帆[1]，平賀　健太郎[2]，塚本　夏海[2]，早出 広司[3]，津川　若子[2]，池袋　一典[2]，浅野　竜太郎[2]
（東京農工大[1]，東京農工大・院[2]，Univ. of North Carolina at Chapel Hill[3]）

Development and functional evaluation of lactate oxidase fusion antibody aiming at sensing of human epidermal growth factor receptor

○Miho Oda,[1] Kentaro Hiraka,[2] Natsumi Tsukamoto,[2] Koji Sode,[3] Wakako Tsugawa,[2] Kazunori Ikebukuro,[2] and Ryutaro Asano[2] (Tokyo Univ. of Agric. and Technol., [1] Grad. Sch., Tokyo Univ. of Agric. and Technol., [2] Univ. of North Carolina at Chapel Hill[3])

１．目的

抗体酵素複合体は、抗体による分子認識能と酵素による触媒活性を併せ持つ理想的な分子認識素子である。低分子抗体を用いることで、大腸菌などによる組換え生産が可能となり、安価に分子が調製出来る。我々の研究室ではこれまでに、*Aspergillus flavus* 由来グルコース脱水素酵素 (*Af*GDH) の両末端に、ラクダ科由来単ドメイン抗体 (VHH) を結合させた抗体酵素複合体の作製および評価を行ってきた[1]。酵素 1 分子に 2 分子の抗体を結合させることで、多価化による結合能および検出感度が向上したものの、臨床的に求められている濃度範囲での検出は達成できていなかった。そこで本研究では、ホモ 4 量体を形成する乳酸酸化酵素に VHH を融合することで 1 分子に 4 つの抗体ドメインを有する抗体酵素複合体の作製を試みた。我々の研究室では、これまでに *Aerococcus viridans* 由来乳酸酸化酵素 (*Av*LOx) の酸素との反応性を低下させ[2,3]、熱安定性を向上させた変異体を作製している。本研究では、がんマーカーであるヒト上皮成長因子受容体 (EGFR) の検出を目指して、*Av*LOx と抗 EGFR VHH を融合させることで、1 分子に 4 つの抗体ドメインを有する抗体酵素複合体を作製し、評価を行った (Fig. 1)。

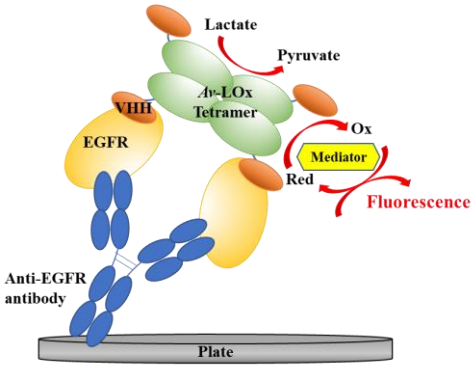


Fig1. Detection of EGFR using antibody-enzyme complex

２．実験

*Av*LOx の C 末端は、4 量体形成時の界面に位置しているため、N 末端に抗 EGFR VHH を融合させた発現ベクターを構築した。続いて、大腸菌を用いて組換え発現させ、金属イオン固定化クロマトグラフィーにより精製後、SDS-PAGE 解析を行った。さらに、調製した抗体酵素複合体の抗原親和性、及び LOx の脱水素酵素活性を評価した後、EGFR の検出検討を行った。プレートに捕捉抗体として VHH とは異なるエピトープを認識する抗体を固定し、抗体酵素複合体を検出抗体として用いて、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。比較対象として、単量体酵素である *Af*GDH と抗 EGFR VHH の融合体も調製し同様に評価を行った。

３．結果および考察

SDS-PAGE 解析により、均一な抗体酵素複合体が調製されたことが確認された。また、抗体酵素複合体は抗体の親和性および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 によって抗原濃度依存的なシグナル変化が見られ、EGFR の検出が可能であることが示唆された。*Af*GDH と抗 EGFR VHH の融合体を用いたサンドイッチ ELISA では特に低濃度領域において抗原濃度依存的なシグナル変化が見られなかったことから、4 量体酵素を用いることの利点が示された。今後は使用した VHH より親和性が高い一本鎖抗体 (scFv) を用いた抗体酵素複合体を作製し、さらなる高感度化を目指す予定である。

(1) H. Kimura *et al.*, *Anal. Chem.* **90**, 24 (2018).
(2) K. Hiraka *et al.*, *Biosens. Bioelectron.* **103**, 163-170 (2018).
(3) K. Hiraka *et al.*, *Biosens. Bioelectron.* **151**, 111974 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E03

ペプチドを用いた近赤外光を吸収する三角金ナノプレート合成

○桐木友花，田中祐圭，大河内美奈（東工大）

Near-infrared absorbing triangular Au nanoplate synthesis using biomineralization peptide

Yuka Kiriki, Masayoshi Tanaka and Mina Okochi (Tokyo Tech.)

１．目的

金ナノ粒子(AuNPs)は、形態やサイズなどにより、粒子の光学的、電子的特性を調整できることから、様々な分野から注目されている。中でも、三角ナノプレート型の AuNPs である三角金ナノプレート(TrAuNPls)は、生体組織を透過する波長域の近赤外光を吸収し発熱する光熱効果をもつことから、がん細胞の光温熱療法への応用が期待されている。一方で、TrAuNPls 合成には、毒性の高い界面活性剤や有機溶媒などが一般に用いられるが、医療応用に向けて、毒性の低い原料を利用した TrAuNPls 合成技術の開発が求められている。これまで当研究室では、生体分子であるペプチドを用いた TrAuNPls 合成に着目し（図）、ASHQWAWKWE(B3)ペプチド(0.25 mM)と四塩化金酸溶液(0.5 mM)を室温で混合することで、TrAuNPls や十面体などの球形粒子が合成されることが示されている [1]。そこで本研究では、この B3 ペプチドを用いた合成において、TrAuNPls の収率の向上および形態制御機構の理解を目的とし、合成条件の検討、さらに B3 の改変ペプチドを用いた粒子合成についての評価を行った。

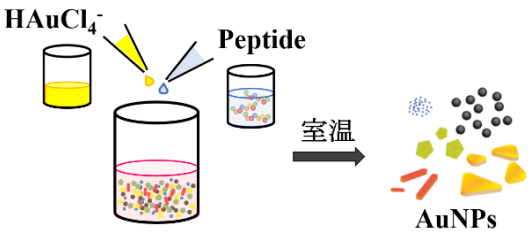


図 ペプチドを用いた AuNPs 合成の概略図

２．実験

ASHQWAWKWE(B3)ペプチド(0.25 mM)と四塩化金酸溶液(0.5 mM)を混合して金粒子合成を行う際に用いるバッファーの種類および pH や濃度を変化させて粒子合成を行い、UV-Vis スペクトルを測定した。さらに、選抜したバッファー条件を用いて、B3 ペプチド濃度を変化させて粒子合成を行い、TrAuNPls の合成効率を UV-Vis スペクトルの測定および透過型電子顕微鏡(TEM)による観察をもとに評価した。

B3 の改変ペプチドとして、B3 ペプチドの一アミノ酸をアラニンに置換したペプチドを用いて粒子合成を行い、UV-Vis スペクトルを測定した。ここで、スペクトルに大きな変化が見られたペプチド配列について、さらに酸性アミノ酸や塩基性アミノ酸などに改変して合成粒子の吸収スペクトル解析並びに TEM 観察を実施した。TEM 画像を元に合成された粒子のサイズや形態について ImageJ を用いて解析を行った。

３．結果および考察

高効率な TrAuNPls 合成条件の検討として、バッファーの種類および pH や濃度を変化させたところ、吸収スペクトルのピーク強度が変化し、中性条件においても TrAuNPls が合成可能であることが示唆された。さらに、このバッファー中において、B3 ペプチドで合成された AuNPs の吸収スペクトルには、球形粒子由来および TrAuNPls 由来と考えられる２つのピークが主に確認され、それぞれピーク強度やピーク位置が、ペプチド濃度に応じて変化していることが観察された。TEM での観察により、TrAuNPls や 10 面体などの球形粒子の存在が確認され、ペプチド濃度に応じて、合成された粒子内に含まれる TrAuNPls の割合や粒子の大きさが変化することが示された。これにより、B3 ペプチドを用いた合成条件を制御することで、サイズや物性を制御した TrAuNPls を合成できることが示された。

B3 ペプチド内のアミノ酸を置換した改変ペプチドを用いて合成した AuNPs は、それぞれの配列で異なる吸収スペクトルを示した。得られた粒子は、配列に応じて TrAuNPls の角が丸みを帯び、ナノディスクの様な形状を示すことが観察された。これより、B3 ペプチドで合成される AuNPs の形態制御において、重要なアミノ酸を特定することが出来た。今後は、これらのペプチドによる AuNPs の形態制御機構を明らかにすることで、より高収率な TrAuNPls 合成法を確立するとともに、合成された粒子の医療応用へと展開する。

(1)M. Tanaka, Y. Takahashi, L. Roach, K. Critchley, S. D. Evans, and M. Okochi, *Nanoscale Adv.* **1**, 71-75 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

セッション9（学生講演）

座長:辻村 清也(筑波大学)

2021年3月23日(火) 09:45 ～ 10:30 S5会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：生物工学研究会

[2E04(学生講演)] 脂質膜被覆球形 SiO_2粒子を活用した大腸菌由来生体膜曲率認識タンパク質の探索

○三宅 貴大[1]、上野 佑[1]、田中 祐圭[1]、大河内 美奈[1] （1. 東京工業大学）

09:45 ～ 10:00

[2E05(学生講演)] 微小バイポーラ電極アレイを用いた非 ECL利用型システムの構築とその電気化学的な特性評価

○赤坂 理世[1]、伊野 浩介[2]、梨本 裕司[1,2,3]、珠玖 仁[1,2] （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 ）

10:00 ～ 10:15

[2E06(学生講演)] ルテニウムビピリジン錯体と酸化型グルタチオンの共反応による陰極電気化学発光を用いた closedバイポーラ電極システムによるモノアミン検出および生体分子イメージングに向けた検討

○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）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2E04

脂質膜被覆球形 SiO_2 粒子を活用した大腸菌由来生体膜曲率認識タンパク質の探索

〇三宅貴大，上野佑，田中祐圭，大河内美奈（東工大）

Proteomic exploration of membrane curvature sensors from *Escherichia coli* using spherical SiO_2 supported lipid bilayers.

Takahiro Miyake, Yu Ueno, Masayoshi Tanaka, and Mina Okochi (Tokyo Tech.)

1．目的

細胞は、細胞分裂、細胞外小胞形成やエンドサイトーシスといった細胞膜の形態を緻密に制御するバイオプロセスをもち、これらの形態制御機構は細胞活動において重要な役割を果たす。このような細胞膜の形態制御機構において、曲率認識タンパク質と呼ばれる細胞膜曲面の曲率を認識するタンパク質の重要性が知られている。一方で、細胞内に数多く存在するタンパク質から曲率認識能をもつタンパク質を選択的に同定する手法は報告されていない。当研究室では、これまで粒径の異なる球形の SiO_2 粒子を脂質膜で被覆した生体膜材料（SSLB: Spherical Supported Lipid Bilayer）に対する結合試験に基づく曲率認識タンパク質の探索法の開発を進めてきた[1]。そこで本研究では、この技術を利用し原核生物である大腸菌から新規曲率認識タンパク質を探索することを目的とし、異なる粒径の SSLB に結合する表在性膜タンパク質の比較プロテオーム解析を行なった。

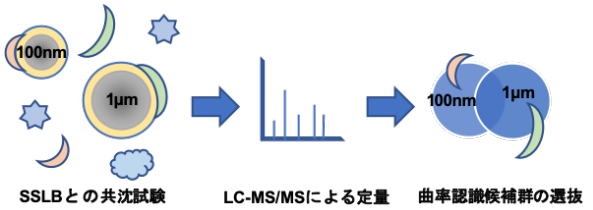


図 大腸菌由来の新規曲率認識タンパク質スクリーニング手法の模式図

2．実験

粒径が100 nm と1 μm の SiO_2粒子に対して、大腸菌細胞膜から抽出した脂質膜を自己集合により被覆することで SSLBs を作製した。大腸菌破砕液を超遠心することで細胞膜タンパク質画分を調製し、これを2.5 M の臭化ナトリウム溶液に混和し、再度超遠心した上清から表在性膜タンパク質画分を取得した。得られた表在性膜タンパク質画分を透析したタンパク質サンプルを用いて、100 nm と1 μm の SSLB に対する共沈試験を実施した。各 SSLB に対するタンパク質結合量を LC-MS/MS におけるスペクトルカウント数を比較することで評価した。SSLB サイズの違いによる結合量に有意差があったものを曲率認識タンパク質候補群とし、KEGG(Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes)データベースを使用しタンパク質の細胞内の機能ごとに分類することで候補タンパク質の絞り込みを実施した。その内の数種類について、His タグ融合タンパク質として大腸菌(BL21)に発現させ、Ni-NTA カラムを利用したアフィニティークロマトグラフィーで精製した。この精製タンパク質と SSLB の共沈試験により候補タンパク質の曲率認識能の評価を実施した。この際、認識する曲率をより詳細に評価するため SiO_2粒子は50 nm, 100 nm, 200 nm, 1 μm の4サイズに展開して評価した。

3．結果および考察

蛍光標識脂質を 0.3%添加した脂質を用いた SSLB を調製し、蛍光顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察により SiO_2 表面への脂質成分の有無を確認した。得られた SSLB に対する大腸菌表在性膜タンパク質画分との共沈試験並びに結合した結合したタンパク質のプロテオーム解析により、合計で 438 種のタンパク質を同定した。また、ここで取得した、各 SSLB の膜結合性タンパク質プロファイルを定量的に比較した結果、粒径 100 nm に有意に結合したタンパク質は 35 種、1 μm からは 47 種類が同定され、これらを曲率認識タンパク質候補群とした。同定された候補タンパク質には FtsZ などの膜構造制御に関与することが知られるタンパク質が含まれた。このうち 1 μm に有意に結合した候補曲率認識タンパク質の 1 つを His タグ融合タンパク質として大腸菌で発現させ、精製した。この精製タンパク質と SSLB の共沈試験の結果においても 1 μm の SSLB に有意に高い結合能を示したため、このタンパク質が緩やかな曲面を認識する新規曲率認識タンパク質であることが示唆された。この結果から、これまでに開発した手法は原核生物である大腸菌からも曲率認識タンパク質を探索できることが示された。今後はこれらのタンパク質の詳細な機能解析から、新たな曲率認識タンパク質の機能解析や曲率認識能の発現メカニズムの理解が進むことが期待される。

(1) M. Tanaka, T. Komikawa, K. Yanai, and M. Okochi, *Anal. Chem.* **92**, 16197-16203 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E05

微小バイポーラ電極アレイを用いた非 ECL 利用型システムの構築とその電気化学的な特性評価

○赤坂理世 [1]，伊野浩介 [2]，梨本裕司 [1,2,3]，珠玖仁 [1,2]（東北大院環境 [1]，東北大院工 [2]，東北大学際研 [3]）

Construction and electrochemical characterization of a non-ECL-based system 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

電気化学測定についてバイポーラ電極（BPE）を用いた様々な手法が報告されている．BPE はその両端の電位差を駆動力とするため，特にクローズドバイポーラ電極セルでは，別の電解質溶液を分離させた状態で BPE の両端それぞれで接触させられ，実験条件のフレキシブルな測定系の構築を可能にしている．その中でも電気化学発光（ECL）を利用したシステムが，電気化学シグナルを可視化できるために，比較的ポピュラーに研究されてきた．しかし測定対象が特定の pH や試薬に制限され，細胞を取り扱うには侵襲性や測定可能な酸化還元種について課題が残っている．そこで本研究では，BPE を応用しながらも，ECL を使わず電流値の大きさの違いにより検出するシステムを提案する．

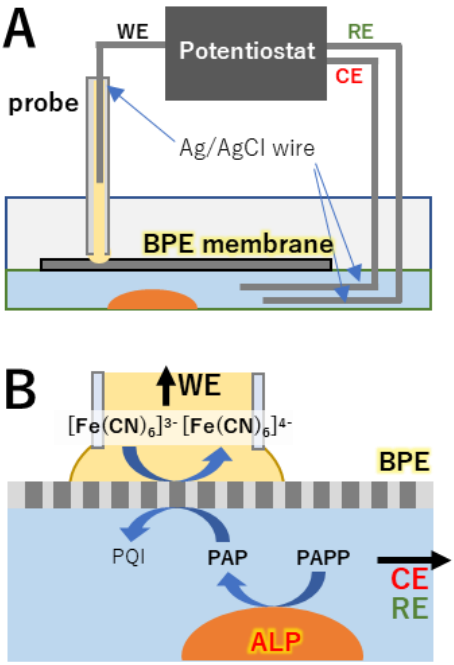


Fig. 1　(A) システムの全体像
(B) ALP 活性の測定原理

2．実験

微小 BPE を大規模に配列させた薄膜を作製し，ECL の評価を行った研究 [1] を参考に実験系を構築した（Fig. 1A）．図にも示すように，駆動用の$[Fe(CN)_6]^{3-}$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，走査型電気化学顕微鏡（SECM）のように，Φ8 μm カーボン電極がランダムに配列した 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．またシステムの検討に際して，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際して発現することが確認されており，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 *p*-アミノフェノール（PAP）に加水分解できる．さらに PAP は+0.3 V vs. Ag/AgCl において *p*-キノンイミン（PQI）へ酸化される．そこでディッシュの底部に細胞の模倣として ALP 膜を作製し，その上にシステムを構築した．そして 1 mM PAPP in Tris buffer（pH 9.04）において，膜上と膜外で局所計測することにより電流が増大するかどうかを，+0.3 V の電圧を印加することで確認した．

3．結果および考察

Fig. 2 に膜上（With ALP）および膜外（Without ALP）での測定結果を示した．電流値は測定ごとのプローブの接触面積の変化を考慮して規格化した．また横軸は測定回ごとにプロットしており，1 回の測定間隔は 3~5 分程度であった．グラフからは時間の経過に伴って ALP 膜上で電流値が増加する傾向が見られ，細胞の測定が可能であることが示唆された．今後はヒト間葉系幹細胞やヒト iPS 細胞の分化プロセスにおいて ALP 活性を経時的に測定することを検討している．展望として，細胞のコロニーに対しての ALP 活性のイメージングや，BPE 薄膜を上面としたマイクロ流体デバイスにおいて組織を作製し，その評価などへの応用も考えている．

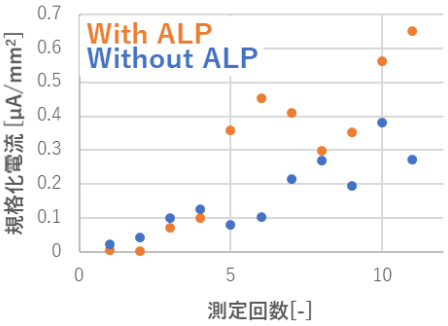


Fig. 2　ALP の有無と電流値の比較

(1) Todd J. Anderson, Peter A. Defnet ,and Bo Zhang, *Anal. Chem.* **92**, 6748-6755 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E06

ルテニウムビピリジン錯体と酸化型グルタチオンの共反応による陰極電気化学発光を用いた closed バイポーラ電極システムによるモノアミン検出および生体分子イメージングに向けた検討

○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]）

Demonstration of monoamine detection and biomolecules of its distribution using cathode electrochemical luminescence by co-reaction of ruthenium bipyridine complex and glutathione oxidized on closed bipolar electrodes

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スループット性に優れ、空間分解能において従来の電気化学イメージングアレイを陵駕する基盤としても期待される。Iwama らは BPE/ECL 検出系を用いた新規電気化学顕微鏡を開発し、細胞塊の呼吸活性イメージングに成功している[1]。しかし従来の BPE/ECL 検出系は酸化反応由来の発光を利用するものに留まり、検出対象は発光反応と逆反応を生じる酸化体分子に限られている。そのため主要な神経伝達物質であるドーパミン（DA）などの還元体分子の検出ができない課題があった。本研究では、BPE/ECL 検出系の検出対象拡大を目指して[Ru(bpy)$_3$]Cl$_2$と L-Glutathione oxidized（GSSG）の共還元反応により生じる ECL を用いた closed バイポーラ電極（cBPE）システムを構築し、1 本の cBPE を用いる DA 検出および cBPE アレイを用いるイメージングに向けた検討を行った。

2．実験

〈DA 検出〉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 セルを設けた。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 5 mM [Ru(bpy)$_3$]Cl$_2$と 50 mM GSSG の混合液（in PBS, pH 9.0）を充填した。BPE（グラッシーカーボン電極;直径 1 mm）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、0.0-4.0 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〉シャープペンシルの芯（直径 0.2 mm）を 61 本束ねた cBPE アレイを作製した。サンプルセルに PBS を、ECL セルに[Ru(bpy)$_3$]Cl$_2$/GSSG 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 4.0 V 印加し、25 mM DA 溶液（in PBS, pH 7.4）250 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（Fig. 2）。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）端子に接続した。

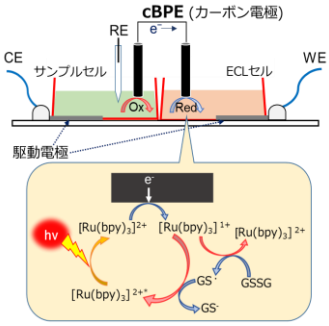


Fig. 1. DA 検出の測定概要

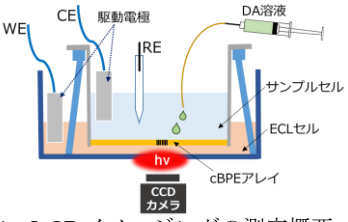


Fig. 2. 2Dイメージングの測定概要

3．結果および考察

DA 検出実験では、ECL 輝度は 3.98 V で極大を示し、0.0-10 µM の範囲で DA 濃度と正の相関を示した。2D イメージング実験では、BPE カソード表面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）。これは BPE アノード表面で生じる DA の酸化反応に共役して[Ru(bpy)$_3$]Cl$_2$/GSSG の還元反応が生じ、ECL が発生したためである。以上より、還元反応由来の発光を用いた本検出系による還元体の検出が可能であることが示された。また、cBPE アレイを用いる DA イメージングのデモンストレーションに成功した。今後は神経細胞間の神経伝達物質の授受など、還元体生体分子の高空間分解能イメージングに向けた検討を行う。

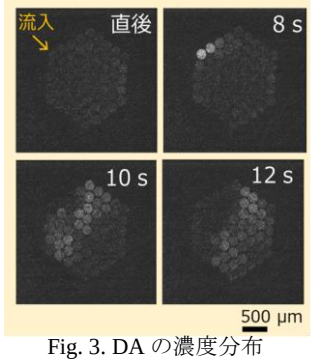


Fig. 3. DA の濃度分布イメージング

(1) Tomoki Iwama *et al.*, *Analyst*, 2020, **145**, 6895–6900

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

セッション10（特別講演）

座長:井上 久美(東北大学)

2021年3月23日(火) 10:45 〜 11:30 S5会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：生物工学研究会

[2E07(特別講演)] 生物に学び、電気化学のフロンティアを拓く

〇相澤 益男[1]（1.（国研）科学技術振興機構）

10:45 〜 11:15

[2E08(特別講演)] 温故知新セミナー　企画趣旨説明と質疑応答

井上 久美[1]、〇舟橋 久景[2]（1. 山梨大学、2. 広島大学）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2E07

生物に学び、電気化学のフロンテイアを拓く

○相澤益男（科学技術振興機構）

Bio-inspired Exploration of the Electrochemistry Frontier
Masuo Aizawa (Japan Science and Technology Agency)

１．はじめに

生物は汲めども尽きぬ「創造の源泉」である。20 世紀半ば、生物を巡って、爆発的な知の創造が起こり、時代は「分子と情報のバイオ」へと進んだ。20 世紀の末には、躍進を続ける先端技術の次を見据えて、「生物に学ぶという発想」で、新しい研究分野を創出する挑戦が始まった。例えば、バイオセンサ、生物電池、バイオエレクトロニクス、バイオミメテイクス、インテリジェント材料、ナノメデイシンである。

今、世界は、新型コロナウイルスに席捲され、人類の叡智を結集して、終息への道を急いでいる。しかし、ウイルスには、人類よりはるかに長い進化の歴史があり、その生存戦略はしたたかだ。ウイルスと共生する社会を構築することを共通認識として、未来の創造に立ち向かうべき時であろう。こうした危機に対峙して、生物に学ぶ発想の原点を振り返る意義はきわめて大きい。

２．新しいバイオ時代の幕開け

分子と情報のバイオ時代を切り拓いた、知の巨人達の創造物語は、時を経ても色褪せない。1939 年、A. Hodgkin と A. Huxley は、ミリ秒オーダーで発生するニューロ・インパルスの測定に成功。イオンチャンネルと神経情報の仕組みを見事に解き明かした。脳・神経科学を革新する突破口であった。A. Szent Gyorgyi は、ミトコンドリア内膜の呼吸鎖電子伝達系と ATP 生産の分子メカニズムを明らかにし、バイオエレクトニクスを打ち出した。J. Watson と F. Crick は、DNA の二重らせん構造を発見し、ゲノム情報時代を切り拓いた。

３．生物に学ぶという発想

20 世紀後半、生物は分子と情報で出来ているとの理解が深まった。さらに、生命科学は次々と新しい事実を生み出していた。生物には驚きの仕組みが無数にある。未知の解明ももっと進むであろう。しかも、人工の世界にはないものばかりだ。まさしく、生物は汲めども尽きぬ「創造の源泉」なのである。

生物に学ぶという発想で、実に多様なアイデイアが生み出され、ユニークな研究につながっている。生物電池、バイオセンサとバイオセンシング、バイオ素子、酵素機能の電気制御、細胞機能の電気制御、バイオインターフェイス等について、発想の原点を振り返りつつ、目指したことを明らかにしておきたい。

４．生物に学び、新しい研究分野を創出する挑戦

1980 年代、エレクトロニクス、バイオテクノロジー等、先端技術の競合が激化していた。その先を拓く次世代技術として、生物に学ぶという発想で、産・学・官の研究開発が多様に展開されるようになった。新研究分野の創出を掲げ、日本が先導した研究開発プロジェクトや国際会議に触れておきたい。

次世代プロジェクト「バイオ素子」(1986-1995)は、生物の持つ複雑で巧妙な情報処理機能に学び、これを工学的に実現しようとするきわめて野心的で、世界に類を見ない国の挑戦であった。2 年ごとに国際シンポジウムを開催し、Int. Soc. for Molecular Electronics and Bioconputing の創設にも貢献した。

Int. Meeting on Chemical Sensors (IMCS)は、日本が主導した国際会議であり、化学センサ全体を包括し、1983 年以来、現在も継続されている。電気化学会化学センサ研究会はその母体である。

「インテリジェント材料」は、生物に学び、賢く機能する、夢の材料を目指した、国の材料戦略であり、インテリジェント材料フォーラム主催により、Int. Conf. on Intelligent Materials (ICIM)を世界各地で開催。

４．むすび

生物は汲めども尽きぬ「創造の源泉」である。今、ウイルスと共生する社会の構築が急がれる。生物に学ぶべきは何か。それが問われているといえよう。

(1) E. ドレックスラー著、相澤益男訳、「創造する機械―ナノテクノロジー」、パーソナルメデイア (1992)
(2) M. Aizawa, Molecular Interfacing for Protein Molecular Devices and Neurodevices. *IEEE Eng. Med. Biol.* **Feb/Mar**, 94-102 (1994)
(3) 相澤益男、応用物理. バイオ分子素子研究の現状と将来. **64,** 974-984 (1995).
(4) M. Aizawa, S. Koyama, K. Kimura, T. Haruyama, Y. Yanagida, and E. Kobatake, *Electrochemistry*. Electrically Stimulated Modulation of Cellular Function in Proliferation, Differentiation, and Gene Expression. **67**, 118 (1999)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E08

特別企画　温故知新セミナー　企画趣旨説明と質疑応答

井上 久美[1]、○舟橋 久景[2]（山梨大[1]，広島大[2]）

Special session for “developing new ideas based on study of the past”

Kumi Inoue,[1] and Hisakage Funabashi[2] (Yamanashi Univ.,[1] Hiroshima Univ.[2])

生物工学研究会では先輩方がなされてきたご研究やご発想などを勉強し、温故知新を実践しながら研究の将来を考える場として、温故知新セミナーを開催しております。

2021 年 電気化学会第 88 回大会は、新型コロナウイルスの影響で、残念ながらすべてオンライン開催になりましたが、本来であれば東京工業大学での開催でした。

そこで今回の温故知新セミナーでは、当研究会だけでなく、東京工業大学にも大変ゆかりの深い国立研究開発法人科学技術振興機構　顧問　相澤益男　先生　にご講演をお願いいたしました。

相澤先生は、生物電気化学やバイオセンサをはじめとして世界の生物工学界をけん引されながらご活躍され、大学での教授職を退かれた後も、今なお第一線で日本の科学界をけん引されていらっしゃいます。

本セミナーでは、ご自身の研究を展開された際の発想やモチベーションなどはじめとする、インターネットでは絶対に検索できないようなことや、この新型コロナ禍を乗り越えた先に広がる未来へのご提言などをお話いただければと考えております。

最後の総合討論では、我々後輩へのメッセージに加え、研究や学会、教育の在り方などについてもご意見を賜りたいと考えています。初めてのオンライン開催のため当日の様式などは不透明なところがございますが、なるべく多くの方からのご質問等を受け付け、それを基に質疑応答、総合討論を進めたいと考えております。

ぜひ、学生諸子も含め、若い研究者の方々にも積極的にご参加いただけましたら幸いです。

企画担当者

井上　久美（山梨大）

舟橋　久景（広島大）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション11（学生講演）

座長:田中 祐圭(東京工業大学)

2021年3月24日(水) 09:00 〜 09:45 S5会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：生物工学研究会

[3E01(学生講演)] クレアチニンを検出するためのバイオ電極の作製

○原口 真綺[1]、佐藤 菜穂子[1]、中村 暢文[1] （1. 東京農工大学）

09:00 〜 09:15

[3E02(学生講演)] 汗中の塩化物イオン濃度モニタリングを目的とした転写印刷型塩化物イオンセンサの作製と評価

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

09:15 〜 09:30

[3E03(学生講演)] Glucose-diffusion-controlled SMBG sensor with quinone-based mediator and FAD-GDH

○モルシュド ジャンナチュール[1]、仁科 勇太[2]、辻村 清也[1] （1. 筑波大学、2. 岡山大学）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 電気化学会

3E01

クレアチニンを検出するためのバイオ電極の作製

○原口真綺[1]，佐藤菜穂子[1]，中村暢文[1]（東京農工大[1]）

Preparation of a Bioelectrode for the Detection of creatinine
Maki Haraguchi, Naoko Sato, and Nobuhumi Nakamura (Tokyo Univ. Agri. and Technol.)

１．目的

クレアチニンは筋収縮の際にエネルギー源となるクレアチンの代謝産物であり，腎臓を介して尿中に排出される．クレアチニンの 1 日の尿中排出量は筋肉量によりほぼ一定である．随意尿中クレアチニン濃度を尿中成分濃度の補正に利用するため，簡便なクレアチニン測定法が必要とされる．その一例に，酵素電極を用いて電気化学的かつ特異的に尿中クレアチニンを検出するアンペロメトリッククレアチニンバイオセンサーが挙げられる．アンペロメトリッククレアチニンバイオセンサとしては Creatininase (CRN), Creatinase (CN), Sarcosine Oxidase (SOx)の 3 段階の酵素反応を利用するものが多い．これらの酵素反応によりクレアチニンがクレアチンに，クレアチンがサルコシンに，サルコシンがグリシンに変換され，最後の酸化反応電流を観測する．このように複雑な機構であるため，アンペロメトリッククレアチニンバイオセンサの開発には改善すべき点が多くある．SOx は電極と直接電子の授受ができないため，SOx と電極間の電子移動反応を仲介する酸化還元物質(メディエータ)が必要となる． SOx のメディエータとしてはフェロセンカルボン酸が有効であることが知られている[1]．メディエータを介した電子移動を行う酵素の場合には包括固定により酵素を固定化することが多い．包括固定法の一つとしてポリカチオンとポリアニオンの静電的相互作用を利用したポリイオンコンプレックス(PIC)による固定が挙げられる．これまでに当研究室では，他の酵素で poly-L-lysine(PLL)および poly-L-glutamic acid(PGA)を組み合わせた PIC による電極上への固定化が有効であることを確認している．本研究では，尿中クレアチニンを検出するアンペロメトリッククレアチニンバイオセンサのためのバイオ電極の作製を目的とし，PLL と PGA を組み合わせた PIC による 3 種の酵素の固定化を試みた．

２．実験

CRN (*Pseudomonas* sp.由来)，CN (*Pseudomonas* sp.由来)，SOx (*Bacillus sp.*由来)は Sigma Aldrich から購入した．グラッシーカーボン電極上に PLL, PGA と酵素の混合液をキャスト，風乾して酵素を固定した．作製した電極を作用極， Ag/AgCl 電極を参照極， 白金線を対極とし， フェロセンカルボン酸をメディエータに用いて 50 mM リン酸緩衝液(pH 7.0)中でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った．

３．結果および考察

初めに，電極と電子移動を行う SOx のみについて PIC による電極への固定化を試みた．PIC を形成する PLL および PGA の濃度を変化させた電極を複数作製し，適切な PLL と PGA の濃度について検討した．サルコシンとフェロセンカルボン酸を含む溶液中での CV 測定の結果，25 mM の PLL および PGA を用いた場合にサルコシンの酸化反応に由来する触媒電流が明瞭に確認できた．したがって，以後の実験では 25 mM の PLL と PGA を用いて PIC を形成させた．続いて，CRN, CN, SOx の 3 種の酵素の固定化について検討した．電極上へキャストする混合液中の 3 種の酵素の濃度比を決定するため，(CRN : CN : SOx = 1 : 1 : 1), (CRN : CN : SOx = 2 : 3 : 2)または(CRN : CN : SOx = 1 : 2 : 1)に調製した電極を作製し，クレアチニンおよびフェロセンカルボン酸を含む溶液中での CV 測定を行った．(CRN : CN : SOx = 1 : 1 : 1)もしくは(CRN : CN : SOx = 2 : 3 : 2) の場合は触媒電流の立ち上がりは確認出来なかったが，(CRN : CN : SOx = 1 : 2 : 1)の場合にクレアチニン存在下で触媒電流が確認できた(Fig. 1)．これは，3 段階の酵素反応のうち SOx の基質であるサルコシンを多く生成することがクレアチニンの電極上での検出に最も有効であるためだと考えられる．

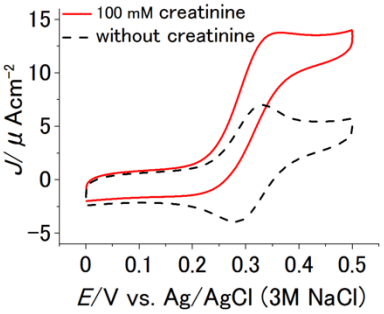


Fig. 1 Cyclic voltammograms of PLL(CRN-CN-SOx)PGA/GCE in 50 mM phosphate buffer (pH 7.0). Scan rate 10 mVs^{-1}.

(1) U. Lad, G. Kale, and R. Bryaskova, *J. Electrochem. Soc.* **161**, B98 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E02

汗中の塩化物イオン濃度モニタリングを目的とした 転写印刷型塩化物イオンセンサの作製と評価

○村松直季[1]，渡辺日香里[1]，Noya Loew[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

Naoki Muramatsu[1], Hikari Watanabe[1], Noya Loew[1] Isao Shitanda[1], and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science[1])

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作製および評価を行った．

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，まず陰イオン選択膜の組成について検討を行った．第四級アンモニウム塩を感応物質としたものとポルフィリン-マンガン錯体を感応物質とした膜組成について検討した．0.001～1 mol dm^{-3} の塩化カリウム溶液を電解液として，イオン選択性電極と参照電極間の電位差測定を行った．センサを電解液に浸して 5 分後の電位を，溶液濃度に対してプロットした．陰イオン選択膜の組成を決定した後，作製した塩化物イオンセンサを転写印刷により布上に印刷し，同様に電位差測定を行った．

３．結果と考察

まず，ポルフィリン-マンガン錯体を感応物質とするイオン選択膜で作製した塩化物イオンセンサの開回路電位測定を行ったところ，各濃度の溶液において電位の値は 5 分後に安定した．一方で，検量線の傾きが－46.9 mV/log[Cl^-]となり，ネルンスト応答である－59.2 mV/log[Cl^-]に比べて低い値となった．第四級アンモニウム塩を感応物質とするイオン選択膜で作製した塩化物イオンセンサでは，各濃度の溶液で電位が安定し，検量線の傾きが－56.4 mV/log[Cl^-]となり，ネルンスト応答に近い値を示した．以上の結果から，イオン選択膜の組成は第四級アンモニウム塩を感応物質としたものに決定した．第四級アンモニウム塩を感応物質とするイオン選択膜で作製した塩化物イオンセンサを布上に転写印刷し，開回路電位測定を行った結果，各濃度において電位の値は安定した．これより，熱転写によってイオン選択膜の組成および構造が変化しないことが確かめられた．図 1 に熱転写後のセンサの塩化物イオン濃度依存性を示す．このセンサは 0.001～1 mol dm^{-3} の濃度範囲で濃度に応じた電位を示し，直線関係が得られた．検量線の傾きは－56.1 mV/log [Cl^-]（90 %信頼区間，n = 3）となった．算出した検出下限は $1\times10^{-4.3}$ mol dm^{-3} であった．一般的な人汗中の塩化物イオン濃度は 10～100 mmol dm^{-3} であるため，センサが人汗中の塩化物イオンの定量に使用できる可能性が示唆された．

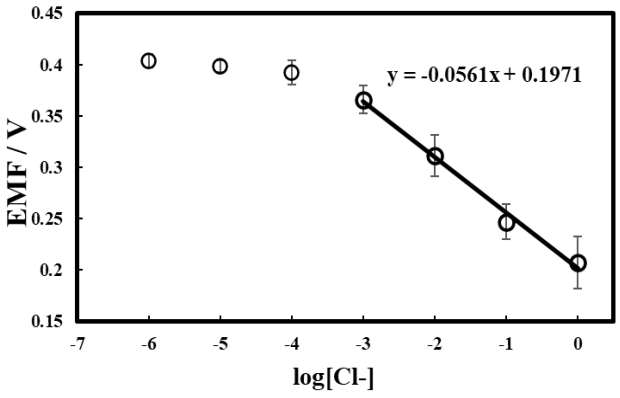


Fig. 1 Response of ion-selective electrode to Cl^-

(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

3E03

Glucose diffusion-controlled SMBG sensor with quinone-based mediator and flavin adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenase

Jannatul Morshed [1], Yuta Nishina[2], and Seiya Tsujimura[1,*]

[1]Division of Material Science, Faculty of Pure and Applied Science, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-5358, Japan
[2]Okayama University, Okayama, Japan
Corresponding author *seiya@ims.tsukuba.ac.jp

---

1. Introduction:
A self-monitoring blood glucose (SMBG) sensor is constructed using the flavin adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenase (FAD-GDH) and a redox mediator as an electron acceptor for electron transfer from the enzyme to the electrode surface. FAD-GDH has been widely used as an enzyme for SMBG sensors due to its high selectivity to glucose, thermal stability, and oxygen insensitivity [1]. Now a day, commercially available SMBG sensors use various redox mediator with FAD-GDH, for example, ferricyanide, osmium complex, nitrosoaniline, and 3-(2',5'-disulfophenylimino)-3H-phenothiazine bissodium salt. The quinone derivatives exhibit a high bimolecular rate constant, but the solubility in water is low. To increases the solubility of quinone derivatives, sulfate group is added; however, the bimolecular rate constant decreases [2]. Therefore, another strategy is required to increase quinone derivatives' solubility in water and increase the bimolecular rate constant. Herein, we have developed the newly design quinone-based organic mediator, namely quinolone-5,8-dione (QD) and isoquinoline-5,8-dione (IQD). These two quinone-based mediator show high solubility in water and high bimolecular rate constant with FAD-GDH, which are attributed to the development of disposable SMBG sensor.

2. Experiment:
The disposable gold test strip was constructed by dropping 0.2 µL of mediator solution (2.5, 5,10, and 50 mmol L^{-1}) to the working electrode. After that, the test strip was dried for 30 minutes at room temperature. Then, 0.2 µL (equivalent to almost 4 U) of FAD-GDH, which was diluted twice with tween 20 (160 µM in water), was dropped to the working electrode and allowed to dry for 30 minutes at room temperature. Finally, the electrode of the strip was covered with a spacer (150 µm height) to form a capillary space. The sensor performance was evaluated by amperometry at +0.3 V and +0.5 V vs. Ag|AgCl for QD and IQD, respectively.

3. Results and discussion:
We investigated the electrochemical characterization of the newly synthesized mediator by cyclic voltammetry. The anodic peak current increased linearly with increasing square root of scan rate, which indicates that the electroactive material is diffused to the electrode surface. The bimolecular rate constant between the mediator (QD/IQD) and enzyme showed that the electron exchange rate between the mediator and enzyme was 2.3-fold higher than the most commonly used mediator ferricyanide. The logarithms of the bimolecular rate constants (k_2/M^{-1} S^{-1}) between QD/IQD and FAD-GDH are 7.5 ± 0.2 and 7.4 ± 0.1, respectively. The new mediators with FAD-GDH were tested for their glucose-sensing ability considering their electron exchange rate and high water solubility. The new mediator was applied to the disposable test strip and the current response is increased linearly up to 55.5 mmol L^{-1}. Also, the dependence of catalytic currents on mediator and glucose concentration was investigated. The result showed that the current is independent of the mediator concentration even when the mediator concentration is much lower than glucose concentration, which indicates that the current response is limited by glucose diffusion. Additionally, the new mediator-based sensor strips only suffered mild interference in the presence of uric acid and ascorbic acid. Further, the sensor response is highly comparable with those of commercially available SMBG sensor strips. The sensors were electrochemically stable over three months when stored at room temperature, suggesting their potential for commercialization for daily blood glucose monitoring.

References
(1) S. Tsujimura et al, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 70, 654 (2006)
(2) N. Tsuruoka et al, *Int. J. Mol. Sci*. 18, 604 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

セッション12（学生講演）

座長:池袋 一典(東京農工大学)

2021年3月24日(水) 09:45 ～ 10:30 S5会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：生物工学研究会

[3E04(学生講演)] PQQ-ALDHを用いた印刷型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]、Loew Noya[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、美川 務[2] （1. 東京理科大学、2. 理化学研究所）

09:45 ～　10:00

[3E05(学生講演)] Co-immobilization of thionine and FAD-GDH at MgO-templated carbon

○ホッサイン エムディモッタハル[1]、辻村 清也[1] （1. 筑波大学）

10:00 ～　10:15

[3E06(学生講演)] 印刷型乳酸センサの駆動安定性向上に向けたキトサン膜と電子線グラフト重合の組み合わせによるメディエータと酵素固定化法の検討

○大曽根 優朗[1]、佐竹 泉紀[1]、織田 夏菜子[1]、吉原 由布子[1]、渡辺 日香里[1]、Noya Loew[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学）

10:15 ～　10:30

©公益社団法人 電気化学会

3E04

PQQ-ALDH を用いた印刷型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]，Loew Noya[1]，四反田 功[1]，板垣 昌幸[1]，美川 務[2]
（東理大[1]，理研[2]）

Preparation and Evaluation of Printable Acetaldehyde Biosensor fabricated by PQQ-ALDH
Taisei Oshimoto,[1] Yuko Yoshihara, [1] Hikari Watanabe, [1] Loew Noya,[1] Isao Shitanda, [1] Tsutomu Mikawa,[2] and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science,[1] RIKEN [2])

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 と 1, 2-ナフトキノンを修飾したアセトアルデヒドバイオセンサを作製し, 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，1, 2-NQ と 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．対極には白金線，参照極には飽和 KCl/Ag/AgCl 電極を用いた．0 ~ 20 mmol dm^{-3} のアセトアルデヒドを含む 1 mmol dm^{-3} リン酸緩衝液（pH 8.0）中にて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

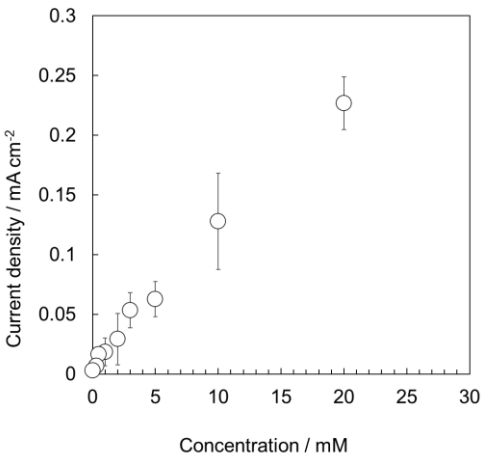


Fig. 1 Calibration curve of acetaldehyde sensor

３．結果および考察

図 1 に酵素修飾電極のクロノアンペログラムにより得られた検量線を示す．測定した 0.3~20 mmol dm^{-3} の範囲で基質濃度依存性が確認され良い線形性を示した． 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検出下限を算出したところ，0.20 mmol dm^{-3} と求められた．また定量下限は 0.60 mmol 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 mmol dm^{-3} 程度であるため [3]，本アルデヒド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．

図 2 に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基質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．近似曲線の y 軸切片と x 軸切片の値からミカエリスメンテン定数 K_m = 7.78 mmol dm^{-3}，最大反応速度 V_{max} =0.196 mA cm^{-2} となった．ミカエリスメンテン式を用いて正確な K_m を算出するには，より測定の範囲を広げる必要がある．このため現在より高い濃度の応答を測定している．

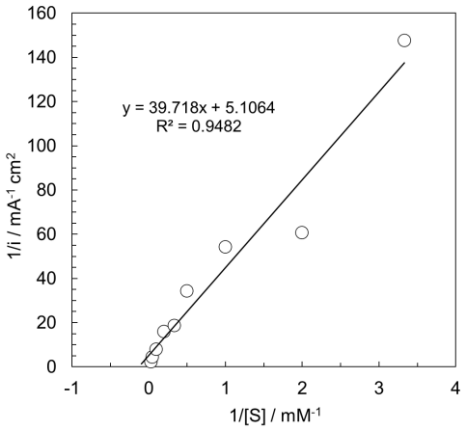


Fig. 2 Lineweaver Burk plot

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

3E05

Co-immobilization of thionine and FAD-GDH as a redox cross-linked network on the MgO-templated porous carbon.

Md Motaher Hossain, Seiya Tsujimura*
University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki, Japan
* seiya@ims.tsukuba.ac.jp

---

1. Introduction:
Co-immobilization of mediator and enzyme on the electrode surface is required to develop wearable biosensors and biofuel cells [1]. A simple immobilization of thionine and flavin adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenase (FAD-GDH) using an epoxy-functional cross-linker was formed. However, the immobilization of enzyme and mediator on flat glassy carbon electrode did not give the efficient current density and not stable for long term application. Recently, porous material magnesium oxide-templated carbon (MgO-C) has widely been used for high specific surface area to increase the stable immobilization of FAD-GDH and mediator, improving the high current output in biosensors [2]. Herein, MgO-C electrode was used for the composite scaffold [3] for the further improvement of the stability and current production efficiency.

2. Experiment:
A mixture of MgO-C (mean pore size 150 nm, 40mg, Toyo Tanso) and 200µL PVDF binder (#9305, Kureha), 400 µL NMP,) was ultrasonicated for 1 min. The ink was dropped on a glassy carbon electrode (surface area 0.071 cm^2) and allowed to dry for 16 hours at 60 ℃; this is denoted as a MgO-C-E. Prior to modification; the MgO-C-E electrode was made hydrophilic by plasma oxidation (30min). The 80µg of the composite containing 45wt% FAD-GDH, 30wt% thionine (TH), and 25wt% poly (ethylene glycol) diglycidyl ether (PEGDGE) was loaded onto the MgO-C-E. Then it was allowed to dry for 30 hours to confirm the cross-linking reaction. Before every experiment, the electrode was washed with a pH 7.0 phosphate buffer solution to remove the unbound molecules. We have optimized MgO-C's pore size, curing time, and loading amount to achieve the maximum performance.

3. Results and discussion:
The electrochemical glucose oxidation was evaluated by the long term (10 hours) amperometric experiment. Results showed that the modified electrode exhibited glucose oxidation as mA cm^{-2} level current density at 0.2 V vs. Ag/AgCl, 200 mM glucose, 25°C. The magnitude of catalytic current on MgO-C E was several-fold higher than that on a glassy carbon electrode. MgO-C has a high specific surface for the immobilization of redox cross-linked composite and allowed an improved mass transfer of glucose through the pore [2,4].

References
(1) P. Pinyou, V. Blay, L. M. Muresan and T. Noguer, Mater. Horiz., 6, 1336-1358 (2019)
(2) S. Tsujimura, K. Murata, and W. Akatsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 14432−14437 (2014)
(3) A. Suzuki, K.Murata, N. Mano, and S. Tsujimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. 89, 24–26 (2016)
(4) S. Tsujimura, S. Takeuchi, *Electrochimica Acta*, 343, 136110 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E06

印刷型乳酸センサの駆動安定性向上に向けたキトサン膜と電子線グラフト重合の組み合わせによるメディエータと酵素固定化法の検討

○大曽根優朗[1]，佐竹泉紀[1]，織田夏菜子[1]，吉原由布子[1]，渡辺日香里[1], Noya Loew[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]
（東京理科大[1]）

Examination of mediator and enzyme immobilization method by combining chitosan film and electron beam graft polymerization to improve drive stability of printable lactate sensor

Yuro Ozone,[1] Mizuki Satake,[1] Kanako Oda,[1] Yuko Yoshihara,[1] Hikari Watanabe,[1] Noya Loew,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1] (Tokyo University of Science[1])

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．これまでに，ポリメタクリル酸グリシジル（Poly-GMA）を表面修飾した MgOC (GMgOC)によって，乳酸オキシダーゼ(LOx)を修飾固定化したウェアラブル乳酸センサが報告されている[1]．本研究では，ウェアラブル乳酸センサの長期駆動安定性のさらなる向上を目指して，メディエータであるチオニンの修飾固定化について検討した．また，酵素活性が体液の pH によって大きく変化するという課題を解決するために，pH 緩衝作用が期待される[2]キトサン膜を組み合わせた新たな乳酸センサの作製と評価を行った．

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 1.5 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. 各電極の安定性はサイクリックボルタンメトリーを 10 サイクル行うことで評価した. 濃度相関性は，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．参照極に飽和 KCl/Ag/AgCl 電極，対極に白金線を用いて，測定電位は 0.1 V vs. Ag/AgCl とした．

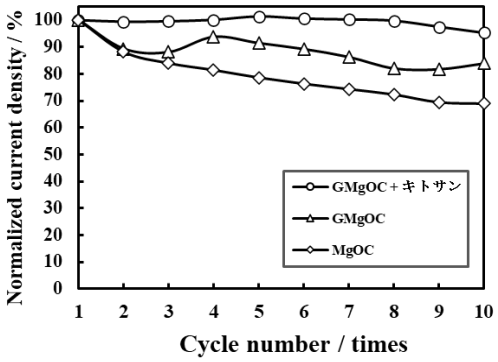


Fig. 1 Change in the normalized current density per cycle number at 0.1 V vs. Ag/AgCl

３．結果および考察

図 1 に, 酵素修飾電極のサイクリックボルタモグラムのサイクル数に対する 0.1 V での電流値の変化率を示す．Poly-GMA を修飾していない MgOC を用いた場合には，10 サイクル目の電流値の維持率は 69%であった．一方で，GMgOC を用いた場合には 84%，GMgOC とキトサンを用いた場合では 95%と高い電流値を維持した．これは，酵素 LOx 及び Thionine のアミノ基が GMgOC のエポキシ基と化学結合し電極表面に固定化されたことや，キトサン膜によって LOx の溶出が抑制されたためであると考えられる．図 2 に，キトサン膜付酵素修飾電極の，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. キトサン膜を修飾することで，緩衝作用によって酸性条件になっても電流密度の減少が抑制されていることがわかった．

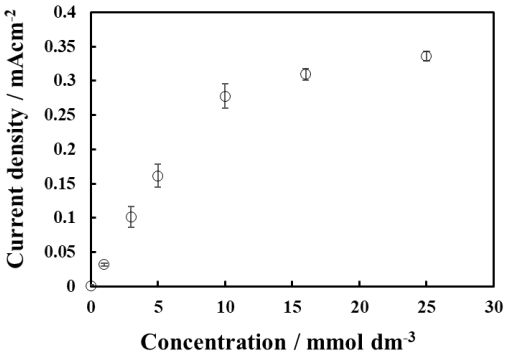


Fig. 2 Relation between current density and lactate concentration

(1) I. Shitanda et al, *Electrochimica Acta*. **368**, 137620 (2021).
(2) D. V. Andreeva et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 23843 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5.生命科学と電気化学

セッション13（特別講演）

座長:舟橋 久景(広島大学)

2021年3月24日(水) 10:45 〜 12:15 S5会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：生物工学研究会

[3E07(特別講演)] 冒頭の挨拶

○松永 是[1]（1. 東京農工大学）

10:45 〜 11:00

[3E08(特別講演)] 軽部征夫先生のご研究の紹介

○民谷 栄一[1]（1. 産総研, 阪大産研）

11:00 〜 11:30

[3E09(特別講演)] 軽部征夫先生の東京工科大学におけるご活躍の紹介

○横山 憲二[1]（1. 東京工科大学）

11:30 〜 11:45

[3E10(特別講演)] バイオセンサ研究のパイオニア、故軽部征夫先生の国際的学術活動におけるリーダシップ

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

11:45 〜 12:00

[3E11(特別講演)] 閉会の挨拶

○舟橋 久景[1,2]（1. 生物工学研究会、2. 広島大学）

12:00 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

3E07

冒頭の挨拶

○松永是（東京農工大，海洋研究開発機構）

Opening Remarks

Tadashi Matsunaga (Tokyo Univ. of Agri. & Tech., JAMSTEC)

シンポジウムの趣旨・概要について述べる。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

(3E08)

軽部征夫先生のご研究の紹介

○民谷栄一（産総研、阪大産研）

Introduction of Prof. Isao Karube's research achievements

Eiichi TAMIYA (AIST, Osaka Univ.)

故軽部征夫先生の追悼企画において、軽部先生のご研究をご紹介させていただきます。特に、バイオセンサー研究分野を開拓され、バイオテクノロジーと電気化学との融合、応用展開に関して世界的に先導してこられた軽部先生のご業績の一端を紹介させていただきます。

私は、1980 年に大学院学生として、鈴木教授、軽部助教授の研究室に所属しました。大学院独立研究科として日本で初めて創設された総合理工学研究科に所属する一方、昭和 14 年の戦前に設立された資源化学研究所の生物資源部門としての研究室でした。私が軽部先生と出会った時には、すでにバイオセンサー研究のパイオニアとして、特に微生物センサー研究開発においては BOD センサーとしての実用化もされ、科学技術の産学連携や社会貢献の成功者として社会的にも高く評価されていました。今では、当たり前の企業との共同研究も数多く行われていました。その後、産学連携やオープンイノベーションの旗振り役として活躍される素地が培われたものと考えられました。私自身も現在産総研の先端フォトニクスバイオセンシング オープンイノベーションラボの長をしており、軽部先生のマインドを少しは受け継いだのでは感じている次第です。

バイオセンサーに関する研究業績に関しては、私が軽部研究室の助手(1985 年)になり、その後東大の先端研に軽部研究室ごと異動し（1988 年）、1993 年まで助教授として在籍した期間について少し紹介します。酵素センサーから始まるバイオセンサー研究は、微生物センサー（軽部先生）や免疫センサー（相沢先生）として世界をリードしました。それらを第一世代のバイオセンサーとすれば、第二世代は半導体や電子デバイスの先端テクノロジー駆使したバイオセンサー研究かと思います。軽部先生はそうした研究を積極的に進めました。バイオテクノロジーの研究室にいきなり半導体のクリーンルームを設置して ISFET, 微小集積型デバイスなどの設計作成から始め、それらを信号変換デバイスとしたバイオセンサーを数多く開発しました。これらの研究は、大手企業との共同研究として始まることも多く、派遣された研究員から大学教授となられた方も多いです（鈴木教授（現筑波大）三林教授（現東京医科歯科大）村松教授（現東京工科大）ら）。このように産学連携を通じた人材育成にもかなり貢献されたものと存じます。また、デバイス開発だけでなくバイオセンサーに用いる分子認識素子の開発にも取り組まれました。例えば、分子インプリントポリマー（竹内教授・現神戸大）遺伝子改変酵素（早出教授・現ノースカロライナ大）アプタマー分子（池袋教授・現農工大）などの分子素子研究は現在にも継続され、さらなる発展をしています。このように軽部先生は、バイオセンサー開発を多角的に進めた先導者でもありました。

軽部先生のご関心は、バイオセンサー に限ったわけではありませんでした。東大の先端研では、客員教授に海洋生物の生理活性物質分野の第一人者ハワイ大学マノア校の P. J. Scheuer 教授をはじめとした著名な海洋科学研究者を招聘されて、海洋バイオテクノロジー（東洋水産）寄付研究部門を立ち上げられ、そこには竹内教授（現神戸大）がアメリカから戻られて指導をしていました。（財）地球環境産業技術推進機構の助成のもと、地球温暖化対策として、民間企業と共同で微細藻類の光合成を利用した二酸化炭素の固定化について精力的に研究を推進されるなど、軽部先生は、地球環境保全へも大きな関心を寄せられていました。

最後になりますが、軽部先生が研究室のセミナーなどでいつも言われていたことを思い出します。それは、“人の真似をするような研究はするな”とうことでした。オリジナルな研究、新しいアイデアの創出の重要性をいつも説いていたように思います。私も学生に対して同様なことを話しており、その原点を軽部先生から学んだように思っています。軽部先生のご冥福を心よりお祈り申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E09

軽部征夫先生の東京工科大学におけるご活躍の紹介

○横山憲二[1]（東京工科大学応用生物学部[1]）

Great Success of Professor Isao Karube at Tokyo University of Technology

Kenji Yokoyama,[1] (Tokyo University of Technology[1])

軽部征夫先生が逝去されてから、もうすぐ一年が経過しようとしています（２月２日現在）。昨年２月８日、本学では一般入試 A 日程が行われることになっていました。小職も学部長として、入試本部に詰めておりました。まだ入試が始まる前でしたが、事務局長から別室に呼ばれ、軽部先生の逝去を知らされました。前年秋から入院されていたので、心配はしておりましたが、まさかお亡くなりになるとは思っておらず、すぐには信じられない気持ちだったかと記憶しています。

軽部先生の逝去後、当初は５月あたりに先生のお別れ会を開催しようと考えておりましたが、新型コロナウイルスのため、出席者を限定してのお別れ会が開催できたのは、昨年１１月末のことでした。会場に足を運んでいただいた方々、オンライン参加いただいた方々に、この場をお借りして厚くお礼申し上げます。

さて、本講演では、多大な研究業績および教育業績を残された軽部征夫先生の東京工科大学でのご活躍を紹介させていただきます。あわせて、独立行政法人産業技術総合研究所の研究センター長をされておりましたので、こちらについても紹介します。以下、軽部先生の東京工科大学および産総研でのご略歴となります。

2002 年 4 月　東京工科大学　片柳研究所教授
　　独立行政法人産業技術総合研究所　先端バイオエレクトロニクス研究ラボ長（兼任）
2003 年 4 月　東京工科大学　バイオニクス学部長
2003 年 8 月　独立行政法人産業技術総合研究所　バイオニクス研究センター長（兼任）
2005 年 4 月　東京工科大学　副学長
2008 年 6 月　東京工科大学　学長

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E10

バイオセンサ研究のパイオニア、故軽部征夫先生の国際的学術活動におけるリーダシップ

○早出広司[1,2]（1. ノースカロライナ大学チャペルヒル校、2. ノースカロライナ州立大学）

Global Academic Leadership of the late Professor Isao Karube, the Pioneer in the Biosensor Research

Koji Sode[1,2] (Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill[1] and North Carolina State University[2], NC, USA)

故軽部征夫先生は世界のバイオセンサ研究のパイオニアとして、様々な国際的な学術活動においてリーダシップをとられてきました。その中でも Elsevier 社の学術誌、“Biosensors and Bioelectronics”の創設時から同雑誌を企画され、運営されたことが、今日のこの雑誌が Impact Factor；10.257 を誇る分析化学、電気化学におけるトップジャーナルに君臨する道筋を構築されました。同誌は 1985 年に“Biosensors”として創刊されましたが、軽部先生は当時より、この雑誌の編集に深くかかわられていらっしゃいました。同誌は 1990 年より、現在の雑誌名に変更され、今日に至っています。その間、軽部先生は“Biosensors and Bioelectronics” 誌の Editor として、この雑誌の論文の質を高めるべく、ご自身の投稿は無論のこと、機会あるごとに本誌の学術誌としての価値を高めるべく、ご尽力されてきました。

1990 年からは“World Congress of Biosensors”が二年に一回開催されるようになりました。軽部先生は第一回より、そのオーガナイザーとして同国際会議の企画・運営の中心的な役割を担っていらっしゃいました。その結果、この学会は毎回 1500 件をこえる要旨が投稿される世界一のバイオセンサ研究の国際会議に成長しました。特に、軽部先生が日本で同会を主宰されました“Biosensors 2002 Kyoto”は“the biggest event in the biosensor calendar, the most successful Congress yet in the long running series.”と称されるほどの盛会でありました。

1987 年にはバイオセンサ研究の教科書である“Biosensors: Fundamentals and Applications”(Oxford University Press) をご執筆されました。

本講演では故軽部征夫先生の国際的学術活動についてご紹介させていただくとともに、軽部先生の追悼号として予定している Biosensors and Bioelectronics の特集号の企画についてもご紹介させていただきます。
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566320302049
https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00216-020-02946-5
https://www.journals.elsevier.com/biosensors-and-bioelectronics/call-for-papers/call-for-papers-special-issue-on-wearable-biosensors-and-bio

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E11

「特別企画　追悼　輕部征夫　先生」
閉会の挨拶

〇舟橋 久景（生物工学研究会　主査，広島大）

Closing Remarks.

Hisakage Funabashi (ECSJ Biotechnology Research Group, Leader)

生物電気化学､バイオセンサ等の研究のパイオニア　輕部 征夫 先生が 2020 年 2 月 8 日にご逝去されました。謹んでご冥福をお祈り申し上げます。

輕部先生は、生物工学研究会が目指す開拓領域の偉大な先駆者あり、その訃報は当研究会のメンバーにも大変な衝撃を与えました。そして訃報に際した若手研究者の中から、今大会のシンポジウム「生命科学と電気化学」の中でぜひ追悼企画を行ってはどうかという声が上がり、本企画の実施に至りました。
輕部先生に所縁の深い先生方にご登壇いただき、ご功績を学ぶとともに、故人を追悼したいと思います。

「特別企画　追悼　輕部征夫　先生」プログラム

「冒頭の挨拶」
海洋研究開発機構　理事長
松永 是 先生

「輕部征夫先生のご研究の紹介」
産業技術総合研究所　先端フォトニクス・バイオセンシングオープンイノベーションラボラトリ　ラボ長
民谷 栄一 先生

「輕部征夫先生の東京工科大学におけるご活躍の紹介」
東京工科大学
横山 憲二 先生

「バイオセンサ研究のパイオニア、故輕部征夫先生の国際的学術活動におけるリーダシップ」
ノースカロライナ大学チャペルヒル校
早出 広司 先生

司会進行、閉会の挨拶
生物工学研究会　主査
広島大学　舟橋 久景

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

【溶融塩化学・技術の新展開】

セッション1（一般講演）

座長:片山 靖(慶應義塾大学)

2021年3月23日(火) 10:45 〜 11:15 S6会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶融塩委員会

[2F01(一般講演)] $AlCl_3$-NaCl-KCl溶融塩におけるアルミニウム合金鋳物材のアノード溶解挙動

大宅 翔貴[1]、大谷 真里[1]、松島 永佳[1]、○上田 幹人[1]、布村 順司[2]、大谷 良行[2]、兒島 洋一[2]

（1. 北海道大学、2. 株式会社UACJ）

10:45 〜 11:00

[2F02(一般講演)] 安全性の高い室温作動小型フッ素ガス発生装置の開発

○松本 一彦[1]、島 圭太[1]、井上 貴弘[1]、杉本 拓哉[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学）

11:00 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

2F01

$AlCl_3$-NaCl-KCl 溶融塩におけるアルミニウム合金鋳物材のアノード溶解挙動

大宅翔貴[1]，大谷真理[1]，松島永佳[1]，○上田幹人[1]，布村順司[2]，大谷良行[2]，兒島洋一[2]
（北海道大学[1]，株式会社 UACJ[2]）

Behavior of anodic dissolution of Al casting alloys in $AlCl_3$-NaCl-KCl molten salt
Shoki Ohya[1], Mari Otani[1], Hisayoshi Matsushima[1], Mikito Ueda[1], Junji Nunomura[2], Yoshiyuki Ohya[2], and Yoichi Kojima[2] (Hokkaido Univ.[1], UACJ[2])

１．目的

使用済みアルミニウム合金のリサイクルでは、グレードの低下を伴うカスケードリサイクルが主流である。この方法で再生されたアルミニウムは鋳物やダイカストの原料になる。しかし、リサイクルを繰り返すと合金元素が蓄積されて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世の中に排出されることになる。電解精製法は粗金属を高純度化する手法であるが、リサイクルの手段としてこの方法を用いることで、低いグレードのアルミニウム合金から純度の高いアルミニウムを生産できる可能性がある。アルミニウムのリサイクルにおいて除去しにくい元素の一つがケイ素である。そこで本研究では、ケイ素を多く含有するアルミニウム合金鋳物を原料として電解精製によりケイ素の除去を試みる。その際の電解液には $AlCl_3$-NaCl-KCl 溶融塩を用いる事とした。電解精製実験では印加電流密度を変化させ、電析するアルミニウムの純度と原料側のアノード表面の組成変化を調べ、ケイ素のアノード溶解挙動についても検討する。

２．実験

溶融塩電解液は $AlCl_3$、NaCl、KCl を 61 : 26 : 13（モル比）の割合で混合し、150 ℃で溶融させたものである。電解槽内に配置される電極はテフロン製のホルダーに板状の金属を挿入し、片面のみを電極として用いた。アノードに 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。電解精製の電流密度は 10、20、40 $mAcm^{-2}$の定電流で行い、すべての条件で 1440 C の電気量を印加した。実験後の電極は水洗し、付着する溶融塩電解液を除去し乾燥させた。カソードで電析したアルミニウムの純度およびアノードの表面の元素濃度は蛍光 X 線装置によって定量分析した。

３．結果および考察

ADC12 合金をアノードとして電解精製実験後の電析物の蛍光 X 線分析結果を Table 1 に示す。電解前のアノード中のアルミニウム濃度が 82.8 wt%であったのに対し、カソードで電解精製された電析物中のアルミニウム濃度は約 96 wt%以上であった。主な合金元素であるケイ素は電解精製前のアノードで 10.6 wt%含まれているのに対し、カソードではどの電流密度においても約 1 wt%に低下していた。実験後のアノード表面の観察からは、電解前には明るい灰色の金属光沢があった表面は、どの電流密度においても黒っぽい表面に変化していた。この黒色部分の蛍光 X 線分析の結果から、10, 20 および 40 $mAcm^{-2}$ の電流密度において、それぞれ 42.1, 56.2 および 79.0 wt%のケイ素濃度であった。アノード側でケイ素の濃度増加が認められたため、アノードにおける溶解反応では、ケイ素の溶解が抑制されていると考えられる。また、アノード表面におけるアルミニウム濃度は、どの電流密度においても 40 wt%以下となり、アルミニウムが優先的に溶解していることがわかった。

Table 1　Al concentration of ADC12 alloy and electrodeposits after electrorefining.

ADC12 (wt %)	After electrorefining (wt %)	
82.8	10 $mAcm^{-2}$	96.7
	20 $mAcm^{-2}$	97.9
	40 $mAcm^{-2}$	96.3

アルミニウム合金鋳物の中で除去する元素として注目したケイ素が、この電解精製によって 10 分の 1 程度に低減されることがわかった。今後は各種ケイ素濃度のアルミニウム合金におけるアノードでの溶解挙動を明らかにしていきたい。

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

2F02

安全性の高い室温作動小型フッ素ガス発生装置の開発

○松本 一彦、島 圭太、井上 貴弘、杉本 拓哉、萩原 理加（京都大学）

Safe and Small Fluorine Gas Generator Operating at Room Temperature

Kazuhiko Matsumoto, Keita Shima, Takahiro Inoue, Takuya Sugimoto, and Rika Hagiwara (Kyoto Univ.)

１．目的

近年、農薬、薬学、半導体産業などでフッ素ガスを用いた研究が注目されており、工業的および研究室レベルでの需要も高まっている(Fig. 1(a))。現在のフッ素ガスの製造は、原理的には Moissan による単離と同様に HF の電気分解であるが[1]、電解浴には約 90 °C の KF-2HF 溶融塩(融点: 71.7 °C)が利用されている[2,3]。この方法では、温度調節装置やアノードとカソードからそれぞれ発生するフッ素ガスと水素ガスの圧力調整等が必要であり、装置の大型化が避けられないため、研究室あるいは小規模な工業レベルでのフッ素電解製造は難しい。本発表では、安全で小規模なフッ素ガス製造を目的として当研究室で取り組んできた、CsF-2.45HF 室温溶融塩[4]中における金属フッ化物の電解によるフッ素ガス発生についてまとめる(Fig. 1(b,c))[5]。

２．実験

電解は PFA 及びステンレス鋼などで作製した三電極式電解セルを用いて行った。電解浴には、CsF-2.45HF 溶融塩に CuF_2 を飽和溶解量以上加えた懸濁液を約 70 cm^3 使用した。カソードには Cu メッシュ、アノードには Ni 線またはガラス状炭素棒、参照極には Cu 線を用いた。電解で発生するガス量は PCTFE オイルを用いたガスビュレットで測定し、フッ素ガス純度は、セントラル硝子法[6]に従い紫外可視分光法で測定した。

３．結果および考察

溶解度と熱力学的考察から電解に用いる金属フッ化物は CuF_2 が最適であると考え、CuF_2 を飽和した溶融塩を用いて電解を行ったところ、カソード反応では高い電流密度で金属銅が析出することが分かった。また、中温浴では使用できない Ni 電極を CsF-2.45HF 室温溶融塩中では利用でき、適切な予備電解を行うことで、アノードで発生するフッ素ガスの純度は 99 %に到達した。不純物として観察されたものは OF_2 及びフルオロカーボンである。さらに、水素ガスが発生しないため、一室電解も可能であることを確認した。

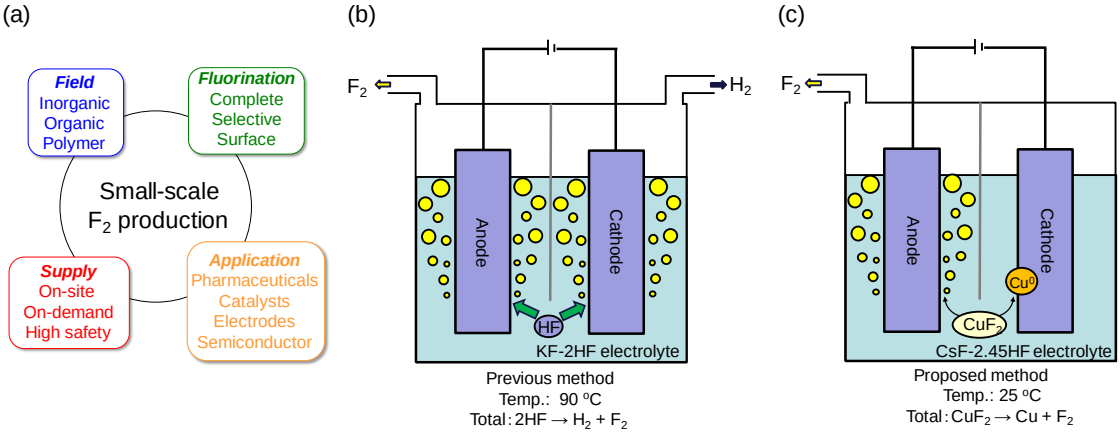


Fig. 1 (a) Illustration showing the significance of small-scale F_2 gas production. Schematic drawings of the (b) previous and (c) proposed F_2 gas generation methods[5]. (Reproduced with permission of Wiley VCH)

(1) A. Tressaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 6792 (2006).
(2) H. Groult, *J. Fluorine Chem.* **119**, 173 (2003).
(3) G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1431 (1934).
(4) R. V. Winsor, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1500 (1948).
(5) K. Matsumoto, K. Shima, T. Sugimoto, T. Inoue, R. Hagiwara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (DOI: 10.1002/anie.202016463).
(6) I. Mori, M. Kaichi, *Japanese Pat. JPB2008-4211983*, 2008.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション2（学生講演）

座長:上田 幹人(北海道大学)

2021年3月23日(火) 11:15 〜 12:00 S6会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶融塩委員会

[2F03(学生講演)] 溶融 $CaCl_2$中における電気化学的 Dy/Nd分離に対する添加フッ素イオン濃度の影響

○華 航[1]、安田 幸司[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

11:15 〜 11:30

[2F04(学生講演)] 溶融 KF– KCl– K_2SiF_6中における液体 Zn電極上での結晶性 Si電析

○茂木 渉[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

11:30 〜 11:45

[2F05(学生講演)] 溶融 CsF– CsCl– WO_3中におけるβ-W電析

○孟 憲鐸[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2F03

溶融 $CaCl_2$ 中における電気化学的 Dy/Nd 分離に対する添加フッ素イオン濃度の影響

○華航，安田幸司，野平俊之（京都大学）

Effect of Added Fluoride Ion Concentration on Electrochemical Dy/Nd Separation in Molten $CaCl_2$

Hang Hua, Kouji Yasuda, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

１．目的

Nd や Dy は高性能磁石に含まれるレアアース(RE)元素であり、ハイブリッド自動車や電気自動車のモーター等に用いられることから、今後も需要拡大が予想されている。そのため、安定供給確保が重要課題となっており、磁石スクラップから RE 成分を効率的に分離回収する技術が社会的に求められている。そこで、我々の研究グループは、新規な分離プロセスとして、溶融塩中の蒸発分離 [1] と RE–Ni 合金の選択形成 [2] を用いた RE 元素の相互分離プロセスを提案した。これまでに、塩化物系とフッ化物系がそれぞれ検討されている。本研究では、塩化物系へのフッ化物イオンの添加が、Dy/Nd の分離比や合金形成に与える影響を検討した。

２．実験

実験は 1123 K の Ar 雰囲気下で、溶融 $CaCl_2$ に $NdCl_3$ と $DyCl_3$ を 1.0 mol%ずつ添加した浴中で行った。フッ化物イオン源として、CaF_2 を 0–6 mol%添加した。作用極に Mo フラッグと Ni 板、対極にカーボン棒、擬似参照極に Pt 線を用いた。参照極の電位は Ca^{2+}/Ca 電位により較正した。RE–Ni 合金は定電位電解により作製し、得られたサンプルを SEM/EDX で分析した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、各 CaF_2 添加量の溶融 $CaCl_2$–$NdCl_3$–$DyCl_3$–CaF_2 中において 0.40 V (vs. Ca^{2+}/Ca)で 30 min の定電位電解により作製したサンプルの断面 SEM 写真を示す。先行研究 [3] により、アルカリ金属ハロゲン化物溶融塩中の RE 濃度が 25 mol%以下の場合、REX_n^{3-n} (X = F, Cl)が六配位であることが確認されている。また、CaF_2 を 6 mol%添加した時、浴中の Nd(III)と Dy(III)の配位子は全て F^-となり得る。断面 SEM 像から、CaF_2 を 2 mol%添加した浴で得られたサンプルは CaF_2 無添加の浴で作られたサンプルと同程度の膜厚であり、合金形成速度は 160–180 μm h^{-1} であった。一方、CaF_2 の更なる添加によって、RE–Ni 合金層の厚みが低下する傾向が見られた。CaF_2 の添加によって、浴中の REX_6^{3-}イオンの F^-配位数が増加、各 RE–Ni 合金の形成電位が卑な方向にシフトした結果、電解中における合金形成の過電圧が小さくなり、合金形成速度も低下したと考えられる。また、EDX 分析により、いずれのサンプルの合金相も RE(Nd+Dy)濃度がおよそ 30 mol%であり、形成した合金相が $RENi_2$ であると示唆された。さらに、CaF_2 濃度の上昇によって、Dy/Nd 分離比が増大する傾向があった。その理由は、$NdCl_6^{3-}$錯イオンからの $NdNi_2$ 合金形成の電位は 0.48 V であるが、F^-イオン配位子数が増えることで 0.40 V に近づき、過電圧が小さくなったために、$NdNi_2$ の形成が極めて抑えられたためと考えられる。以上のように、浴中のフッ化物イオンが Dy/Nd 電解分離に対して影響を与えると明らかにした。

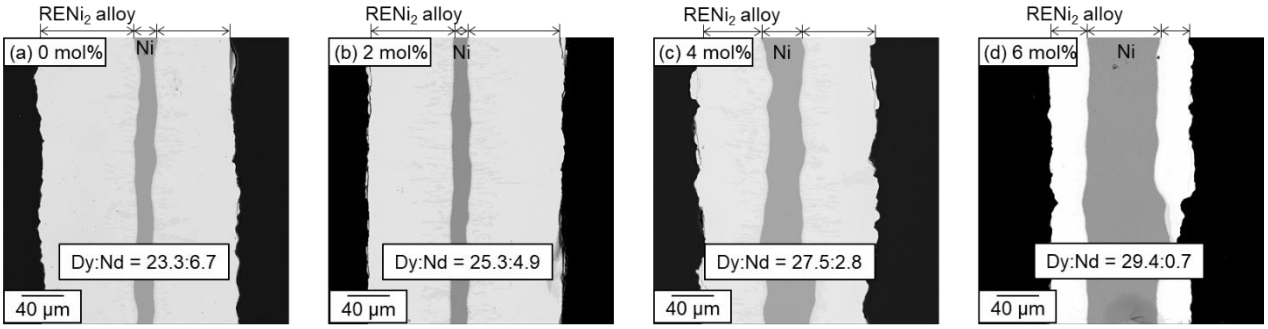


Fig. 1 Cross-sectional SEM images with the results of EDX analysis of the samples obtained by potentiostatic electrolysis using Ni electrodes at 0.40 V for 30 min in molten $CaCl_2$–$NdCl_3$ (1.0 mol%)–$DyCl_3$ (1.0 mol%)–CaF_2 (0–6 mol%) systems at 1123 K. Added amount of CaF_2: (a) 0 mol%, (b) 2 mol%, (c) 4 mol%, and (d) 6 mol%.

謝辞　本研究は JSPS 特別研究員奨励費 19J20301 の助成を受けたものである。

参考文献

(1) Y. Sawada, *et al., The 84th ECSJ Spring Meeting, Abstr.*, 1B32 (2017).
(2) T. Awazu, *et al., Element Recovery Method and Element Recovery Apparatus*, US 10309022 B2 (2019).
(3) V. Dracopoulos, *et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* **94**, 2601 (1998).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F04

溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 中における液体 Zn 電極上での結晶性 Si 電析

○茂木渉，法川勇太郎，野平俊之（京都大学）

Electrodeposition of crystalline Si on liquid Zn electrode in molten KF–KCl–K_2SiF_6

Wataru Moteki, Yutaro Norikawa, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

１．目的

現在、高効率かつ高耐久性である結晶 Si 系太陽電池は、全太陽電池生産量の 97 %を占めている。そのような中、結晶 Si 系太陽電池の安価な製造法の一つとして基板上へ Si を直接成膜する電析法が注目されている[1]。一般的に、結晶性 Si は高温溶融塩中でのみ電析され、有機溶媒中および室温イオン液体中ではアモルファス Si が電析される。我々は、923–1027 K の溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 中において Ag 電極上へ緻密かつ平滑な結晶性 Si の電析を報告しているが、923 K では結晶性が低かった[2]。一方で、有機溶媒中および室温イオン液体中でも、液体 Ga 電極を用いて電析をすると、液体 Ga–Si 合金を経由することで結晶性の Si が得られている[3,4]。そこで、本研究では、電析 Si の結晶性や結晶粒サイズの向上を目指し、923 K の溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 中において、液体金属電極を用いた Si 電析を行った。液体電極として Zn を選定し、液体 Zn 電極上での Si(IV)イオンの電気化学的挙動を検討した後、Si 電析を行った。

２．実験方法

実験はグローブボックス中において、923 K の共晶 KF–KCl (KF:KCl = 45:55 mol%、融点 878 K)へ K_2SiF_6 (0.5–2.0 mol%)を添加した浴中で行った。作用極には、BN るつぼ中に保持した液体 Zn を用い、BN 管により溶融塩と絶縁した W リード線により導通をとった(Fig. 1)。対極にはグラッシーカーボン棒電極、参照極には Si 棒電極を用いた。Si 電析は定電位電解により行い、電解後の電極は外観観察や SEM/EDX 分析を行った。

３．結果および考察

Fig. 2 に、液体 Zn 電極上でのサイクリックボルタモグラムを示す。浸漬電位である 1.2 V から電位を卑に走査すると、すぐに還元電流が立ち上がり、1.0 V 付近でピークとなった。また、さらに走査すると、0.8 V 付近から再度還元電流が立ち上がった。923 K の溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 中では Si の電析に伴う電流は 0.7–0.8 V から流れることが報告されている[5]。このことから、1 つ目は Si–Zn 合金形成、2 つ目は Si 電析に伴う還元電流であると考えられる。続いて 0.75 V で 10 h および 20 h の定電位電解を行った。電解後の Zn 側面(BN るつぼとの界面)の外観写真を Fig. 3 に示す。表面に黒色の析出物が見られ、EDX 分析から Si であることが確認された。また、析出物は 10 h ではほとんど見られなかったが、20 h では析出量が多くなった。これは、10 h では電析した Si が Zn への溶解度を超えておらず、20 h では溶解度を大幅に超えたためだと考えられる。以上より、電析した Si が液体 Zn に溶解して液体 Si–Zn 合金が形成し、その後さらに電解を続けると固体 Si が析出すると考えられる。当日は、反応メカニズムの考察についても報告する予定である。

参考文献

(1) E. Juzeliunas and D. J. Fray, *Chem. Rev.*, **120**, 3, 1690 (2020).
(2) K. Yasuda, K. Saeki, T. Kato, R. Hagiwara and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, D825 (2018).
(3) J. Gu, E. Fahrenkrug and S. Maldonado, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1684 (2013).
(4) J. Zhang, S. Chen, H. Zhang, S. Zhang, X. Yao and Z. Shi, *RSC Adv.*, **6**, 12061 (2016).
(5) K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, and T. Homma, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, D444 (2015).

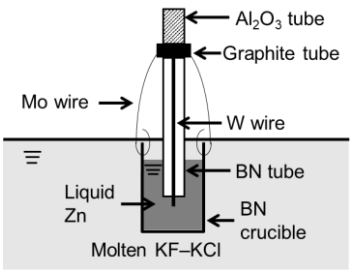


Fig. 1 Schematic drawing of the Zn working electrode.

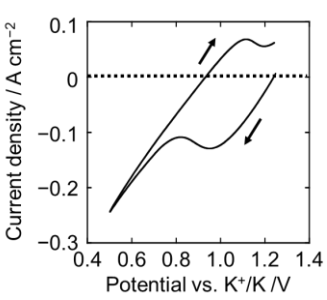


Fig.2 A cyclic voltammogram on the liquid Zn electrode in molten KF–KCl–K_2SiF_6(2.0 mol%) at 923 K. Scan rate: 0.5 V s^{-1}.

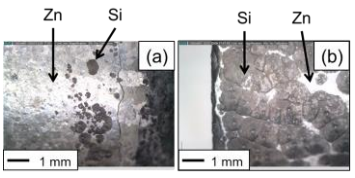


Fig. 3 Photographs of the Zn electrodes after potentiostatic electrolysis at 0.75 V for (a)10 h and (b)20 h.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F05

溶融 CsF–CsCl–WO_3 中における β-W 電析

○孟憲鐸，法川勇太郎，野平俊之（京都大学）

Electrodeposition of Beta Tungsten Films in Molten CsF–CsCl–WO_3

Xianduo Meng, Yutaro Norikawa, Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

1．目的

タングステンは、高耐熱性、高強度、低熱膨張率などの優れた特性を有する金属である。しかし、加工性の悪さから、現状では利用範囲が制限されている。ここで、加工性の良い材料上へのタングステンめっきが可能となれば、より広範な利用が期待できる。また、準安定相の β-W は、巨大スピンホール効果および遷移金属中で最も大きいスピンホール角度を持つことで注目されており、スピントロニクスへの応用が期待されている [1]。我々はすでに、773–923 K の溶融 CsF–CsCl–WO_3 中において、電析 W 膜の平滑性および結晶構造に与える浴温の影響を検討した [2]。今回は、773 K の溶融 CsF–CsCl–WO_3 中において、電流密度を変化させて電析を行い、電流密度が電析 β-W の結晶配向性に与える影響について検討した。また、電気量密度を増加させることによって、電析 β-W 膜の厚膜化を試みた。

2．実験

実験は、共晶 CsF–CsCl (50:50 mol%、融点 713 K)中へ、WO_3 を 1.0 mol%添加した浴中で行った。作用極には Cu 板、対極にはグラッシーカーボン棒を用いた。擬似参照極として Pt 線を用い、電位は Cs^+/Cs 電位で較正した。電析試料の作製は、浴温を 773 K で固定し、電流密度を 4–12.5 mA cm^{-2}、電気量密度を 14.4–210 C cm^{-2} の範囲で変化させて定電流電解により行った。得られた電析物は、水洗により付着した塩を除去した後、SEM, XRD により分析した。

3．結果および考察

まず、電気量密度を 90 C cm^{-2} で固定し、電流密度 4–12.5 mA cm^{-2} の範囲で変化させて試料を作製した。得られた電析膜は、XRD により、すべて β-W であることが確認された。得られた XRD パターンから、Willson ら [3] が提唱した各面の配向指標 α_{hkl} を計算した。Fig. 1 に、一例として{111}面の配向指標を示す。得られた電析 β-W 膜はカソード電流密度が小さくなると、{111}面優先配向が強くなることが確認された。次に、電流密度 4 mA cm^{-2} で、電気量密度が 90 および 210 C cm^{-2} となるように試料を作製した。膜が全面に均一分布すると仮定して、重量増加から膜厚を計算すると、210 C cm^{-2} の試料では 30 μm 程度であった。電析した β-W 膜の外観写真および SEM 像を Fig. 2 に示す。いずれの試料も金属光沢を持ち、鏡面状であった。表面 SEM 像からも、電気量密度が増加しても、得られた電析 β-W 膜の表面状態は大きく変わらないことが確認された。表面粗さ S_a は、90 および 210 C cm^{-2} の試料について、それぞれ 0.11 および 0.12 μm と非常に平滑性が高かった。

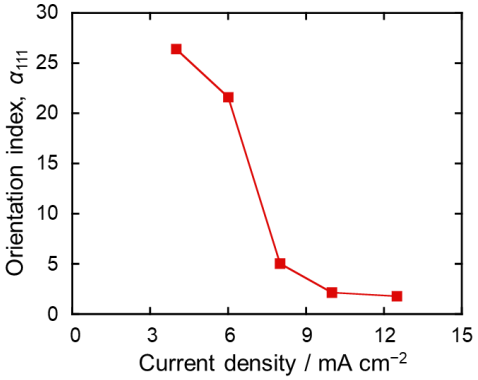


Fig. 1 Orientation index of {111} β-W plane of the samples obtained by galvanostatic electrolysis of Cu plate electrodes at various current densities in molten CsF–CsCl–WO_3 (1.0 mol%) at 773 K. Charge density: 90 C cm^{-2}.

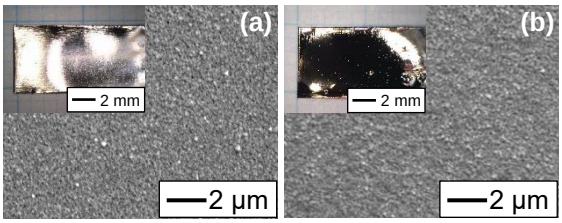


Fig. 2 Optical images and surface SEM images of the samples obtained by galvanostatic electrolysis of Cu plate electrodes at (a) 90 C cm^{-2} and (b) 210 C cm^{-2} in molten CsF–CsCl–WO_3 (1.0 mol%) at 773 K. Current density: 4 mA cm^{-2}.

参考文献

(1) Q. Hao and G. Xiao, *Phys. Rev. Appl.*, **3**, 034009 (2015).
(2) 孟憲鐸, 法川勇太郎, 安田幸司, 野平俊之, 第 52 回溶融塩化学討論会講演要旨集, 2B04 (2020).
(3) K. S. Willson and J. A. Rogers, *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, **51**, 92 (1986).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

【溶融塩化学・技術の新展開】

セッション3（一般講演）

座長:宇井 幸一(岩手大学)

2021年3月24日(水) 09:00 ～ 09:45 S6会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶融塩委員会

[3F01(一般講演)] 放射光による450℃溶融 LiCl-KCl中における Ni-Dy合金形成過程の in situ測定

○片所 優宇美[1]、大石 哲雄[1] （1. 産業技術総合研究所）

09:00 ～ 09:15

[3F02(一般講演)] 合金隔膜を用いた希土類分離セルの大型化

○大石 哲雄[1]、矢口 未季[1]、片所 優宇美[1] （1. 産業技術総合研究所）

09:15 ～ 09:30

[3F03(一般講演)] 水晶振動子マイクロバランス法を用いたイオン液体中におけるステンレス鋼のアノード溶解反応の解析

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

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

3F01

放射光による 450℃溶融 LiCl-KCl 中における Ni-Dy 合金形成過程の in situ 測定

○片所優宇美，大石哲雄（産総研）

In situ synchrotron X-ray diffraction study of Ni-Dy alloy formation process in 450 °C in molten LiCl-KCl
Yumi Katasho and Tetsuo Oishi (AIST)

1．目的

本研究グループでは、希土類磁石からの希土類元素の分離・回収を単一工程で行う、溶融塩と合金隔膜を用いた分離回収技術の研究を行ってきた[1]。本技術では、高温溶融塩中における Ni-RE(RE=Dy or Nd)の合金化/脱合金化反応[2]を利用するが、この反応機構は未解明な点が多く、それが技術開発するうえでの障害の一つになっている。本研究では、反応機構解明の一環として、溶融 LiCl-KCl 中における Ni-Dy 合金化反応の過程を in-situ 白色 X 線回折により測定した。

2．実験

実験は、大型放射光施設 SPring-8 BL28B2 で行った。窓付電気炉にパイレックス製の反応容器、その中に共晶 LiCl-KCl をセットしたグラファイトるつぼ(対極としても使用)を設置した。反応容器を Ar ガスにより不活性雰囲気に保ち、450℃まで昇温した。参照極は Ag^+/Ag を使用した。Mo 線電極上に析出させた金属 Li の示す Li^+/Li 電位で較正を行った後、$DyCl_3$ を 0.5mol%添加した。作用極は、Ni 板電極(0.1mm 厚)を用いた。

$DyNi_2$ が十分形成しうる 0.5 V vs. Li^+/Li で定電位電解を行うとともに、白色 X 線(ビームサイズ:縦 0.05 mm×横 0.2 mm)を入射し、取り出し角 2θ=5°で、エネルギー分散型 X 線回折測定を行った。Ni 板電極の板幅方向における中央部、溶融塩浴面から①1.88 mm、②1.94 mm、③2.00 mm 下の 3 ヶ所を測定対象とした。各測定点で、2 分間積算してスペクトルを得る操作を順に繰り返し、約 370 分間の測定を行った。

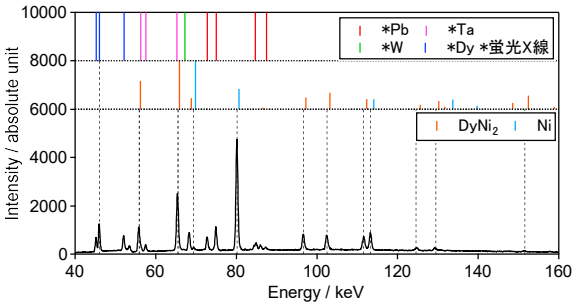


Fig.1 溶融塩界面から2.00 mm下における365分後のX線回折スペクトル(溶融LiCl-KCl-$DyCl_3$、450℃、0.5 V vs. Li^+/Li、Ni板電極)

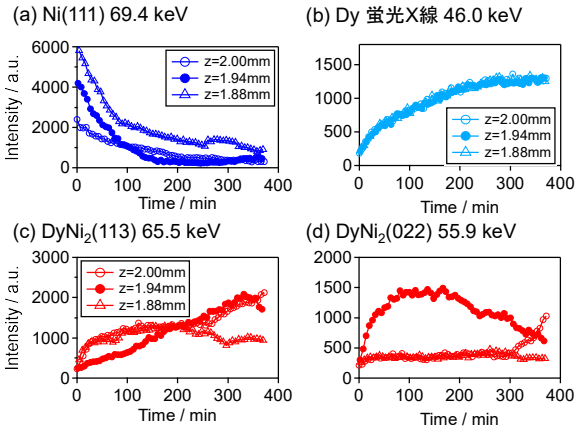


Fig.2 溶融塩界面から2.00 mm、1.94 mm、1.88 mm下におけるNi電極のX線ピーク強度の経時変化
(a)Ni(111)、(b)Dy蛍光X線、(c)$DyNi_2$(113)、(d)$DyNi_2$(022)

3．結果および考察

得られた X 線スペクトルの一例として、溶融塩浴面から 2.00 mm 下の位置における 365 分後の結果を Fig.1 に示す。本測定で得られたほぼすべてのピークは、Dy の蛍光 X 線、Ni、$DyNi_2$ の X 線回折ピークのいずれかに該当し、不明なピークは E=53.6 keV のみであった。これは従来の ex-situ 測定の結果と一致しており、当初期待していた in-situ 測定特有の結果、例えば $DyNi_2$ 以外の合金相などの中間生成物の存在は確認されなかった。Ni(111)の回折ピーク強度は、どの高さにおいても反応時間とともに減少した(Fig.2(a))。逆に、Dy の蛍光 X 線のピーク強度は増加傾向がみられ(Fig.2(b))、電極材料の Ni と Dy との合金化が進行していく様子が確認された。一方、$DyNi_2$ の回折ピーク強度は概ね増加傾向にあるものの、測定位置やピーク位置（面方位）によっては、一度増加してから減少するなど、複雑な挙動を示した(Fig.2(c)(d))。これは、反応に伴い $DyNi_2$ 層が厚くなるとともに、$DyNi_2$ 結晶粒が種々の方向に成長したためと考えられる。ただし、合金化に伴う試料の膨張により、測定位置自体が移動した可能性も考えられ、再現性の確認等さらなる検討が求められる。

参考文献

(1) T. Oishi, M. Yaguchi, Y. Katasho, H. Konishi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 163505 (2020).
(2) 野平俊之、伊藤靖彦、*溶融塩および高温化学*, 第 47 巻, 第 1 号, 5–12, (2004)

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）の委託事業の結果得られたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F02

合金隔膜を用いた希土類分離セルの大型化

○大石哲雄，矢口未季，片所優宇美（産総研）

Electrochemical Separation of Rare Earth Elements using a Large Electrolytic Cell and an Alloy diaphragm

Tetsuo Oishi, Miki Yaguchi and Yumi Katasho (AIST)

１．目的

筆者らの研究グループでは、単一工程で希土類磁石からの希土類元素の個別回収を可能にする新規プロセスを開発している[1]。このプロセスでは、希土類合金をバイポーラー型電極隔膜として用い、希土類元素と他の元素群との分離、及び希土類元素の相互分離を行うことが最大の特徴であり、これまでに、希土類磁石に含まれる Dy および Nd の選択透過がそれぞれ可能であることを確認している[2,3]。今回は、将来的な大型化に向けた予察的試験として、キログラムスケールの電解セルを構築し、隔膜透過試験を行ったので報告する。

２．実験

アルミナ製電解セルの外観を Fig. 1(a)に示す。セルの容積は計 1.2 L であり、側面に 30×60 mm の穴を空けている。大きさ以外の電解セルの構成や実験方法はこれまでと同様であり[2]、隔膜の出発原料に厚さ 0.1 mm の Ni 板を用い、グラファイトシートおよびアルミナ部材でこれを挟み、全体を金具およびボルト･ナットで固定した。各室に共融組成の LiCl-KCl（44:56 wt%）を約 500 g ずつ充填し、真空乾燥したのち 450℃の Ar 雰囲気下で溶融した。一方の浴に $DyCl_3$ および $NdCl_3$ をいずれも 0.5 mol%添加（以後、この添加浴をメルト A、もう一方をメルト B とする）したのち、隔膜の電位をメルト A に対して+0.65 V（vs. Li^+/Li）、メルト B に対して+0.80 V（vs. Li^+/Li）に保持した。これらの電位は、Dy が選択的に合金化することで、Dy の選択透過が期待できる値である[2]。対極には、メルト A に設置した金属 Dy 棒、メルト B 中の Ni 板をそれぞれ用いた。所定の時間で電解を停止して Ni 板を交換するとともに、メルト B を少量採取した。これらの分析結果をもとにメルト B への透過量を評価した。

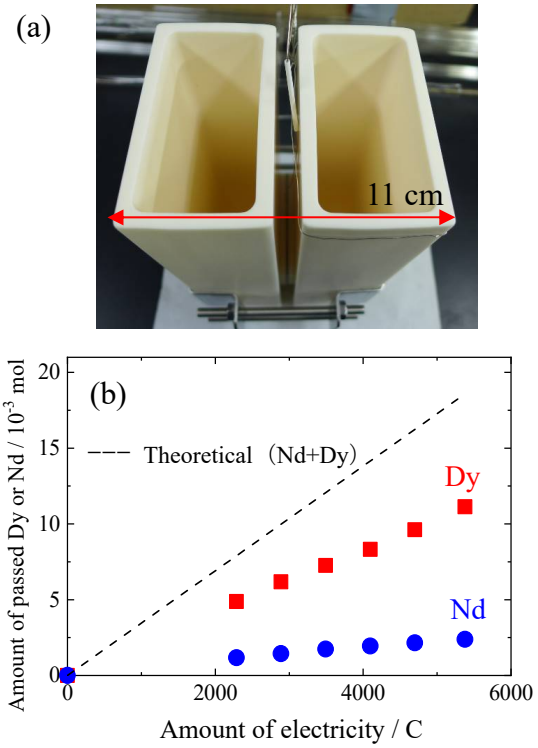


Fig. 1 (a) A photograph of the electrolytic cell and (b) amount of passed Nd and Dy through the alloy diaphragm.

３．結果および考察

脱合金化（メルト B 側表面での酸化電流）の通電量に対する、Nd および Dy の透過量変化を Fig. 1(b)に示す。Nd に対して Dy が約 5 倍量透過していた。これは小型の電解セルで得た結果とほぼ同様であり[2]、ある程度大型化しても選択性には影響しないことが確認された。一方、隔膜を固定した箇所からは少量の液漏れが見られた。これまでの小型の電解セルでもしばしば確認されているが、何回か試みた範囲では完全な防止には至っていないことから、隔膜の保持方法の改善が大型化へ向けた課題の一つと考えられる。

参考文献

[1] 大石 哲雄、小西 宏和、野平 俊之、田中 幹也、碓井 建夫、*化学工学論文集*, 第 **36** 巻, 第 4 号, 299–303, (2010)
[2] T. Oishi, M. Yaguchi, Y. Katasho, H. Konishi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 163505 (2021).
[3] T. Oishi, M. Yaguchi, Y. Katasho and T. Nohira, *ECS Trans.*, **98** (10), 27-32 (2020).

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）の委託事業の結果得られたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F03

水晶振動子マイクロバランス法を用いたイオン液体中における ステンレス鋼のアノード溶解反応の解析

○遊座二太郎[1]，芹澤信幸[1]，片山　靖[1]（慶大[1]）

Analysis of the Anodic Dissolution Reaction of Stainless Steel in an Ionic Liquid Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance

Nitaro Yuza,[1] Nobuyuki Serizawa,[1] and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

電解液として酸性水溶液を用いた従来の金属の電解研磨法では，アノードで酸素発生が起こり金属のアノード溶解反応の電流効率が低下する問題がある．近年，電流効率の向上のため電位窓が広いアミド系イオン液体の利用が検討されている[1]．これまで，1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメチルスルフォニル)アミド(BMPTFSA)中での Sn の電解研磨時には溶解した Sn(II)の拡散が律速して電極近傍に粘性層が形成することを明らかにしてきた[2]．また，塩化物イオンを含む BMPTFSA 中でステンレス鋼 SUS304 をアノード溶解すると Fe，Cr および Ni は塩化物錯体として溶解し，70 °C における 1.0 V vs. Ag|Ag(I)での溶解では表面が光沢化することを見出している[3]．本研究では，電極質量に加えて電極近傍の電解液の局所物性(粘性率η_L および密度ρ_L)をその場観測できる水晶振動子マイクロバランス(EQCM)法を用いて，SUS のアノード溶解反応および電解研磨のメカニズムを調べた．

２．実験

Ar 雰囲気グローブボックス中で BMPTFSA に BMPCl を 0.5 M 溶解して電解液を調製した．作用極に SUS304 コート水晶振動子電極(9 MHz)，参照極に Ag|Ag(I)，対極に Pt をそれぞれ用いた密閉一室セルを使用して，70 °C におけるリニアスイープボルタンメトリー(LSV)に伴う水晶振動子電極の共振周波数および共振抵抗値の変化を測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に LSV，電極質量変化(Δm)および共振抵抗値から求めた$\eta_L\rho_L$ 変化を示す．0.3 V 付近からみられる酸化電流の増加に伴って電極質量の減少が観測された．通電電気量から SUS 中の Fe，Cr および Ni が組成比に従って均一に溶解すると仮定して計算される質量変化と比較すると，アノード溶解反応の見かけの電流効率は約 90%と見積もられた．

電極近傍の金属イオンおよび Cl^- 濃度を反映する$\Delta\eta_L\rho_L$ は酸化電流の増加に伴って減少した後に，電流密度が定常となる 0.8～1.1 V の電位域では–10 Pa s kg m^{-3} で一定となった．これは溶解初期には電極近傍で Cl^- 濃度が減少して局所粘性率が低下し，その後溶解した金属イオンまたは Cl^- の定常的な拡散層が形成されたと考えられる．この電位よりも低い電位におけるアノード溶解では表面が光沢化しないことから，バルクの粘性率が高い BMPTFSA 中では金属イオンまたは Cl^- の物質輸送が遅く，電解研磨には粘性層の形成が必ずしも必要ではないことが示唆された．さらに，十分に貴な電位では Cl^- の酸化反応によって生成する三塩化物イオン(Cl_3^-)により SUS 中の Cr の溶解が促進されることも寄与して，SUS 表面が平滑および光沢化したと考えられる．

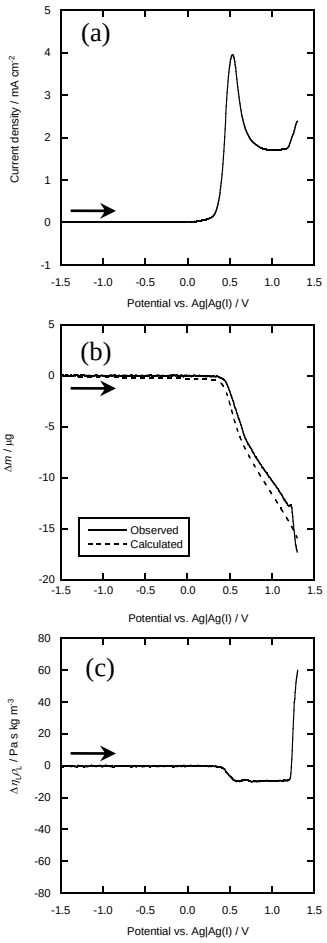


Fig. 1 (a) Linear sweep voltammogram, (b) the mass change, and (c) change in the $\eta_L\rho_L$ value for a SUS304-coated quartz crystal electrode in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA at 70 °C. Scan rate: 5 mV s^{-1}.

(1) T. Uda, *et al*., *Mater. Trans.*, **52**, 2061 (2011).
(2) N. Yuza, *et al., J. Electrochem. Soc*., submitted.
(3) N. Yuza, *et al.,* Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2020 (PRiME 2020), Z01-3662 (2020).

謝辞
本研究の一部は公益財団法人加藤科学振興会の助成を受けて行われた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション4（学生講演）

座長:松本 一彦(京都大学)

2021年3月24日(水) 09:45 ～ 10:30 S6会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶融塩委員会

[3F04(学生講演)] $AlCl_3$を含む EMI-TFSAからのアルミニウム電析

宇井 幸一[1]、○河野 充[1]、エムディ ミジャヌル ラフマン[1]、関本 英弘[1]、竹口 竜弥[1]、津田 哲哉[2] （1. 岩手大院理工、2. 大阪大院工）

09:45 ～ 10:00

[3F05(学生講演)] イオン液体／金属スパッタリングにより作製した NiRh複合ナノ粒子の尿素酸化活性

○落合 康介[1]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院　工学研究科、2. 大阪大学大学院　工学研究科）

10:00 ～ 10:15

[3F06(学生講演)] ケトエステル系溶媒を用いた超濃厚 LiFSA電解液の分子レベル構造解析

○江原 寧々[1]、上野 和英[2]、藤井 健太[1] （1. 山口大学、2. 横浜国立大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

3F04

$AlCl_3$ を含む EMI–TFSA からのアルミニウム電析

宇井幸一 [1], ○ 河野　充 [1], Md. Mijanur Rahman [1], 関本英弘 [1],
竹口竜弥 [1], 津田哲哉 [2]（岩手大院理工 [1], 大阪大院工 [2]）

Aluminum Electrodeposition from EMI–TFSA with $AlCl_3$
Koichi Ui [1], Makoto Kono [1], Md. Mijanur Rahman [1], Hidehiro Sekimoto [1], Tatsuya Takeguchi [1], and Tetsuya Tsuda [2]
(Iwate Univ. [1], Osaka Univ. [2])

1．目的

アルミニウム(Al)の標準電極電位は水素より卑(−1.67 V *vs.* SHE)であるため，水溶液系からの電析が困難である．そのため，室温イオン液体や有機溶媒が Al 電析の有効な電析浴として検討されてきた．イオン液体では，$AlCl_3$–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC)浴 (50 mol% < $AlCl_3$) を電析浴に用いるものが先駆的に研究されてきた．この浴の融点は常温以下となる組成域があり，低粘度および高電気伝導率などの特徴を有し，常温域での Al 電析が可能である．しかし，この電析浴は吸湿性を有するため，大気中での取扱いが困難である．そこで，疎水性のイオン液体を用いる金属電析も検討されている．その中でも bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($TFSA^-$)アニオンを含むイオン液体には，$AlCl_3$ が溶解するものがある．EMI–TFSA の場合，$AlCl_3$ を加えると，特定の組成域において，二相に分離し，その上相からのみ Al 電析が可能であることが報告されている [1]．しかし，$AlCl_3$ を含むアミドアニオン系イオン液体の組成が電気化学的特性に及ぼす影響を系統的に検討した例は多くない．本研究では，組成の異なる EMI–TFSA / $AlCl_3$ を調製し,その組成が電気化学的特性および Al 電析に及ぼす影響を調査した．

2．実験

温度 80 °C，減圧下で前処理した EMI–TFSA を 80 °C で加温しながら，無水 $AlCl_3$ を加え，EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴(物質量比 0.50 (50 mol% $AlCl_3$)〜0.33 (67 mol% $AlCl_3$))を得た．作用極に耐水研磨紙およびダイヤモンドを用いて研磨したグラッシーカーボン電極(電極面積: 0.071 cm^2, GC)，対極に Al 板(厚さ 1.2 mm，純度 99.99%)，参照極に $AlCl_3$–EMIC 浴(物質量比 2 : 1)に浸漬させた Al 線(φ = 0.99 mm)を用いて，三極式ビーカーセルを作製した．電気化学的測定として，サイクリックボルタンメトリー(CV)を行った．物性として，密度および粘度を測定した．

3．結果および考察

EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴は二相に分離し、物質量比 0.50 から 0.43 にかけて上相の色が濃くなり，0.43 から 0.40 にかけて下相が透明に変化した．上相の Al の自然電位を計測したところ，$AlCl_3$ のモル分率(X_{AlCl3})の増加に伴い，自然電位は貴にシフトした．これは BMI–TFSA /BMIC–AlCl 中での Al 極の自然電位のシフトと同様の傾向である [2]．Fig. 1 に組成の異なる EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴のサイクリックボルタモグラムを示す．物質量比 0.50 から 0.43 までは Al の析出溶解反応に起因する酸化還元波は観測されなかったが，物質量比 0.40 より X_{AlCl3} が増加すると，Al の析出溶解反応に起因する酸化還元波の立ち上がりが観測された．さらに，X_{AlCl3} の増加に伴い，酸化還元電流密度が増加した．以上より，EMI–TFSA / $AlCl_3$ のモル分率の増加に伴い，Al の析出能を有するイオン種の活量が増加することが示唆された．

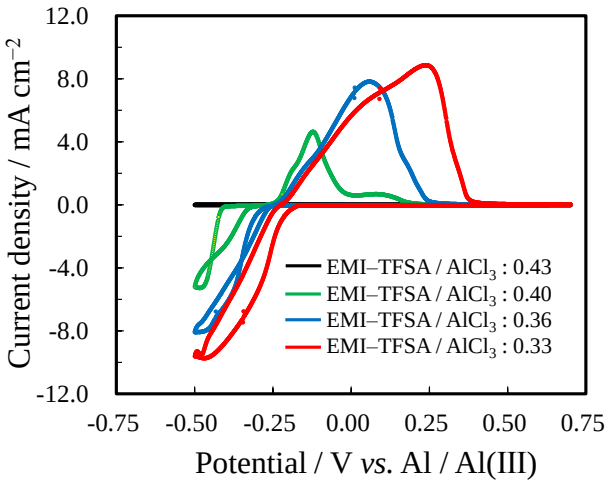


Fig. 1. Cyclic voltammograms recorded on a GC electrode in EMI–TFSA saturated with $AlCl_3$ (from the upper phase of the mixture) at 25 °C; scan rate 10 mV s^{-1}.

1) F. Endres, et al., *ChemPhysChem*, **7**, 1535 (2006).
2) Y. Katayama, et al., *Electrochemistry*, **86(2)**, 42 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F05

イオン液体／金属スパッタリングにより作製した NiRh 複合ナノ粒子の尿素酸化活性

○落合康介[1]，亀山達矢[1]，桑畑進[2]，鳥本司[1]（名大院工[1]，阪大院工[2]）

Electrocatalytic Urea Oxidation of NiRh Nanocomposite Particles Prepared by an Ionic Liquid/Metal Sputtering Technique

Kosuke Ochiai,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Susumu Kuwabata[2] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

燃料電池は、持続可能な次世代エネルギー変換システムとして注目されている。その燃料として様々な化合物が、現在、検討されている。なかでも尿素は、エネルギー密度が比較的高い無毒な物質であり、さらに常温、常圧で固体であるために持ち運びが容易なことから、水素キャリアとして注目されている。これまで尿素酸化反応に対して、Ni 金属および Ni 系合金触媒が電極触媒活性を示すことが報告[(1)]されているが、その活性は十分なものではなく、より高活性な電極触媒を開発する必要がある。私たちの研究グループでは、複数の金属をイオン液体に対して同時にスパッタ蒸着することにより（イオン液体／金属スパッタリング法）、簡便に合金ナノ粒子を作製することに成功した[(2)]。そこで本研究では、イオン液体に対して Ni と Rh を同時スパッタ蒸着することで NiRh 複合ナノ粒子を作製した。また、同様の方法で Ni を含む三元系 AuRhNi 複合ナノ粒子を作製し、それぞれ尿素酸化に対する電極触媒活性を評価した。

２．実験

イオン液体である N, N−ジエチル−N−メチル−N−(2−メトキシエチル)アンモニウムテトラフルオロボレートをスライドガラス上に均一に塗布し、Ni-Rh および Au-Ni-Rh 交互配列ターゲットをスパッタ蒸着することで、Ni-Rh および Au-Ni-Rh ナノ粒子を作製した。さらに、得られたナノ粒子分散イオン液体にカーボンブラック（CB）を添加して加熱することでナノ粒子担持 CB 触媒を得た。それらをグラッシーカーボン電極に担持して作用極とし、0.1M 尿素を含む 0.1M NaOH 水溶液中でサイクリックボルタモグラムを測定し、尿素酸化反応（UOR）に対する触媒活性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に Ni-Rh 交互配列ターゲット(金属プレート面積比 Ni:Rh=0.67：0.33)を用いて作製した Ni-Rh/CB の TEM 像を示す。平均粒径 2.3 nm のナノ粒子が CB 粒子表面に密に担持されていた。蛍光 X 線分析により粒子組成を分析したところ、Ni-Rh 粒子中の Ni 含有比率(f_{Ni})は約 0.70 であった。また、Ni-Rh 交互配列ターゲット中の Ni 面積比を変化させることで、Ni-Rh 粒子中の f_{Ni} を 0.7〜0.89 の間で制御することができた。

NiRh/CB を電極上に担持して尿素酸化活性を評価した。Fig. 2 に、活性種である電極上の Ni の電気化学活性面積(ECSA)で規格化した尿素酸化電流密度と NiRh ナノ粒子組成の関係を示す。f_{Ni} が減少すると NiRh ナノ粒子の尿素酸化活性は直線的に減少し、純 Ni ナノ粒子よりも低くなった。すでに私たちは AuNi が Ni よりも高い電極触媒活性（約 3.6 倍）を示すことを報告した。そこで NiRh ナノ粒子に Au をドープして更なる高活性化を試みた[(3)]。三元 AuRhNi/CB において、粒子中の Rh 含有率が 0.07 の時 Ni の ECSA あたりの尿素酸化活性は増大し、純 Ni ナノ粒子のものよりも約 8.8 倍増大した。

以上のように、イオン液体/金属スパッタリング法により、原子レベルで各金属元素が複合化・合金化された NiRh および AuRhNi ナノ粒子が作製できた。特に三元 AuRhNi ナノ粒子は、純 Ni ナノ粒子よりも高い尿素酸化活性を示し、その度合いはナノ粒子組成により変調できることがわかった。講演では、三元 AuAgNi ナノ粒子の触媒活性についても報告する。

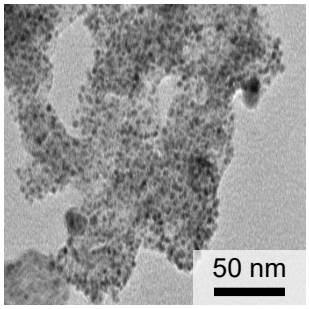


Fig. 1 A TEM image of NiRh/CB (f_{Ni} = 0.85).

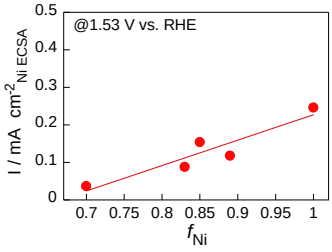


Fig. 2 Composition-dependent specific activity for urea oxidation at 1.53 V vs. RHE.

参考文献 (1) W. Yan, *et* al., *Electrochim. Acta*, **61**, 25-30 (2012). (2) M. Hirano, *et* al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 7286-7294 (2013). (3) 落合康介ら、第 71 回コロイドおよび界面化学討論会,E-02 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F06

ケトエステル系溶媒を用いた超濃厚 LiFSA 電解液の分子レベル構造解析

○江原寧々[1]，上野和英[2]，藤井健太[1]（山口大[1]，横浜国立大[2]）

Structural study on specific Li-ion complexes in concentrated electrolytes using keto ester solvent

Nene Ehara,[1] Kazuhide Ueno,[2] Kenta Fujii[1] (Yamaguchi Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

１．目的

Li 塩を高濃度で溶解した超濃厚電解液は、高速充放電、高電圧作動を可能とする新規 Li イオン電池用電解質材料として注目されている。一般的な溶媒（水や単座配位性の有機溶媒）を用いた超濃厚電解液では、Li イオンは主に溶媒と対アニオンに配位された複合イオン錯体として溶存しており、その構造が電気化学特性と密接に関係している。ケトエステルの 1 種であるピルビン酸メチル(MP)を用いた超濃厚電解液では、(1)単結晶構造によると Li イオンは溶媒と対アニオンを介した特殊なイオン秩序構造を形成すること、(2)すべての溶存化学種の中で、Li イオンが最も速く拡散し、高い Li イオン輸率を示すことが報告されている。[1] そこで本研究では、MP 系超濃厚電解液の溶液構造を実験・理論の両面から精密に解析し、特殊構造形成の分子起源について議論した。

２．実験

LiFSA/MP 電解液（Li 塩濃度, c_{Li} = 0 ~ 6.1 M）に対して ATR-IR 分光実験を行い、得られた吸収スペクトルの c_{Li} 依存性を定量的に解析することで Li イオン溶媒和圏内における MP 分子の溶媒和数 n_{MP} を算出した。DFT 計算を用いて MP 分子のねじれポテンシャルエネルギー（O=C−C=O 二面角）を評価した。

３．結果および考察

純 MP に対して得られた赤外吸収スペクトルでは、1273.1 cm^{-1}, 1302.9 cm^{-1} に 2 つのピークが観測され、DFT 計算によりピーク帰属を行ったところ、前者は *cis*-MP、後者は *trans*-MP に帰属された。c_{Li} の増加に伴い、これらのピーク強度は減少し、代わりに、Li イオンに溶媒和した MP（bound MP）に起因する 2 つのピークが現れ、それぞれ Li イオンに配位した *trans*-MP と *cis*-MP に帰属された。(Fig.1) この結果は、バルクと Li イオン溶媒和圏内の両方で MP 分子のコンフォメーション変化が起きていることを示唆している。DFT 計算により MP 分子の O=C−C=O 二面角エネルギーを評価したところ、単分子（バルク）では *trans*-MP が最安定、*cis*-MP が局所安定であり、そのエネルギー差は ΔE_{SCF} = 5.9 kJ mol^{-1} であった。これに対し、Li イオン溶媒和圏内では最安定と局所安定が逆転し、ΔE_{SCF} = −37.7 kJ mol^{-1} と *cis*-MP が著しく安定であることがわかった。これは、Li イオン溶媒和圏内では、MP 分子は *cis* 体としてのみ存在することを示唆している。赤外吸収スペクトルの c_{Li} 依存性を解析したところ、希薄領域（c_{Li} < 2.5 M）では、MP 溶媒和数は、n_{MP} = 1.9 であり、溶媒和圏内で生成する *cis*-MP は 2 つの酸素原子を介して Li イオンに配位する「二座配位子」として働き、FSA アニオンとのイオン対錯体は形成しないことを示唆した。濃厚領域（c_{Li} > 3.7 M）では、n_{MP} は c_{Li} 増加に伴い著しく減少し、MP および FSA が複数の Li イオンに配位した特殊なイオン秩序構造を形成することが示唆された。このことから、MP 分子が溶媒和圏内で *cis* 体をとることが単座配位系溶媒では見られない特殊構造形成の引き金になっていることが考えられる。詳細は、当日議論する。

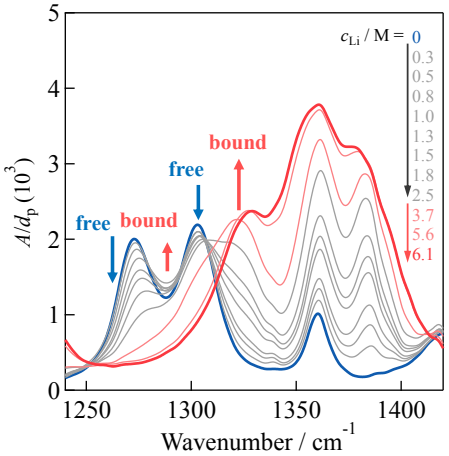


Fig.1 c_{Li} dependence of the ATR-IR spectra obtained for 0-6.1 M LiFSA/MP electrolytes.

[1] Kondou et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 5097 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション5（一般講演/学生講演）

座長:津田 哲哉(大阪大学)

2021年3月24日(水) 10:45 ～ 11:30 S6会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶融塩委員会

[3F07(一般講演)] カルバゾールとビオロゲンによる電荷移動相互作用を有するイオン液体の電気化学物性

○田原 弘宣[1]、田中 雄大[1]、山本 祥子[1]、米盛 茂樹[1]、相樂 隆正[1] （1. 長崎大学）

10:45 ～ 11:00

[3F08(学生講演)] 高濃度 Li塩溶液におけるイオン相関と Liイオン輸送特性への影響

○重信 圭佑[1]、柴田 雅之[2]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1]、藤井 健太[2]、上野 和英[1] （1. 横浜国立大学、2. 山口大学）

11:00 ～ 11:15

[3F09(学生講演)] 高濃度 Li塩溶液希釈系における Liイオン輸送特性の調査

○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院）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

3F07

カルバゾールとビオロゲンによる電荷移動相互作用を有するイオン液体の電気化学物性

○田原弘宣[1]，田中雄大[1]，山本祥子[1]，米盛茂樹[2]，相樂隆正[1]（長崎大院工[1]，長崎大工[2]）

Electrochemical characteristics of ionic liquids consisting of carbazole and viologen manifesting charge transfer interaction
Hironobu Tahara,[1] Yudai Tanaka,[1] Shoko Yamamoto,[1] Shigeki Yonemori,[2] and Takamasa Sagara[1]
(Graduate School of Engineering, Nagasaki University,[1] School of Engineering, Nagasaki University[2])

１．目的

レドックス活性部位を有するイオン液体(RAILs)は、溶媒で希釈したり支持塩を添加したりすること無しにレドックス反応を起こすことができる。RAILs はイオン伝導による電気伝導性の他、高濃度レドックス種による電子ホッピング伝導性を有するため、希釈系では見られない電気化学物性を有している。適当なドナー性の RAILs とアクセプター性の RAILs を混合すると、それらの間で電荷移動(CT)相互作用が生じた RAILs を作ることができる。RAILs の物性に対して CT 相互作用がどのように影響を与えるのかは不明である。そこで本研究では、RAILs としてビオロゲン型イオン液体に着目し、ドナーであるカルバゾールとビオロゲン型イオン液体を混合した CT イオン液体(CT-IL)の酸化還元応答や物理化学物性について調べた。

２．実験

カルバゾールはイミダゾリウムを連結させてイオン液体化させたもの([CzC_4ImC_1][TFSI])、ビオロゲン型イオン液体は我々がこれまでに報告したもの([C_4VC_7][TFSI]$_2$)を合成した(Fig. 1)。これらの RAILs を等モル混合させることで CT 相互作用をもつ CT-IL を調製した。また、[C_4VC_7][TFSI]$_2$ を希釈する場合は[BMIM][TFSI]を用いた。基礎物性測定として、3 つの RAILs、[CzC_4ImC_1][TFSI]、[C_4VC_7][TFSI]$_2$、CT-IL の透過吸収スペクトル、イオン伝導度、粘度の温度依存性を測定した。RAILs の酸化還元応答として、ビオロゲンの酸化還元反応に着目した。金マイクロ電極(d = 10 μm)を作用極、白金板を擬参照極兼対極とした CV 測定によって確認を行った。CV 測定には、自作のウォータージャケット付きのセルを用い、温度制御下で実験を行った。全ての測定は原則として無希釈で実施した。

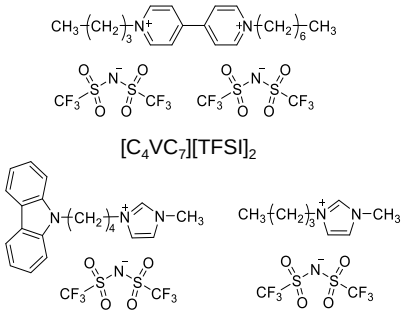


Fig. 1 Structures of the ionic liquids.

３．結果および考察

CT-IL に CT 相互作用が見られることは、UV-vis 吸光測定によってビオロゲンとカルバゾールとの CT 複合体による光吸収帯の存在(λ_{max} = 427 nm)で確認した(Fig. 2)。温度が上昇すると CT 吸収に由来する吸光度が減少したことから、高温ほど CT 複合体が解離していることを示唆している。

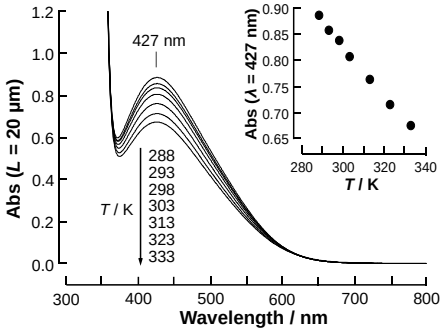


Fig. 2 UV-vis absorption spectra of CT-IL at various temperatures.

CT-IL を始めとした[C_4VC_7][TFSI]$_2$ 系の CV は、0.1～0.5 mV/s 程度の掃引速度に設定することで、シグモイド波形を得ることができた(Fig. 3)。[BMIM][TFSI]で希釈した[C_4VC_7][TFSI]$_2$(Fig.3(c))は 1 電子可逆応答でよく説明ができるが、CT-IL を含むいくつかの濃度条件による[C_4VC_7][TFSI]$_2$ では、反応電子数に 1 よりも大きな非整数を許すことで当てはめることができた。発表当日は、粘度やイオン伝導度の結果と、相異なる 2 つの酸化還元電位をもつ逐次二電子反応モデルを用いた CV 波形の解釈と CT 相互作用の効果について説明する。

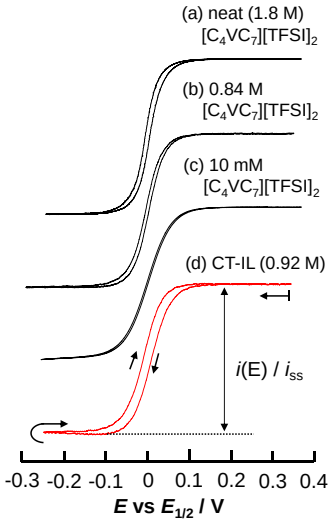


Fig. 3 CVs of [C_4VC_7][TFSI]$_2$ with several situations at 60 ºC. Scan rate were (a) 0.1, (b) 0.5, (c) 1.0 and (d) 0.5 mV/s.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F08

高濃度 Li 塩溶液におけるイオン相関と Li イオン輸送特性への影響

○重信圭佑[1]，柴田雅之[2]，獨古薫[1,3]，渡邉正義[3]，藤井健太[2]，上野和英[1,3]
（横浜国大院理工[1]，山口大院創成研[2]，横浜国大先端研[3]）

Dynamic Ion Correlations in Highly Concentrated Li Salt Electrolytes and Their Effects on Li Ion Transport Properties

Keisuke Shigenobu,[1] Masayuki Shibata,[2] Kaoru Dokko, [1,3] Masayoshi Watanabe, [3] Kenta Fujii, [2] and Kazuhide Ueno[1,3]
(Graduate School of Engineering Science, Yokohama National Univ.,[1] Graduate School of Science and Technology for Innovation Yamaguchi Univ.,[2] Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.[3])

１．目的

Li 二次電池の高速充放電実現には電解質のイオン伝導率に加え、Li イオン輸率が重要なファクターとして考えられている [1]。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($t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{NMR}}$)が見積もられ、我々の研究グループでは、特にグライム(G*n*: CH_3−(O−CH_2−CH_2−)$_n$−O−CH_3)やスルホラン(SL)を溶媒に用いた高濃度 Li 塩溶液に関し、そのイオン輸送特性を評価してきた [2,3]。しかしながら、$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{NMR}}$ではイオンの完全解離及び独立輸送が前提であるため、Li 塩高濃度領域では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。そのため、本研究ではイオン間の運動相関の影響も受ける直流分極から、電気化学的な Li イオン輸率($t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$)を見積もり、評価に用いた。これまで、非水系液体電解質においてイオン相関を含むイオン輸送の系統的且つ詳細な検討はほとんどなされていない [4]。そのため本研究では、リチウムイオンへの溶媒、アニオンの配位性がイオン相関にも関与していると予想し、アニオンのルイス塩基性に着目をした。加えて、イオン間の運動相関を実験的に見積もり [5]、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

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内にて、等モル比でリチウム塩とグライムを混合し、溶液を調製した。これらを液体電解質としてリチウム対称セルを作成し、直流分極法により$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$を見積もった。

３．結果および考察

Figure 1. (a)にイオニシティと Li イオン輸率 $t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$の関係をプロットした。イオニシティは見かけの塩の解離度を表すパラメータであり、自己拡散係数を基にネルンストアインシュタインの式から見積もられるモルイオン伝導率(Λ_{NMR})と実測のモルイオン伝導率(Λ)の比($\Lambda/\Lambda_{\mathrm{NMR}}$)である。この時、イオニシティの増加に伴い、$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$が減少していくことを確認した。また、**Figure 1. (b)**に Li イオン輸率とイオン伝導率の関係をプロットした。[Li(G4)][TFA]では、輸率は 0.93 と高い値を示すが、イオン伝導率は 0.083 mS cm^{-1} と低く、一方、[Li(G3)][FSA]は 1.7 mS cm^{-1} とイオン伝導率は高いが、輸率は 0.016 という低い値を示し、高分子固体電解質で報告されている [6]「トレードオフ」の関係が液体電解質においても確認された。

以上の結果から、アニオンのルイス塩基性の強弱により Li イオン輸送形態が変化することが示唆された [7]。

当日はこれらの結果に加え、実験的に求まるイオンの運動相関をアニオン毎に比較し、電場下におけるイオン輸送の違いを報告する。また、X 線回折及び分子動力学シミュレーションから決定される溶液構造とイオン相関及びイオン輸送特性との詳細な議論も併せて報告する。

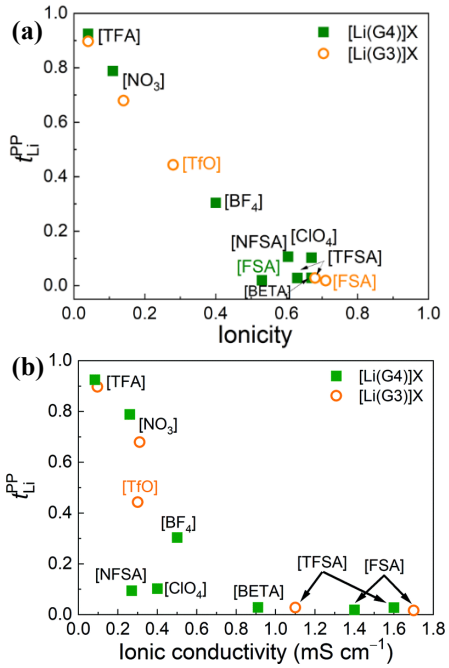


Figure 1. Relationship between $t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$ and **(a)** ionicity and **(b)** ionic conductivity.

(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) K. Shigenobu *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2020**, 22, 15214-15221.
(5) D. Dong, *et al*., *Phys.Chem.Chem.Phys*., **2018**, 20, 29174-29183.
(6) M. D. Galluzo *et al*., *J. Chem. Phys*., **2019**, 151, 020901.
(7) K. Shigenobu *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2021**, 23, 2622-2629.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F09

高濃度 Li 塩溶液希釈系における Li イオン輸送特性の調査

○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 in Molten Li Salt Solvates

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 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。しかしながら、高分子固体電解質 [1]や液体電解質 [2]において、イオン伝導率と Li イオン輸率はトレードオフの関係にあり、高イオン伝導率且つ高 Li イオン輸率の実現には、このトレードオフを解消しなければならない。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 [3]。一方、希釈溶媒が Li イオン輸率に及ぼす影響に関して、Li イオンに配位しにくい溶媒を用いることで輸率が向上することが計算化学的に予想されているが [4]、実験的且つ系統的な検討はほとんどなされていない。従って、本研究では Li イオンとの配位性が異なる種々の溶媒を希釈溶媒として適用し、Li イオン輸送特性に与える影響を実験的に検討し、評価することを目的とした。

２．実験

Li イオンと希釈溶媒の配位性（相互作用）の強弱が Li イオン輸率に与える影響を検討するため、溶媒のドナーナンバー(DN)と誘電率に着目し、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、グライム及びスルホラン系高濃度 Li 塩溶液に関して希釈を行った。

(1)　[Li(SL)$_2$][TFSA]＋希釈溶媒(HFE, PC & FEC)

(2)　[Li(G4)][TFSA]＋希釈溶媒(HFE, PC & FEC)

これらの系に関し、物理化学的特性、イオン伝導率、Li 対称セルを用いた直流分極による電気化学的な Li イオン輸率$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{pp}}$を測定した。また、磁場勾配(PFG-)NMR から求まる自己拡散係数を基に算出した輸率とも比較を行った。

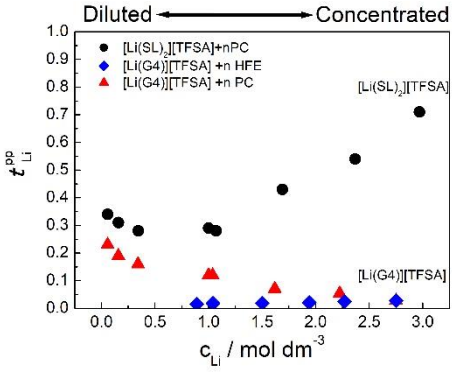


Fig.1. Concentration dependence of $t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{pp}}$ regarding [Li(G4)][TFSA]+n PC(n =1,3,7,30,70,200 and 1M dilution) and n HFE(n=0.5,1,2,4,5) and [Li(SL)$_2$][TFSA]+n PC(n =1,3,7,30,70,200 and 1M dilution).

３．結果および考察

Fig. 1 に直流分極から見積もられる Li イオン輸率と Li 塩濃度の関係性をプロットした。[Li(G4)][TFSA]では HFE の様に配位性の無い溶媒で希釈した場合、添加量が増加するに従い、輸率は減少し続け、計算化学的な予想とは異なる結果を得た。一方 PC で希釈した系は希釈溶媒を添加するに従い輸率が上昇し、希釈溶媒の配位性が Li イオン輸率の向上に寄与していることが示唆された。しかしながら、ホッピング伝導をする[Li(SL)$_2$][TFSA]の系は PC で希釈すると輸率は低下した。これは、PC が Li イオンの配位に関与することによって、···SL···Li^+···SL···Li^+···のホッピングサイトが PC の配位により分断されることが想定される。以上の結果から、希釈溶媒の Li イオンへの配位性の強弱のみならず、高濃度 Li 塩溶液の Li イオン輸送形態が異なる場合は、希釈溶媒の配位による Li イオン輸送への影響が変化することが示唆された。

(1) M. D. Galluzo *et al*., *J. Chem. Phys*., **2019**, 151, 020901.
(2) K. Shigenobu *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2021**, 23, 2622-2629
(3) K. Ueno *et al*., *J. Phys. Chem. C.,* **2016**, 120, 15792−15802.
(4) D. Dong *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2018**, 20, 29174.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション6（学生講演）

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3月24日(水) 11:30 ～ 12:15 S6会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶融塩委員会

[3F10(学生講演)] γ-$LiAlO_2$/三元系共融炭酸塩共存系のイオン伝導に与える固相の影響

○王 佳玥[1]、牧 秀志[1]、松井 雅樹[1]、水畑 穣[1,2] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学）

11:30 ～ 11:45

[3F12(学生講演)] FSA系イオン液体を用いた Na二次電池の充放電挙動に与える電解質中の Na^+イオン濃度の影響

○眞鍋 光毅[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

12:00 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

3F10

γ-$LiAlO_2$/三元系溶融炭酸塩共存系におけるイオン伝導に与える固相の影響

○王　佳玥[1]，牧　秀志[1]，松井雅樹[1]，水畑　穣[1,2]
（1.神戸大学，2.ヤゲウォ大学）

Effect of Solid Phase on Ionic Conduction in γ-$LiAlO_2$/ Ternary Molten Carbonate Coexisting System
Wang Jiayue,[1] Maki Hideshi,[1] Masaki Matsui,[1] and Minoru Mizuhata[1,2] (1. Kobe Univ., 2. Jagiellonian Univ.)

1．目的

高温で動作する固体酸化物型燃料電池は固体酸化物電解質に炭酸塩を添加することにより，更なる低温での動作が可能となり，電極の劣化防止や長寿命化が期待される．このようなコンポジット材料は固液共存系であるとみなすことができ，固相表面の影響により固体近傍における液体の物性がバルクとは異なることが知られている[1]．過去には，錯体重合法により比表面積の大きな固体酸化物(CeO_2 及び SDC)と炭酸溶融塩のコンポジット型電解質は電解質の安定化やより低温での炭酸溶融塩の電伝導に寄与することが報告されていた．そこで本研究では，安定した結晶構造を持つ γ-$LiAlO_2$ を液相に Li_2CO_3, Na_2CO_3 および K_2CO_3 からなる共晶塩を用いた系について，固体近傍における液相のイオン伝導が固相表面から受ける影響について検討するため，交流インピーダンス測定(EIS)によるイオン伝導度と炭酸塩の熱物性を測定した．

2．実験

比表面積が異なる 3 種類の $LiAlO_2$(24.0 m^2/g , 10.3 m^2/g, 5.4 m^2/g)を N_2 雰囲気下 500℃で 2 時間乾燥することで得た．また，液相には Li_2CO_3，Na_2CO_3 および K_2CO_3 を二酸化炭素雰囲気下，473 K にて 48 時間乾燥させ，Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3 が共晶組成(43.5 : 31.5 : 25 mol%)の炭酸塩(LNK 塩)となるように混合し，これと固相側の試料を所定の体積比となるように乳鉢にて十分に混合した．その後，プレスにて加圧形成し，500℃で 1 時間焼成することにより電気化学測定用のタブレット状の試料を得た．測定方法として TG-DTA 測定及び EIS 測定(300℃~500℃)を行った．EIS 測定は CO_2 雰囲気下で周波数領域 25 Hz-1 MHz，測定温度領域 573-773 K にて行った．

3．結果および考察

$LiAlO_2$ (24.0 m^2/g)/LNK 共存系における種々の液相体積分率での DTA 曲線を Fig. 1 に示す．液相の増加または固体表面積の減少に伴い，吸熱ピークは大きくなった．液相体積分率が 10-30 vol%では溶融に伴う吸熱ピークは確認されなかったが，40 vol%では吸熱ピークがわずかに現れた．LNK の共融点は 671 K に見られ，$LiAlO_2$ との混合により，共融点は低温側にシフトしていることが確認された．融解エンタルピーも低下したことにより，低温での電気伝導率が良くなることを示唆された．この結果は，溶融炭酸塩が $LiAlO_2$ 粒子の表面によく浸透するまで，炭酸塩の融点と融解エンタルピーが低下し続けることを示して，炭酸塩の熱物性に固相の影響のため，低温動作にいい影響を示唆された．一方，過去の CeO_2 を固相に用いた結果と比較すると，液相体積分率がおよそ 40 vol%においても溶融エンタルピー変化が確認されており[1]，固相と液相の親和性が変化し，吸熱ピークの変化が起こったと考えられる．

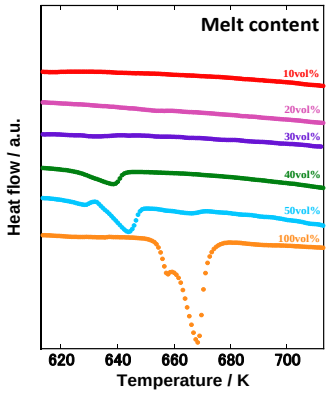


Fig.1　DTA curves of $LiAlO_2$ $(Li_{0.32}Na_{0.35}K_{0.33})_2CO_3$

$LiAlO_2$ /LNK 共存系における，イオン伝導度の温度依存性より算出した活性化エネルギーを見かけの平均厚みに対してプロットしたグラフを Fig. 2 に示す．固体表面からの距離に応じて増加し，固相の影響が大きいほど固体表面に近いことを示した．活性化エネルギーが小さいほど，イオン伝導率が向上することになるので，グラフにより，見かけの平均厚みが 1 nm 以下の領域で活性化エネルギーが大きく上昇し，炭酸塩は非常に狭い範囲で固相の影響を明らかに受けることが明らかとなった．見かけの平均厚みが 1.5 nm～4 nm の炭酸塩の活性化エネルギーが明らかに減少し，イオン伝導度が改善することが示唆された．平均厚みが 4nm 以上になったとき，活性化エネルギーが低いが，融点が下がらないため，イオン伝導動作が低下したと考えられる．

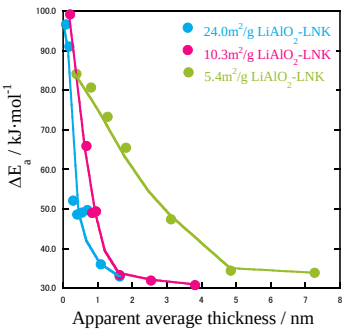


Fig. 2　Variation of Ea with apparent average thickness

(1)水畑 他，電気化学会第 87 回大会,1F02, (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F12

FSA 系イオン液体を用いた Na 二次電池の充放電挙動に与える電解質中の Na^+イオン濃度の影響

○眞鍋光毅，山本貴之，野平俊之（京都大学）

Charge–discharge behavior of Na secondary batteries using FSA-based ionic liquid electrolytes: Effects of Na^+ ion concentration in electrolytes

Koki Manabe, Takayuki Yamamoto, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

１．目的

現在，小型電子機器用電源として広く使われているリチウム二次電池には，電解液の揮発性や可燃性，リチウムやコバルト資源の偏在性や希少性など，大型化に向けた課題が残されている．そこで当研究グループでは，優れた熱的安定性と電気化学的安定性を持つ FSA 系イオン液体(FSA = bis(fluorosulfonyl)amide)をベースとし，豊富な資源を有するナトリウムを電荷担体とする二次電池用電解質の開発を進めてきた [1,2]．当研究グループの過去の報告において，Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (C_3C_1pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)イオン液体電解質を用いた場合，電解質中の Na^+イオン濃度の増加に伴い，Na^+イオン伝導率は低下するにも関わらず，放電レート特性は向上するという現象を見いだしている [3]．本研究では，この一見矛盾した現象の解明を目指し，電解質中の Na^+イオン濃度の違いが Na/$NaCrO_2$ ハーフセル，Na/Hard Carbon(HC)ハーフセルおよび HC/$NaCrO_2$ フルセルの充放電特性に与える影響について調べた．また，バルク電解質のラマン分光分析を行うことにより，Na^+イオン濃度の違いが液体構造に与える影響についても考察した．

２．実験

すべての試薬はアルゴン雰囲気下で取り扱った．電解質に Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA]（モル分率(x(Na[FSA]) = 0.20, 0.30, 0.40）を用いて，Na/$NaCrO_2$ ハーフセル，Na/HC ハーフセルおよび HC/$NaCrO_2$ フルセルを作製し，充放電測定を行った．また，Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (x(Na[FSA]) = 0–0.50)についてラマン分光分析を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に、Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (x(Na[FSA]) = 0.20)イオン液体電解質を用いた Na/$NaCrO_2$ および Na/HC ハーフセルの 333 K における代表的な充放電曲線を示す。充放電レート 50 mA $(g\text{-}NaCrO_2)^{-1}$, 50 mA $(g\text{-HC})^{-1}$ における放電容量は，それぞれ 103 mAh $(g\text{-}NaCrO_2)^{-1}$, 288 mAh $(g\text{-HC})^{-1}$ であった．これらの電極を用いて，N/P($R_{N/P}$)が 0.85 付近となるように HC/$NaCrO_2$ フルセルを作製した．ここで $R_{N/P} = Q_N / Q_p$ であり，Q_N および Q_p は，それぞれハーフセル試験結果で得られた HC と $NaCrO_2$ の可逆容量（単位：mAh g^{-1}）に各フルセルで用いた活物質の重量（単位：g）を掛けた電気容量値（単位：mAh）である．イオン液体として，x(Na[FSA]) = 0.20, 0.30, 0.40 のものを用いて，レート特性に与える Na^+イオン濃度の影響を調べた．結果については，当日発表する予定である．また，Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (x(Na[FSA]) = 0–0.50)のラマン分光分析結果についても発表予定である．

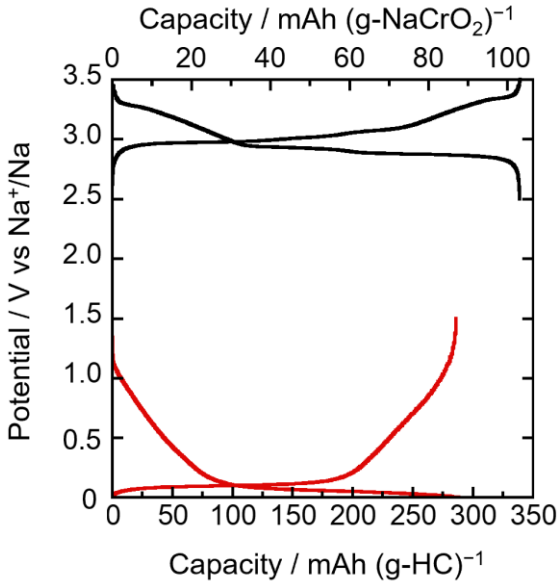


Fig. 1 Charge–discharge curves of a Na/$NaCrO_2$ half cell and a Na/HC half cell using Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (x(Na[FSA]) = 0.20) ionic liquid electrolyte at 333 K.

参考文献

(1) R. Hagiwara, K. Matsumoto, J. Hwang, T. Nohira, *Chem. Rec.*, **19** (2019) 758–770.
(2) K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 7648–7655.
(3) T. Yamamoto, K. Mitsuhashi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, T. Nohira, *Electrochemistry*, **87** (2019) 175–181.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション7（受賞講演）

座長:獨古 薫(横浜国立大学)

2021年3月24日(水) 13:15 〜 13:45 S6会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶融塩委員会

[3F13(受賞講演)] 非水電解液系における金属電析および金属ナノ粒子作製とエネルギーデバイスへの応用に関する研究

○吉井 一記[1]（1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

13:15 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

3F13

非水電解液系における金属電析および金属ナノ粒子作製と エネルギーデバイスへの応用に関する研究

〇吉井一記（産総研）

Metal electrodeposition and preparation of metal nanoparticles in nonaqueous electrolyte and their application to energy devices

Kazuki Yoshii (AIST)

１．緒言

イオン液体は常温で液体の塩であり、イオン伝導性、難揮発性、難燃性、高い化学的安定性や電気化学的安定性などの特徴を持ち、イオンの組合せによって諸物性が変わること、電極/電解液界面の様相が水系や有機電解液系とは異なることから、物理化学的な基礎研究から電気化学デバイスへの応用まで幅広い研究が行われている。このような背景のもと、イオン液体の特徴を利用した材料創成や電気化学に興味を持ち研究を進めてきた。本講演ではイオン液体を用いた金属電析および金属ナノ粒子の作製、イオン液体の構造物性相関および金属負極系次世代蓄電池に関する研究について紹介する。

２．イオン液体を用いた金属電析および金属ナノ粒子の作製

イオン液体中の溶存金属種の電気化学反応解析や析出機構の解明は学術的にも実用化に向けても重要である。Pd、Se、Cd、Sn、Cs、Alなどの金属種について、電析及び電気化学的挙動について検討し、拡散係数や析出初期過程の解析を行い、物理化学的に重要な基礎データについて明らかにした[1]。イオン液体中での金属ナノ粒子の作製については、イオン液体を電解液とした卑な電位での電解析出とイオン液体へ直接金属スパッタリングを行う２種類の手法で行ってきた[2-4]。スパッタリングにより作製したPtナノ粒子については、加熱操作のみによって単層カーボンナノチューブ(SWCNT)上に担持可能であり、酸性水溶液中で酸素の4電子還元反応の触媒として作用し、市販の燃料電池用触媒と比較して高い耐久性を持つことを示した。

３．イオン液体の設計・合成・構造物性相関

これまでに多くの種類のイオン液体が報告されているが、その構造と物性の相関については未解明な部分が多い。そこでカチオンとアニオンのそれぞれについて構造異性体を設計、合成し、その構造物性相関について研究を行った。例えば、カチオンについては、ピロリジニウムカチオンの側鎖にエーテル酸素を導入した構造異性体を合成し物性測定と第一原理計算やMDシミュレーションを組合せて考察することで、エーテル酸素の位置によってカチオンの最安定構造やカチオン–カチオン間およびカチオン–アニオン間の静電的な相互作用が変わり、バルク物性に影響を与えることを示した[5]。

４．金属負極系次世代蓄電池に関する研究

高エネルギー密度電池を構築するためには金属負極の実現が必須であり、電解液の開発や電極／電解液界面の理解は極めて重要な研究課題であると言える。イオン液体や溶媒和イオン液体を用いた金属リチウム負極の電気化学的挙動について人工皮膜やカーボンファイバー塗布電極を用いて検討した。また、有機電解液中での金属リチウムの析出形態についても検討し、適量のLiFが皮膜成分に存在することで柱状の析出形態を与えることをEQCMや放射光を用いた解析から明らかにした[6]。イオン液体を用いたカリウム二次電池に関する研究にも取り組み、TFSAアニオンからなるイオン液体中で金属カリウムの可逆な析出・溶解が可能であり、ハニカム状酸化物正極と組合せることで高電圧を示すカリウム二次電池が構築可能であることを示した[7]。

(1) K. Yoshii, Y. Katayama *et al*., *Electrochem. Commun.*, **52**, 21 (2015). (2) Y. Katayama, K. Yoshii *et al*., *Electrochim. Acta*, 183, 37 (2015). (3) K.Yoshii, T. Tsuda, S. Kuwabata *et al*., *RSC Advances*, **2**, 8262 (2012). (4) K.Yoshii, T. Tsuda, S. Kuwabata *et al*., *J. Mater. Chem. A*, **4**, 12152 (2016). (5) K. Yoshii *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 19480 (2020). (6) K. Yoshii *et al*., *ChemElectroChem*, **7**, 4336 (2020). (7) K. Yoshii *et al*., *ChemElectroChem*, **6**, 3901 (2019).

謝辞　本研究の一部はJSPS科研費19K15686、JST ALCA-SPRING、革新的研究開発プロジェクトImPACT、NEDO RISING2プロジェクト(JPNP16001)により実施したものである。関係各位に感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション8（特別講演）

座長:松本 一(産業技術総合研究所)

2021年3月24日(水) 13:45 〜 14:15 S6会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶融塩委員会

[3F14(特別講演)] 塩化アルミニウム系イオン液体の電気化学

○津田 哲哉[1]（1. 大阪大学）

13:45 〜 14:15

©公益社団法人 電気化学会

3F14

塩化アルミニウム系イオン液体の電気化学

〇津田哲哉（阪大院工）

Electrochemistry in Chloroaluminate Ionic Liquids
Tetsuya Tsuda (Osaka Univ.)

１．はじめに

塩化アルミニウム系イオン液体に関する研究は、1940 年代から始まり今日まで続いている。最近では、このイオン液体は購入することができるため、世界的にこの分野の研究報告が増加する傾向にある。本講演では、塩化アルミニウム系イオン液体の特徴や最近の研究動向について概説する。

２．塩化アルミニウム系イオン液体について

塩化アルミニウム（$AlCl_3$）は有機塩、無機塩、極性有機分子（Base）と組み合わせることで、イオン液体（液相温度域が 373 K 以下に存在する液体塩）になることがある。このとき、以下の反応式に従って、$[AlCl_4]^-$が生成する。

有機塩、無機塩の場合: $AlCl_3 + RCl\ (R: Cationic\ species) \rightleftharpoons R^+ + [AlCl_4]^-$ (1)

極性有機分子の場合: $2AlCl_3 + n\mathrm{Base} \rightleftharpoons [AlCl_2(\mathrm{Base})_n]^+ + [AlCl_4]^-$ or $4AlCl_3 + n\mathrm{Base} \rightleftharpoons [Al(\mathrm{Base})_n]^{3+} + 3[AlCl_4]^-$ (2)

また、生成した$[AlCl_4]^-$は $AlCl_3$ のモル分率が 50 mol%を超えるルイス酸性域のとき、過剰量の $AlCl_3$ と反応して$[Al_2Cl_7]^-$を形成する。つまり、塩化アルミニウム系イオン液体に含まれるアニオンの種類や組成は、$AlCl_3$ のモル分率によって大きく変化する。ルイス酸性条件下におけるカソード限界電位での反応にカチオンは関与せず、$[Al_2Cl_7]^-$の還元によるアルミニウム析出がカソード限界電位での反応となる（(3)式）。

$4[Al_2Cl_7]^- + 3e^- \rightleftharpoons Al + 7[AlCl_4]^-$ (3)

３．最近の研究動向

塩化アルミニウム系イオン液体の特筆すべき点の 1 つとして、高純度の金属アルミニウムが高い電流効率で得られることが挙げられる（(3)式）。この点に着目した研究が 1970 年代後半～1990 年代前半にかけて、国内では松永先生や小浦先生、国外では Osteryoung 先生、Mamantov 先生、Hussey 先生、Sun 先生らのグループから数多く報告された [1]。塩化アルミニウム系イオン液体は酸素や水分が存在しない条件での取り扱いが必須であることもあり、一時的にこの分野の研究報告は大きく減少した。しかし、近年になって、塩化アルミニウム系イオン液体の新たな応用展開の可能性が提案され、再び脚光を浴び始めている。以前は塩化アルミニウム系イオン液体を用いた電気化学的応用と言えば、その多くが表面処理に関するものであったが、その興味はアルミニウム製錬プロセス [2]やテンプレートフリーナノ構造体製造プロセス [3]、アルミニウムアニオン電池 [4]などへシフトしつつある。しかしながら、いずれも金属アルミニウムの電気化学的析出・溶解反応を利用していることに変わりはなく、最近のこの分野の発展は、この 10 年の間に見いだされた新たな現象や材料によるところが極めて大きい。例えば、アルミニウムアニオン電池の場合、柔軟性に優れたグラファイト材料を正極に適用することで、可逆的なアルミニウム錯アニオンの挿入・脱離反応が長期にわたって可能となったことがそのきっかけになっている [5]。

４．おわりに

塩化アルミニウム系イオン液体に関する研究は最近になって始まったものではなく、基礎的知見の多くは 30 年以上も前に得られたものである。その時代の論文は極めて質の高いものが多く、そこから学ぶべきことは今なお多い。新たにこの分野の研究を始められる方には、それらの論文に目を通すことを強くお勧めする。故（ふる）きを温（たず）ねて新しきを知り、それを最新の科学技術と組み合わせることで、近い将来、塩化アルミニウム系イオン液体を利用した古くて新しい技術が社会実装されることを期待したい。

(1) T. Tsuda, G. R. Stafford, and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H5007 (2017); (2) 兒島洋一, 津田哲哉, 宇井幸一, 上田幹人, 三宅正男, *軽金属*, **69**, 15 (2019); (3) 津田哲哉, *表面技術*, **71**, 32 (2020); (4) T. Tsuda, in: *Next Generation Batteries*, K. Kanamura, ed., Springer, in press (2021); (5) M.-C. Lin, et al., *Nature*, **520**, 325 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション9（特別講演）

座長:水畑 穣(神戸大学)

2021年3月24日(水) 14:15 〜 14:45 S6会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶融塩委員会

[3F15(特別講演)] 溶融塩およびイオン液体中における新規な電気化学反応とその応用

○野平 俊之[1]（1. 京都大学）

14:15 〜 14:45

©公益社団法人 電気化学会

3F15

溶融塩およびイオン液体中における新規な電気化学反応とその応用

○野平俊之（京都大学）

Novel Electrochemical Reactions in Molten Salts and Ionic Liquids and Their Applications

Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

溶融塩およびイオン液体は、ゼロソルベント電解液、すなわち、イオンのみから構成される液体としての魅力がある。高温溶融塩系は、「電位窓が広い」「物質の溶解度が高い」「反応速度が大きい」などの特長があり、少量からバルク量までの機能性材料合成や革新的物質生産への応用が期待できる[1]。本講演では、代表例として、溶融 AF–ACl (A = Li, K, Cs)系からの Si、Ti、W 電析を紹介する。一方、室温および中低温のイオン液体は、「電位窓が広い」「蒸気圧が低い」「燃えにくい」といった特長を活かし、安全かつ高性能な電気化学的エネルギー貯蔵・変換デバイスへの応用が期待できる。本講演では、代表例として、A[FSA]– [C_3C_1pyrr][FSA] (FSA=bis(fluorosulfonyl)amide, C_3C_1pyrr=*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium, A =Li, Na, K)イオン液体を取り上げ、ナトリウム二次電池およびカリウム二次電池への応用例を紹介する。

１．溶融 AF–ACl (A = Li, K, Cs)系からの Si、Ti、W 電析

1-1. 溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 系からの結晶性 Si 電析

Si は、LiF–KF や LiF–NaF–KF といったフッ化物溶融塩から比較的良好な電析膜が得られることは従来から知られていたが、電析物に付着した塩の水洗除去が困難という課題があった。そこで、アルカリフッ化物の中でも KF が特異的に水に良く溶けることに着目し、KF–KCl 混合溶融塩(共晶温度 878 K)を用いる新たな電析法を提案した[2]。Si 源としては、実験室レベルの種々の検討には取り扱いの容易な K_2SiF_6(s)を使用し、実用的には比較的安価に高純度化できる $SiCl_4$(g)を使用する[3]。基板としては、基礎研究には Si と合金化しにくい Ag が適しているが、太陽電池応用にはグラファイトを想定している。講演では、グラファイト上に電析させた結晶性 Si 膜の半導体特性を紹介する。

1-2. 溶融 AF–ACl–A_3TiF_6 (A = Li, K)系からの平滑 Ti 電析

Ti も上述の Si と同様に、溶融 KF–KCl 系から電析できることを見出した[4]。電析で得られた Ti 膜は、緻密かつ平滑であり、Ni 板上にコーティングした場合、擬似海水中において高い耐食性を示した[5]。また、溶融 LiF–LiCl 系(共晶温度 774 K)では、Ti の析出電位が大きく貴にシフトすることを見出した[6]。

1-3. 溶融 AF–ACl–WO_3 (A = K, Cs)系からの平滑 W 電析

W も上述の Si や Ti と同様に、溶融 KF–KCl 系から電析できることを見出した[7]。この溶融塩中では、W 源として、取り扱いの容易な WO_3 が使用できる。さらに、より低温で使用できる溶融 CsF–CsCl 系(共晶温度 713 K)を用いると、極めて平滑な W 膜が電析できること、その結晶構造が β-W であることを見出した[7]。

２．A[FSA]– [C_3C_1pyrr][FSA] (A =Li, Na, K)イオン液体の開発と Na および K 二次電池への応用

室温から作動可能で、中低温で極めて良好な電解液性能を示す Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA]系イオン液体を開発し[8]、$NaCrO_2$ 正極およびハードカーボン負極と組み合わせたフルセルが実用的に十分な性能およびサイクル特性を有することを実証した[9]。最近は、K[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA]系イオン液体を開発し、K 二次電池へ応用する検討を進めている[10]。なお、A[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (A = Li, Na, K)系イオン液体で比較すると、A^+/A 電位の序列が K 系 ＜Li 系 ＜Na 系であり、実用上も学術上も興味深い[10]。

参考文献

(1) T. Nohira, *Electrochemistry*, **88**, 477 (2020).
(2) K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara and T. Homma, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, D444 (2015).
(3) K. Yasuda, K. Maeda, R. Hagiwara, T. Homma, T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, D67 (2017).
(4) Y. Norikawa, K. Yasuda and T. Nohira, *Mater. Trans.*, **58**, 390 (2017).
(5) Y. Norikawa, K Yasuda, T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, D755 (2019).
(6) Y. Norikawa, K Yasuda, T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 082502 (2020).
(7) T. Nohira, X. Meng, T. Ide, Y. Norikawa, K. Yasuda, *ECS Trans.*, **98(10)**, 189 (2020).
(8) K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 7648 (2015).
(9) A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, *J. Appl. Electrochem.*, **46**, 487 (2016).
(10) T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 18450 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション10（特別講演）

座長:大石 哲雄(産業技術総合研究所)

2021年3月24日(水) 15:15 〜 15:45 S6会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶融塩委員会

[3F16(特別講演)] 核燃料の電解還元処理のための LiCl-Li_2O溶融塩中における酸素発生陽極の開発

○坂村 義治[1]、飯塚 政利[1]、小藤 博英[2] （1. (一財)電力中央研究所、2. 日本原子力研究開発機構）

15:15 〜 15:45

©公益社団法人 電気化学会

3F16

核燃料の電解還元処理のための LiCl-Li_2O 溶融塩中における酸素発生陽極の開発

○坂村義治[1]，飯塚政利[1]，小藤博英[2]（電中研[1]，原子力機構[2]）

Development of oxygen-evolving anode for electrolytic reduction of oxide nuclear fuels in LiCl-Li_2O melts

Yoshiharu Sakamura,[1] Masatoshi Iizuka,[1] and Hirohide Kofuji[2] (CRIEPI,[1] JAEA[2])

1．研究の背景

放射性廃棄物の減容化・有害度低減のための方策として，高速炉を用いて，超ウラン元素など毒性の高い長半減期核種を安定核種あるいは短半減期核種に核変換する技術が挙げられている．本研究は，次世代炉として優れた性能を有する金属燃料高速炉に燃料を供給するために不可欠な電解還元処理に関わるものである．図 1 に電解還元処理の概要を示したが，650℃の溶融 LiCl-Li_2O 浴中で酸化物燃料 (UO_2, UO_2-PuO_2) を陰極に装荷して電解すれば，それらを金属に還元できることが実証されている．一方、陽極では浴中の O^{2-}イオンが酸化され，O_2 ガスとして系外に排出される．今後この処理技術を実用化して行くためには，スケールアップ化，還元速度の向上，材料腐食問題の解決，使用済燃料に含まれる核分裂生成物の処理法確立などが課題として挙げられ，その中でも陽極材料の開発は重要である．

2．酸素発生陽極の研究開発状況

これまでに行われた酸化物燃料の電解還元試験では，陽極材料としてもっぱら Pt が使用されてきたが，表面に生成する Li_2PtO_3 が少しずつ剥がれ落ちて腐食していくため，経済的観点から実用的ではない．同じ貴金属の Au は Pt よりも耐食性に劣る．ここで O_2 ガス発生用の陽極材料に要求される項目としては，高い電気伝導率，高い電流密度での O_2 ガス発生，LiCl-Li_2O および O_2 ガスに対する耐食性，陰極の回収金属をできるだけ汚染しないこと，機械的強度，経済性などが挙げられる．なお、アルミニウム電解で工業的に用いられるカーボン陽極は，CO_3^{2-}イオンの生成/分解によりカーボンダストが生成して塩浴を汚染するため除外した．

導電性酸化物は高温の O_2 ガス雰囲気下で耐食性が期待できる有望な候補材料であり，これまでにニッケルフェライト ($Ni_xFe_{3-x}O_4$) やペロブスカイト型酸化物 ($La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$) などが試験され，陽極材料としての適用性が報告されている[(1-3)]．一方，陽極を大型化する場合，セラミックス電極の弱点として，機械的あるいは熱的な応力による破損，金属材料に比較して低い電気伝導率などが挙げられる．そこで，ニッケルフェライトが良好な陽極特性を示すことから，Fe-Ni 金属表面を酸化させることにより O_2 ガス発生電極として機能させることができないか試験したところ，表面を酸化処理した Ni 陽極上で O_2 ガスが安定して発生することが分かった[(4)]．筆者らは現在，Ni や導電性酸化物を材料とした陽極に関して様々な条件で試験を行い，その適用性を調べている．

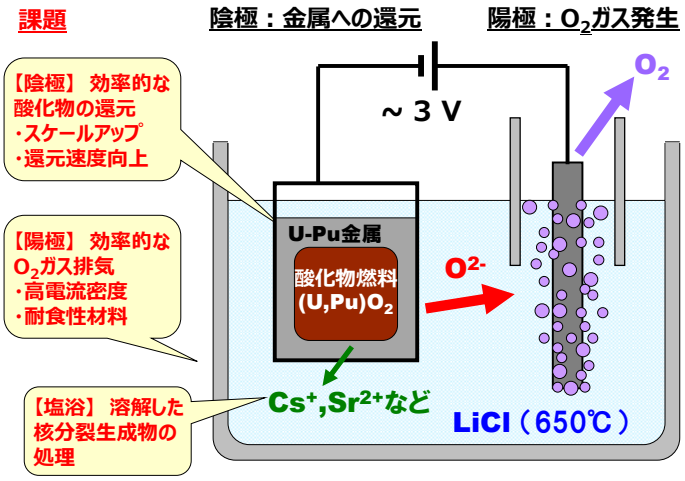


図1　核燃料の電解還元処理の概要と実用化に向けた課題

本発表内容には，経済産業省資源エネルギー庁の委託事業「2018-2019 年度高速炉の国際協力等に関する技術開発」によって得られた成果を含みます．

参考文献

(1) Y. Sakamura and M. Iizuka, *Electrochim. Acta*, **189**, 74 (2016).
(2) 錦織徳二郎，芹澤信幸，竹井勝仁，伊藤靖彦，溶融塩および高温化学, 62(2), 81 (2019).
(3) 木村俊一，後藤琢也，廣田健，第 49 回溶融塩化学討論会要旨集 2A02, 74-75 (2017).
(4) 坂村義治，飯塚政利，小藤博英，電気化学会第 87 回大会講演要旨集 3O07 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション11（特別講演）

座長:真嶋 正利(住友電気工業(株))

2021年3月24日(水) 15:45 〜 16:15 S6会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：溶融塩委員会

[3F17(特別講演)] 電気化学的手法を用いた高レベル放射性廃棄物からの長寿命核分裂生成物の分離回収技術

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

15:45 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

3F17

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

○金村祥平[1]，高橋優也[1]，大森　孝[1]，野平俊之[2]，坂村義治[3]，松村達郎[4]
（東芝エネルギーシステムズ[1]，京大[2]，電中研[3]，JAEA[4]）

Application of Electrochemical Method to Recover of Long-lived Fission Product from High Level Radioactive Waste

Shohei Kanamura,[1] Yuya Takahashi,[1] Takashi Omori,[1] Toshiyuki Nohira,[2]
Yoshiharu Sakamura,[3] and Tatsuro Matsumura[4] (Toshiba Energy Systems,[1] Kyoto Univ.,[2] CRIEPI,[3] JAEA[4])

１．はじめに

原子力発電所で発生する使用済み燃料を再処理すると、高レベル廃液、ガラス固化体等の高レベル放射性廃棄物(以降、高レベル廃棄物)が発生する。高レベル廃棄物には、レアアース、白金族元素等のレアメタルが含まれる。これらレアメタルの一部は、Pd-107、Cs-135、Se-79、Zr-93 等の半減期が数十万年以上の長寿命核分裂生成物(LLFP)であるため、現在は化学的、物理的に安定なガラス固化体として地層処分することとなっている。しかし、高レベル廃棄物からのレアメタル回収や、核変換処理による安定核種または短寿命核種への変換が実現すれば、原子力発電の長年の課題であった高レベル廃棄物の大幅な低減と、廃棄物の再資源化が実現できる。

我々は、内閣府 総合科学技術・イノベーション会議が主導する革新的研究開発推進プログラム（ImPACT）「核変換による高レベル放射性廃棄物の大幅な低減・資源化(1)」において、少量の試薬添加で元素の分離操作が実現でき、二次廃棄物発生量を低減可能な電気化学プロセスを用いた高レベル廃棄物からの LLFP 分離回収プロセスを開発した。

２．溶融塩中における電解還元・化学還元を用いたガラス固化体からの LLFP 回収プロセスの開発

最終処分体として想定されるガラス固化体は地層処分を前提に作製されているため、これまで当該固化体からの LLFP 分離回収技術は開発対象とされなかった。ガラス固化体中の LLFP は、Si-O 網目構造中に安定に閉じ込められているため分離・回収は困難であったが、①繰り返し利用が可能で放射能を含む二次廃棄物量を低減できる、②高温での取り扱いが可能で反応速度の向上に有効である、③放射線環境下での水の放射線分解がなく過剰な水素発生が抑制できる、④種々の活性金属の取り扱いが可能、などの利点を有する溶融塩に着目し、溶融塩中で Si-O 網目構造を還元分解し LLFP を取り出す技術を開発した*。併せてガラス固化体から取り出した LLFP を溶融塩電解等で分離回収するプロセス条件を明確化し、本プロセスでの廃棄物発生量、物質収支、処理速度を評価し、ガラス固化体からの LLFP 回収プラント概念を提示した。

*現在の地層処分環境とは異なる

３．高レベル廃液からの電解法と溶媒抽出法を用いた長寿命核種の分離回収技術の開発

高レベル廃液は、多種類かつ多形態の元素(放射性核種含む)が溶解している硝酸溶液である。これまでに提案された Pd、Cs、Se、Zr の分離回収プロセスの課題は、多量の二次廃棄物が発生することであったが、我々は、本プロセスに電解法を適用し、上記課題の解決に成功した。すなわち、電解によって溶液中の Pd、Se を固体として析出回収した後、電解廃液中の Cs を吸着材で、Zr を抽出剤でそれぞれ回収するプロセスを実証した。吸着材は再利用可能であり、抽出剤は再利用可能で、さらに焼却することによって完全に分解可能であることから、本プロセスでの二次廃棄物発生量は大幅に低減する。また、本プロセスでの廃棄物発生量、物質収支、処理速度を評価し、高レベル廃液からの LLFP 回収プラント概念を提示した。

謝辞
本研究は、総合科学技術・イノベーション会議が主導する革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)の一環として実施したものです。関係各位に厚く御礼申し上げます。

(1)内閣府 ImPACT 藤田プログラム「核変換による高レベル放射性廃棄物の大幅な低減・資源化」(http://www.jst.go.jp/impact/hp_fjt/index.html)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション1（一般講演）

座長:鈴木 耕太(東京工業大学)

2021年3月22日(月) 11:00 〜 12:00 S7会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[1G01(一般講演)] 新物質群フッ化物イオン伝導体 $K_{2-x}Rb_xBiF_5$のイオン伝導性の評価

○丹羽 栄貴[1]、村上 美和[2]、森分 博樹[3]、桑原 彰秀[3]、田港 聡[1]、今西 誠之[1]、森 大輔[1] （1. 三重大学、2. 京都大学、3. ファインセラミックスセンター）

11:00 〜 11:15

[1G02(一般講演)] Investigations on the NASICON-type solid-state lithium-ion conductors with oxide dispersion

○SONG FANGZHOU[1]、薮塚 武史[1]、高井 茂臣[1] （1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科）

11:15 〜 11:30

[1G03(一般講演)] 室温マグネシウムイオン伝導性を示す分子結晶 $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2(CH_3OC_5H_9)_2$の合成

○守谷 誠[1]、太田 隆明[1]、内山 翔太[1] （1. 静岡大学）

11:30 〜 11:45

[1G04(一般講演)] マグネシウム二次電池用正極材料 $MgMn_2O_4$の表面処理による正極特性の改善と結晶・電子構造解析

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

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

新フッ化物イオン伝導体 K_2BiF_5 系材料のイオン伝導メカニズム

（三重大学，京都大学*）○丹羽 栄貴，村上 美和*，田港 聡，今西 誠之，　森 大輔

Ionic conduction mechanism of new fluoride-ion conductor K_2BiF_5-related materials

Eiki Niwa, Miwa Murakami*, Sou Taminato, Nobuyuki Imanishi, Daisuke Mori
Graduate School of Engineering, Mie University, Tsu, Mie, 514-8507, Japan
**Office of Society-Academia Collaboration, Kyoto University, Uji, Kyoto, 611-0011, japan*

The crystal structure and fluoride-ion conduction property of K_2BiF_5-related materials, which are new-series fluoride-ion conductors, were investigated. All the peaks in XRD patterns of $K_{2-x}Rb_xBiF_5$ ($0.0 \le x \le 0.4$) and $KBi_{0.9}A_{0.1}F_{4.9}$ (A = Pb, Ca, Zn) after sintering at 200 ºC were indexed as orthorhombic phase. Bulk conductivity increased and its activation energy, E_a, decreased with increasing Rb contents, x. It indicates that fluoride-ion mobility is enhanced by substitution of Rb for K site. Rietveld analysis and BV-based site energy calculation suggested that $K_{2-x}Rb_xBiF_5$ exhibited one-dimensional and interstitialcy fluoride-ion diffusion.

1. 緒言

現在、リチウムイオン電池が主流だが、機器の性能向上に伴い、充放電容量が大きく、サイクル特性の高い電池が求められている。候補の一つとして、フッ化物シャトル電池(FSB)が挙げられる。これまで報告されている全固体型 FSB の作動温度は 150℃程度で、実用化には低温化が課題である。課題の解決に向け、これまでに電解質材料となる新規フッ化物イオン伝導体の探索を行い、新しい物質群である K_2BiF_5 系材料を発見した。本研究では、K_2BiF_5 を母材料として、様々な組成制御を行い、イオン伝導度が向上するか検討した。また、得られた試料の結晶構造解析と結合原子価に基づくサイトエネルギー(BVSE)計算を用いて、フッ化物イオン伝導経路を調査し、イオン伝導メカニズムについて議論した。

2. 実験方法

K_2BiF_5 系材料は、KF, BiF_3 及びドーパントとなるカチオンのフッ化物を原料として、メカノケミカル法を用いて作製した。焼結体を得るために Ar 中で 200ºC, 10 時間焼成した。焼結体の一部を粉砕し、X 線回折測定で得られた試料の生成相を同定した。両面に Au スパッタした焼結体を用いてインピーダンス測定を行った。フッ化物イオンが電荷担体であることを確認するために、^{19}F NMR を 40℃から 180℃まで 4.7 T で測定した。Rietveld 解析により最適化した結晶構造に対し softBV (ver. 1.1)を用いて BVSE 計算を行い、フッ化物イオンの伝導経路の推定と拡散のエネルギー障壁 E_b を見積もった。

3. 結果と考察

$K_{2-x}Rb_xBiF_5$ ($0.0 \le x \le 0.4$)や $K_2Bi_{0.9}A_{0.1}F_{4.9}$ (A = Pb, Ca, Zn)について、200ºC で焼成後、直方晶の単相試料が得られた。これらの試料の Ar 中での粒内伝導度のアレニウスプロットを Fig. 1 に示す。$K_2Bi_{0.9}A_{0.1}F_{4.9}$ の粒内伝導度は、高温では比較的高い値を示しているものの、活性化エネルギーE_a が高く、室温では母相の K_2BiF_5 よりも低い伝導度であった。$K_{2-x}Rb_xBiF_5$ は、Rb 量が増加するにつれての粒内伝導度が増加し、E_a が低下した。これらの結果から、Rb 量が増加するにつれてフッ化物イオンの移動度が高くなる傾向があることが分かった。Fig. 2 に K_2BiF_5 と $K_{1.6}Rb_{0.4}BiF_5$ の ^{19}F NMR スペクトルを示す。どちらの試料も 40 ℃では複数サイトへの F イオンの分布に起因するピークの非対称化が見られた。また、100 ℃以上で F イオンのサイト間での交換により単一のピークへと変化した。さらに高い温度では運動がより活発となりピークはシャープになった。これらの結果から、K_2BiF_5 内をフッ化物イオンが拡散していることが示唆された(Fig. 2)。また、最適化した結晶構造と BVSE 計算から、Fig. 3 中の矢印で示した経路でフッ化物イオンが b 軸方向に 1 次元拡散し、準格子間機構によるイオン伝導であることが分かった。また、Rb 量が増加すると、この経路が拡大することも分かった。

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。

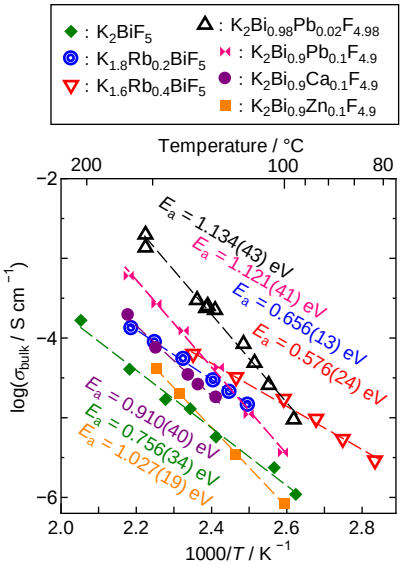


Fig. 1. Arrhenius plots of Bulk conductivity of K_2BiF_5-related materials

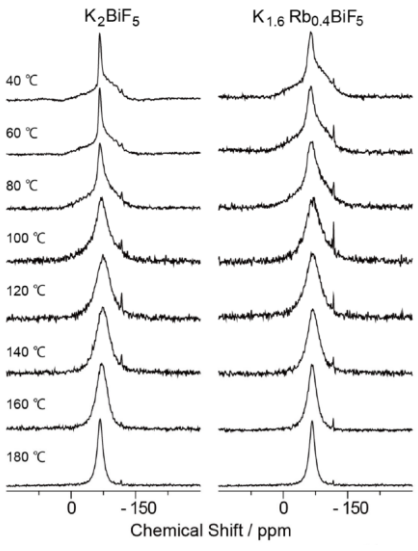


Fig. 2. ^{19}F NMR spectra of K_2BiF_5 and $K_{1.6}Rb_{0.4}BiF_5$ at various temperature and 4.7 T.

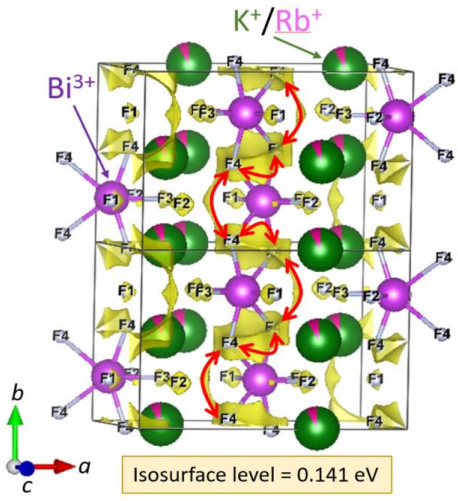


Fig. 3. Refined crystal structure and BVSE landscape of $K_{1.8}Rb_{0.2}BiF_5$.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G02

Investigations on the NASICON-type solid-state lithium-ion conductors with oxide dispersion

○Fangzhou SONG [1], Takeshi YABUTSUKA[1], Shigeomi TAKAI[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

It has been reported by C.C.Liang *et. al.* that by dispersing dielectric particles in solid-state lithium-ion conductors, the electric conductivity can be improved by 50 times [1]. This phenomenon, as later explained by J.Maier *et. al.*, is believed to be attributed by the formation of space charge layer at the matrix side of the lithium-ion conductor / dielectric particle interface [2]. Over the decades, this strategy has been proven to be an effective strategy to improve the conductivity for the lithium-ion conductors. Our previous works have also explored this strategy on NASICON-type conductors, where conductivity improvements were observed in LATP-LLTO and LAGP-LLTO composite electrolytes [3,4]. However, due to the complex chemical composition of LLTO, the introduced particles would react with the NASICON conductor matrix, resulting in $LaPO_4$ particle formation instead of original LLTO, which is believed to improve the morphology at the matrix / particle interface. To investigate the importance of chemical reaction at the interface to the formation of space charge layer, LAGP-La_2O_3 composite has been fabricated to assess their microstructure, phase composition and electric conductivity. The results are compared and contrasted with the LATP-La_2O_3 systems in the previous work.

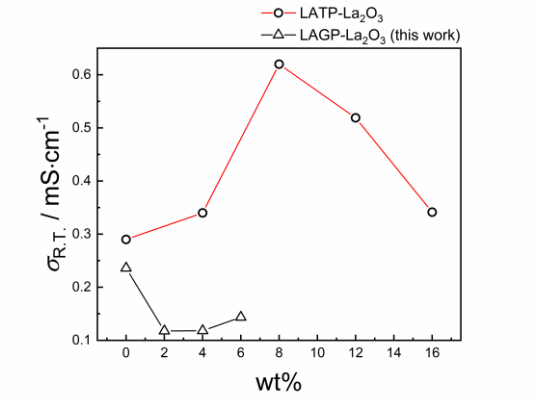


Fig. 1 Conductivity as a function of La_2O_3 content in LATP-La_2O_3 and LAGP-La_2O_3 systems.

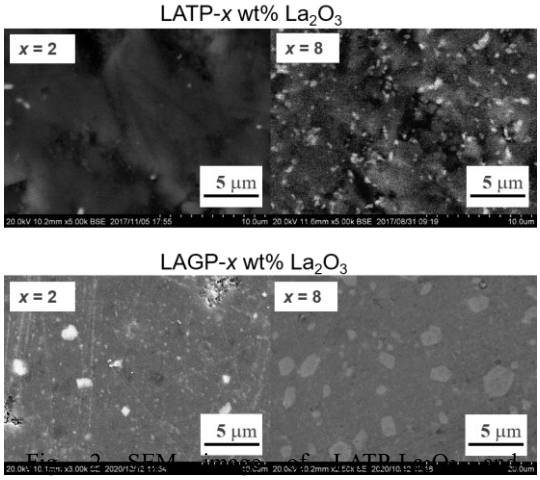


Fig. 2 SEM images of LATP-La_2O_3 and LAGP-La_2O_3 systems with different La_2O_3 content (white particles in both systems).

２．実験

Synthesis of LAGP

Stoichiometric amounts of Li_2CO_3, γ-Al_2O_3, GeO_2 and $NH_4H_2PO_4$ were mixed with an aid of ethanol in an auto-grinder for 5 hours, dried in vacuum at 120 °C and then calcined at 900 °C for 6 hours. The calcined product was crushed to form LAGP precursor powder.

Fabrication of LAGP-La_2O_3 composite

The La_2O_3 powder (100 nm in size) and LAGP precursor were mixed by 5-hour ball-milling to obtain uniform dispersion and small initial particle size. After drying in vacuum at 120 °C, the powder mixture was iso-statically pressed at 200 MPa and sintered at 800 °C for 10 hours.

３．結果および考察

As shown in Fig. 1, while the conductivity of LATP-La_2O_3 composite exhibits a peaking behaviour as a function of La_2O_3 content, the LAGP-La_2O_3 composite has significant deteriorated conductivity in comparison to the pristine LAGP. This is largely due to the aggregation of $LaPO_4$ particles as shown by the microstructures in Fig. 2. This difference suggests that the distribution of secondary particles in the lithium-ion conductor matrix must be optimised in order to obtain a success improvement in electric conductivity.

[1] C.C. Liang *et.al.*, *J. Electrochem. Soc*. **120**, (1973) 1289.
[2] J. Maier, *Solid State Ionics.* **18** (1986) 1141.
[3] H. Onishi *et. al.*, *Electrochem.* **84**, (2016) 967.
[4] F. Song *et. al.*, *J. Alloys Compd* **853** (2021) 157089.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G03

室温マグネシウムイオン伝導性を示す分子結晶 $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2(CH_3OC_5H_9)_2$ の合成

○守谷誠[1]，太田隆明[1]，内山翔太[1]（静岡大[1]）

Synthesis of Molecular Crystalline Electrolyte $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2(CH_3OC_5H_9)_2$ with Room-Temperature Mg-Ion Conductivity

Makoto Moriya,[1] Takaaki Ota,[1] and Shota Uchiyama[1] (Shizuoka Univ.[1])

１．目的

固体電解質の候補として、分子結晶が注目を集めている。分子結晶電解質は有機基質と金属塩からなり、結晶格子中には分子によって構成されたイオン伝導パスを介し、選択的なイオン伝導性を発現させることを特徴とする。本研究では我々がこれまで行ってきた分子結晶電解質の開発例 [1] を参考に、マグネシウムイオン伝導性分子結晶電解質の開発を検討した。

２．実験

出発原料に $N(SO_2CF_3)_2$ アニオン(TFSA)を有する $Mg(TFSA)_2$ に 2 倍モル量のシクロペンチルメチルエーテル(CPME)を作用させることにより、生成物として $Mg(TFSA)_2(CPME)_2$ を無色透明の単結晶として得た。この結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行うことにより、$Mg(TFSA)_2(CPME)_2$ の結晶構造とパッキング構造を明らかにした。また、得られた単結晶を粉砕した後に加圧成型することにより得たペレットを用い、イオン伝導度とマグネシウムイオン輸率を評価した。[2]

３．結果および考察

単結晶 X 線構造解析によって明らかにした $Mg(TFSA)_2(CPME)_2$ のパッキング図より、イオン伝導パスと見なせるマグネシウムイオンの規則的配列が構築されていることを確認した(Figure 1)。この結果を参考に、$Mg(TFSA)_2(CPME)_2$ の結晶状態におけるイオン伝導度を評価したところ、10 °C - 40 °C の範囲でイオン伝導性が確認された。多くの無機固体電解質がマグネシウムイオン伝導性の発現に数百度の加熱を要するのに対し、今回開発した $Mg(TFSA)_2(CPME)_2$ は室温付近においても 10^{-7} S cm^{-1} (30 °C)というイオン伝導性を示した。既報の手法を参考に、マグネシウム金属を電極に用いた直流分極測定と交流インピーダンス測定を行うことにより、マグネシウムイオン輸率を算出した(Figure 2)。その結果、0.74 という比較的高いマグネシウムイオン輸率が得られた。これらの結果は、マグネシウム伝導性固体電解質の候補として分子結晶に大きな可能性があることを示す結果である。

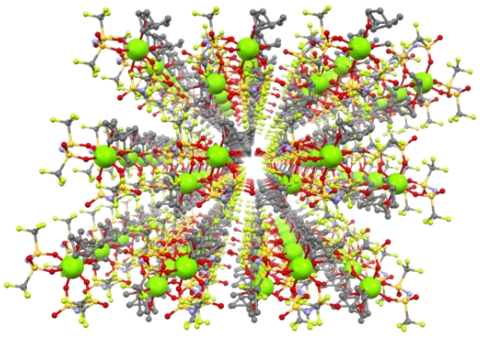


Figure 1. Packing view of $Mg(TFSA)_2(CPME)_2$ along the c-axis. Mg-ions are emphasized as a green large sphere. (H atoms are omitted for clarity.)

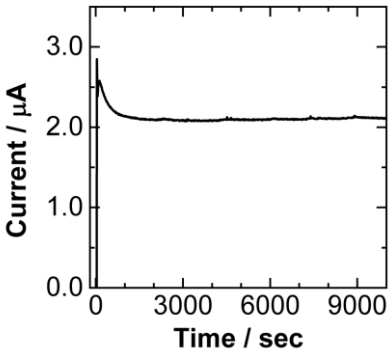


Figure 2. Time dependence of current with DC polarization voltage of 1.0 V for Mg | Mg(TFSA)2(CPME)2 | Mg at 40 °C

(1) K. Tanaka, et. al., Nano Lett.. **20**, 8200 (2020)., M. Moriya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **18**, 634 (2017)など
(2) T. Ota, et al., *Frontiers Energy Res. in press*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G04

マグネシウム二次電池用正極材料 $MgMn_2O_4$ の表面処理による正極特性の改善と結晶・電子構造解析

○井村 智哉、北村 尚斗、石田 直哉、井手本 康 （東理大理工）

Improvement of positive electrode characteristics by surface treatment of $MgMn_2O_4$ positive electrode material for magnesium secondary batteries, and crystal / electronic structure analysis

Tomoya Imura, Naoto Kitamura, Naoya Ishida, Yasushi Idemoto (Tokyo University of Science)

１．目的

マグネシウム二次電池は、二価の Mg^{2+}が放充電に寄与するため高容量を示すことが期待されており、ポストリチウムイオン電池として精力的に研究されている。その正極材料としてスピネル型構造を有する $MgMn_2O_4$ などが注目されているが [1]、Mn^{3+}の存在によりヤーンテラー歪みが生じ立方晶を保てず正方晶に転移することにより、サイクル特性が維持できないことなどが問題点としてあげられる。以前、当研究室では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, Al 化合物を表面修飾することで、電極特性を改善することが報告した [2]。このような背景から、当研究ではまず 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、修飾処理が結晶・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。

２．実験

$MgMn_2O_4$ (MMO)は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、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を加え、撹拌・乾燥後、600°C, 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)。相の同定や格子定数の算出には粉末 X 線回折を用い、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有無や表面修飾による他元素への影響などを検討する際には X 線光電子分光法を用いた。電極特性は放充電試験を用いて評価した。さらに放射光 X 線回折測定(BL19B2 , SPring-8)を用いた Rietveld 法による結晶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 X 線吸収分光法(BL14B2 , SPring-8)による XAFS 解析も行った。

３．結果および考察

$MgMn_2O_4$ (MMO)について粉末 X 線回折を行った結果、主要なピークは正方晶のスピネル型構造($I4_1/amd$)に帰属された。また、ICP-AES の結果、Mg:Mn 比が 0.96:2.04 となり、仕込み組成の Mg:Mn=1:2 と比べると Mg の量がやや少ないが、概ね組成を制御することができた。このようにして得られた MMO について Zr 化合物の修飾を行い、粉末 X 線回折測定を行った。その結果、修飾後の試料も正方晶のスピネル型構造に帰属できた。さらに X 線光電子分光法の結果より 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。これらの試料について放充電試験を行い、Zr 修飾の影響を検討した。Fig.1 に MMO のサイクル数と放電容量の関係を示す。この図より、表面修飾後の試料の放電容量維持率が高いことが確認できる。また Fig.2 に MMO の EXAFS 振動のフーリエ変換を示す。この図から、歪みが表面修飾により少し緩和されていることが示唆された。よってこれらの結果から表面修飾の有用性が確認された。

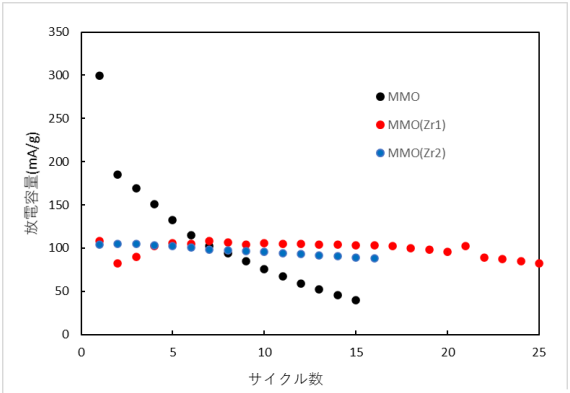


Fig.1　MMO のサイクル数と放電容量の関係

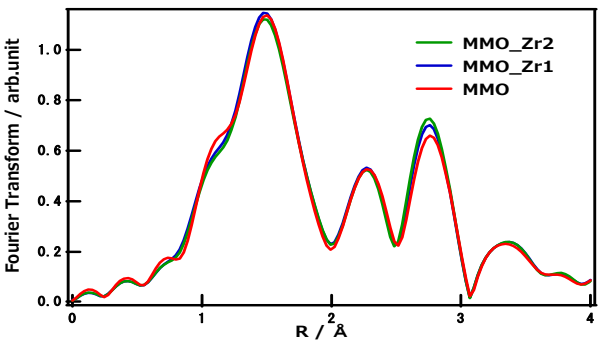


Fig.2 Mn K 端の EXAFS 振動のフーリエ変換

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

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション2（学生講演）

座長:丹羽 栄貴(三重大学)

2021年3月22日(月) 13:15 ～ 14:00 S7会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[1G05(学生講演)] ペロブスカイト関連構造をもつ酸フッ化物を母体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）

13:15 ～ 13:30

[1G06(学生講演)] 種々の固/固界面における電気二重層効果及び電荷キャリアー蓄積の静的・動的挙動

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

13:30 ～ 13:45

[1G07(学生講演)] オペランドマイクロX線吸収分光法を用いたSOFC空気極近傍の電解質における酸素ポテンシャル二次元分布の実験的評価

○柳 将陽[1]、影山 将汰[1]、木村 勇太[2]、中村 崇司[2]、新田 清文[3]、関澤 央輝[3]、八代 圭司[4]、川田 達也[4]、雨澤 浩史[2] （1. 東北大学大学院工学研究科、2. 東北大学多元物質化学研究所、3. 高輝度光化学研究センター、4. 東北大学大学院環境科学研究科）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1G05

ペロブスカイト関連構造をもつ酸フッ化物を母体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-related 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(LIB)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，電解質が固体で，不燃性であることから，安全な二次電池と期待されている．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フッ化物を母材とする材料にかわる新たな化合物群として，層状ペロブスカイト酸フッ化物に着目した．アニオン複合型層状ペロブスカイトでは，La_2LiHO_3 や Sr_2LiH_3O などの酸水素化物が高いヒドリドイオン伝導性を示すことが報告されている[2]．これらのヒドリドイオン伝導体は，安定な酸化物母構造に対し，欠陥制御によりヒドリドイオンを導入することで，高いイオン伝導性を実現している．フッ化物イオンはヒドリドイオンと価数が等しく，イオン半径も同程度なことから，上述した材料設計指針が，フッ化物イオン伝導体の開発にも有効であると予想される．そこで本研究では，ヒドリドイオン伝導体 Ba_2ScHO_3 と同型となる Ba_2ScO_3F 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[3,4]．

2．実験

$Ba_{2-x-y-z}K_{x+y}La_zScO_{3-y/2}F_{1-x+z}$ は，Ar 雰囲気下において固相法で合成した．Sc_2O_3，$BaCO_3$，BaF_2，KF，LaF_3 を，適切なモル比で混合し，850ºC で 24 時間焼成を行った．その後，さらに粉砕・混合し，1075ºC，48 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 で一軸圧縮成型し，1075ºC，24 時間焼結して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，2 端子交流インピーダンス法により導電率を評価した．

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．$BaCO_3$ 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，層状ペロブスカイト相が主相であった．Fig. 2 に，$Ba_{2-x-y-z}K_{x+y}La_zScO_{3-y/2}F_{1-x+z}$ 焼結体の導電率の温度依存性を示す．酸化物イオン空孔の導入を意図した $Ba_{1.9}K_{0.1}ScO_{2.95}F$ では，定比の Ba_2ScO_3F より導電率が低下した．一方，格子間フッ化物イオンあるいはフッ化物イオン空孔の導入を意図した $Ba_{1.95}La_{0.05}ScO_3F_{1.05}$，$Ba_{1.95}K_{0.05}ScO_3F_{0.95}$ では，導電率が向上した．特に低温において，$Ba_{1.95}K_{0.05}ScO_3F_{0.95}$ が高い導電率を示した．これらの結果から，層状ペロブスカイト酸フッ化物では準格子間拡散よりも空孔拡散が有利であると考えられる．さらに，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った．発表では，イオン導電率に加え，欠陥濃度の最適化・キャリア同定の詳細な結果についても報告する．

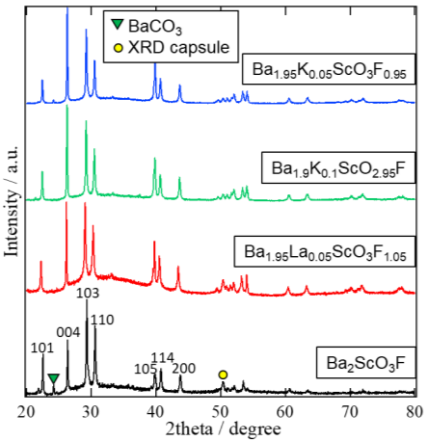


Fig. 1. $Ba_{2-x-y-z}K_{x+y}La_zScO_{3-y/2}F_{1-x+z}$ の XRD パターン．

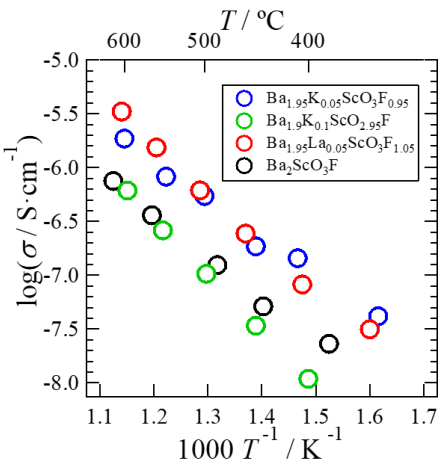


Fig. 2. $Ba_{2-x-y-z}K_{x+y}La_zScO_{3-y/2}F_{1-x+z}$ の導電率の温度依存性．

(1) M. Anji Reddy, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011), 17059-17062.
(2) G. Kobayashi, *et al.*, *Science*, **351**, 6279 (2016), 1314-1317.
(3) F. Takeiri, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **58** (2019), 4431-4436.
(4) L. Richard, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **6** (1996), 1219-1224.

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

1G06

固/固界面への $LiNbO_3$ 極薄膜挿入による電気二重層変調挙動の高速化

○高柳　真[1,2]，土屋 敬志[1]，井村 将隆[1]，小出 康夫[1]，樋口 透[2]，寺部　一弥[1]（NIMS[1]，東理大[2]）

Accelerated Dynamics of Electric Double Layer at Solid/Solid Interface Caused by $LiNbO_3$ Insertion

M. Takayanagi[1,2], T. Tsuchiya[1], M. Imura[1], Y. Koide[1], T. Higuchi[2], and K. Terabe[1] (NIMS[1], Tokyo Univ. Sci.[2])

1．目的

固体電解質内のイオン濃度変調によって固体電解質/電極界面で生じる電気二重層(EDL)効果は、全固体電池やキャパシタ等のイオニクスデバイスの動作性能への影響が示唆されるものの、直接的に観察するのは容易でない。我々は化学的に不活性なダイヤモンドとリチウム電解質の界面を有するトランジスタを利用し、EDL が誘起する電荷をホール測定で定量評価出来ることを報告した[1,2]。そこで今回は全固体電池の正極コート層として知られる $LiNbO_3$ (LN)[3]を中間層とする EDL トランジスタ(EDLT)を作成し、EDL 変調の静的・動的挙動を調査した。その結果、3～5 Å の極薄の中間層挿入による応答速度の劇的な高速化を観測したので、これについて報告する。

2．実験

単結晶ダイヤモンド(100)基板を MP-CVD 法を用いて水素終端化したものをチャネルに利用し、全固体 EDLT を作製した(図 1)。固体電解質にはこれまでに動作が確認されている Li_2O-SiO_2-ZrO_2(LSZO)を用い[1,2]、LSZO と水素終端ダイヤモンドとの間に中間層として LN を挿入した。ホール測定より EDL 効果によるキャリア蓄積現象及び EDL 容量を確認した。また、ゲート電極にパルス電圧を印加することで、EDLT の応答速度についても測定を行なった。

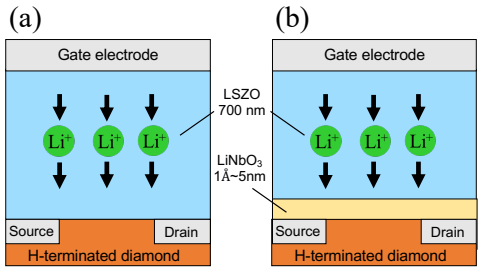


Fig. 1 (a) LSZO-EDLT, (b) LN-EDLT の模式図

3．結果および考察

固体電解質に LSZO(700 nm 厚)のみを用いた EDLT(LSZO-EDLT)、及び 1 Å～5 nm 厚の LN 中間層を挿入した EDLT(LN-EDLT)の応答速度の温度依存性を図 2 に示す。電解質が LSZO のみの LSZO-EDLT は 298 K での応答速度 $1/\tau$= 410(τ=2.4 m 秒)であり、温度に対して急峻な変化を示した(E_a=0.62 eV)。LSZO の伝導度の E_a とも一致する。イオン伝導抵抗 R と EDL 容量 C の直列回路で表される電気二重層キャパシタの等価回路を仮定すれば(τ=RC)、$1/\tau$ に見られる E_a がイオン伝導度($1/R$)のそれと一致すると考えれば合点が行く。しかし、LN-EDLT の場合、図 2 中に示す様に LN 挿入による電解質全体のイオン伝導度($1/R$)への影響はほとんどないにも関わらず、5 nm の LN を挿入した LN-EDLT では $1/\tau$= 5300(τ=150 μ 秒)と LSZO-EDLT に比べて 1 桁以上高速化した。図 3 に示す様にこの高速化は LN を 5 nm から 3 Å まで薄膜化しても維持される一方、1 Å では完全に消失した。

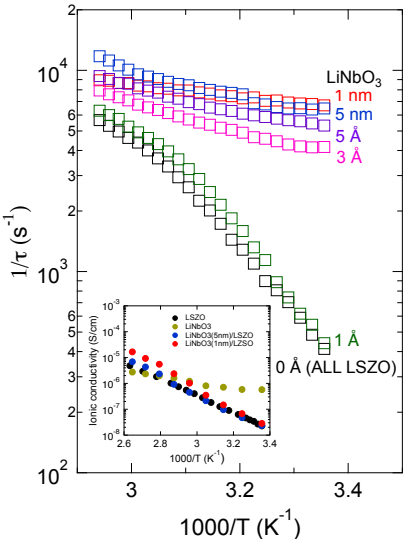


Fig. 2 応答速度の温度依存性

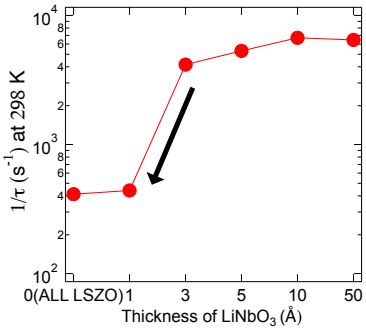


Fig. 3 応答速度の LN 膜厚依存性

中間層挿入による応答速度の高速化は何を表しているだろうか。先述の等価回路のうち、R は LSZO-EDLT と LN-EDLT で共通であると考えると、$1/\tau$ の 1 桁もの違いを生じ得るのは C しかない。つまり先述の高速化は、LN 界面の C が LSZO 界面よりも 1 桁以上小さいことに起因すると考えられる。実は、ホール測定で得られる LSZO 界面、LN 界面の C は大差がなく一見矛盾する様に見えるが、これは C の電圧依存性と関係する違いである。すなわち、ホール測定では Li^+ 欠損側の C を得ているのに対し、パルス応答では主により Li^+リッチ側の C を反映するため、両界面の C の違いは Li^+リッチ側でのみ顕著であると考えられる。ホール測定を適用できるのはダイヤモンドの抵抗が比較的低い Li^+欠損側のみでありダイヤモンドが絶縁体化する Li^+リッチ側の C を測定出来ない欠点があったが、今回の結果からパルス応答を併用することでホール測定の適用範囲外の C まで評価できる可能性が示唆された。

【参考文献】[1]高柳ら，電気化学会第 87 回大会(2020), [2]T. Tsuchiya, M. Takayanagi, T. Higuchi, K. Terabe et al., submitted, [3] N. Ohta et al., Electrochem. Commun. 9, 1486 (2007)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G07

オペランドマイクロX線吸収分光法を用いたSOFC空気極近傍の電解質における酸素ポテンシャル二次元分布の実験的評価

○柳将陽[1]，影山将汰[1]，木村勇太[1]，中村崇司[1]，新田清文[2]，関澤央輝[2]，八代圭司[1]，
川田達也[1]，雨澤浩史[1]
（東北大[1]，高輝度光化学研究センター[2]）

Experimental Evaluation of 2D-Distribution of Oxygen Potential in SOFC Cathode/Electrolyte Interface by Using *Operando* Micro X-Ray Absorption Spectroscopy

M. Yanagi[1], S. Kageyama[1], Y. Kimura[1], T. Nakamura[1], K. Nitta[2], O. Sekizawa[2], K. Yashiro[1], T. Kawada[1] and K. Amwzawa,[1] (Tohoku Univ.[1], JASRI.[2])

１．目的

固体酸化物形燃料電池（SOFC）の電解質では，電極間の酸素ポテンシャル差に起因する酸素ポテンシャル分布が形成されるが，その様子は電池の作動条件によって大きく変化する．この酸素ポテンシャル分布を理解することは，SOFC 構成材料の熱力学的・機械的安定性を担保し，セル構造や作動条件を最適化する上で重要である．SOFC 電解質における酸素ポテンシャル分布は，これまで主に数値解析による検討が多く行われてきた[1]．しかし，これを実験的に評価した例は少なく[2]，特にオペランド評価した例は皆無である．以上を踏まえ本研究では，通電下の SOFC 電解質における酸素ポテンシャル分布をオペランド評価することを目的とした．微量の Mn を固溶させたイットリア安定化ジルコニア（Mn-YSZ）を電解質に用い，オペランドマイクロ X 線吸収分光法により，電解質における Mn の価数状態を高位置分解で計測することで，分極に伴う電極／電解質界面における酸素ポテンシャルの二次元分布を得た．

２．実験

Fig. 1 に，測定に用いた三極セルの概略図を示す．電解質には，8YSZ（$(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$）に 5 mol%の Mn_2O_3 を固溶させた Mn-YSZ の焼結体を用いた．電解質（約 4 mm × 4 mm × 3 mm）の片面には作用極としてくし状緻密 Pt 膜（幅 500 μm，膜厚 300 nm）を，裏面，側面には，対極，参照極として多孔質 Pt 電極を設けた．XAS 測定を行う電解質側面は，気相中の酸素との平衡に酸素ポテンシャル分布が影響されないようにするため，パルスレーザー蒸着により Al_2O_3 薄膜を成膜した．XAS 測定は SPring-8, BL37XU で実施した．Kirkpatrick-Beaz ミラーにより入射 X 線を 150 × 120 nm に集光させることで，高位置分解での計測を可能とした．XAS 測定時は，セルの温度を 773 K~973 K，周囲の雰囲気を 0.01~1 bar O_2 とした．

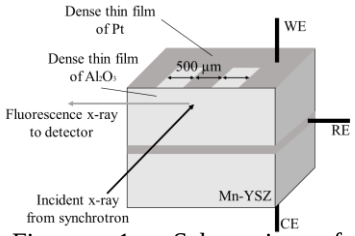


Figure 1. Schematic of electrochemical cell used for *operando* μ-XAS.

３．結果および考察

Mn-YSZ のイオン及び電子伝導率は Mn を添加しても大きくは変化せず，かつ，Mn イオンの価数は 10^{-12} bar 以上の $P(O_2)$（酸素ポテンシャルに相当）では+2~+3 で単調に変化することが報告されている[3]．一方，Mn-*K* 吸収端の XAS スペクトルは，Mn イオンの酸化/還元に伴い，高/低エネルギーにシフトする．これらの結果をもとに，通電下の Mn-YSZ における酸素ポテンシャル変化を，Mn の価数変化としてマイクロ XAS 測定により検出することで，オペランド評価した．

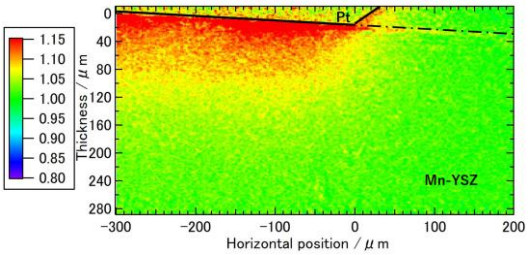


Figure 2. 2D mapping of ratio of fluorescence X-ray at 6544 eV observed under OCV and cathodic polarization of -0.45 V near the electrode/electrolyte interface in 1 bar O_2 at 973 K.

カソード分極（過電圧−0.45 V）下の Pt 緻密膜電極近傍の Mn-YSZ に対し， Mn-*K* 吸収端近傍の 6544 eV にエネルギーを固定した集光入射 X 線を照射・走査し，その際に観測される X 線吸収量の二次元マッピングを行った．OCV 下でも同様の測定を行い，X 線吸収量の比を取ることで，Mn の価数変化を検出した．973 K，1 bar 酸素における結果を図 2 に示す．黒点線下部が電解質断面，黒実線内の領域が Pt 電極に相当する．比が 1 より大きい部位（黄～赤色）では分極により酸素ポテンシャルが低下したことを，1 である部位（緑色）ではポテンシャル変化がないことを表す．これより，カソード分極に伴い，電極直下では強い還元状態が達成されており，この還元状態の影響は三相界面から厚さ方向に約 200 μm，水平方向に約 100 μm 程度に及ぶことなどが明らかとなった．当日は，Choudhury らにより提唱されている両極性拡散に基づく数値解析を用いて行った考察結果についても報告する．

(1) N. S. Choudhury, *et al.*, *JECS.*, **117**, 1384 (1970)., (2) A. Mineshige, *et al*, *SSI*, **135**, 481-485 (2000)., (3) T. Kawada, *et al.*, *SSI*, **50**, 189 (1992).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション3（学生講演）

座長:奥山 勇治(宮崎大学)

2021年3月22日(月) 14:00 ～ 14:45 S7会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[1G08(学生講演)] $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$の相転移挙動と H^-導電特性

○岡本 啓[1,2]、竹入 史隆[1,2]、米村 雅雄[3]、齊藤 高志[3]、池田 一貴[3]、大友 季哉[2,3]、神山 崇[2,3]、小林 玄器[1,2]（1. 分子科学研究所、2. 総合研究大学院大学、3. 高エネルギー加速器研究機構）

14:00 ～ 14:15

[1G09(学生講演)] トンネル型構造をもつ新規プロトン導電体 KNi1-xH2x(PO3)3 yH2Oの熱安定性と電気化学特性

○中島 潤[1]、船越 康生[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）

14:15 ～ 14:30

[1G10(学生講演)] ペロブスカイト型酸化物 $Ba_{1-x}Zr_{0.5}In_{0.5}O_{3-\delta}$の電気化学的特性

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

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1G08

$Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$ の相転移挙動と H^-導電特性化

○岡本啓[1,2]，竹入史隆[1,2]，米村雅雄[3]，齊藤高志[3]，池田一貴[3]，大友季哉[2,3]，神山崇[2,3]，小林玄器[1,2]
（分子研[1]，　総研大[2]，　高エネ研[3]）

Phase transition behavior and H^- conductivity of $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$

Kei Okamoto,[1,2] Fumitaka Takeiri,[1,2] Masao Yonemura,[3] Takashi Saito,[3] Kazutaka Ikeda,[3] Toshiya Otomo,[2,3] Takashi Kamiyama,[2,3] and Genki Kobayashi[1,2] (IMS,[1] SOKENDAI,[2] KEK[3])

1．目的

水素の陰イオンであるヒドリド（H^-）は，一価の形式電荷，適度なイオン半径，大きな分極率といった高速イオン導電に適した特徴をもつ．K_2NiF_4 型構造の H^-導電体 Ba_2LiH_3O は，常圧下で Ba とアニオンが欠損した $Ba_{2-x-y}LiH_{3-2y}O_{1-x}$ ($x \approx 0.1$, $y \approx 0.15$)が安定組成となり，Ba/V_{Ba} (V は欠損)，Li 八面体頂点の H_{ap}/O_{ap}，面内の H_{eq}/V_H がそれぞれ規則配列した超格子を形成する．この規則構造は 300 ºC 付近で不規則化し，この構造相転移によって H^-超イオン導電性が発現する[1,2]．本研究では，高導電相の安定化を目的として，Na 固溶体 $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$ を合成し，Na 固溶量が相転移挙動と導電率に与える影響を調べた．

2．実験

$Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$　($0 \le x \le 0.6$)の合成には高圧合成法を用いた．出発物質の BaO，BaH_2，LiH および NaH を遊星型ボールミルで粉砕・混合した後，プレス成形を行い，キュービックアンビル型高圧合成装置を用いて 2-3 GPa，600-700 ºC で 60 分焼成することで目的物質を得た．得られた試料の構造と組成は，粉末 X 線・中性子回折データを Rietveld 解析することで決定した．各試料のイオン導電率は交流インピーダンス法によって評価し、測定は温度範囲 150-350 ºC，周波数範囲 35 MHz – 0.1 Hz，H_2 気流下でおこなった．DSC 測定は Ar 雰囲気下で試料を Al 密閉パンに封入し，温度範囲 50-400 ºC，昇温・降温速度 10 ºC/min.でおこなった．

3．結果および考察

室温での粉末 X 線回折測定の結果，得られた試料は，いずれの組成においても K_2NiF_4 型構造で帰属できた．さらに，Na 量の増加によってベガード則に従った格子定数の増加が認められたため，Na 固溶体 $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$ の形成が示唆された．

Ba_2LiH_3O への Na 固溶が相転移挙動に与える影響を調べるため，温度範囲 25 ºC ≤ T ≤ 400 ºC で放射光 X 線回折測定をおこなった．Figure 1 に降温過程での Na 固溶体の格子定数変化を示す．いずれの組成においても，Ba_2LiH_3O と同様の正方晶から斜方晶への相転移が認められた．さらに，Na 固溶量の増加に従って，転移温度が低下することが明らかになった．

Figure 2 に各試料のイオン導電率のアレニウスプロットを示す．Na 量の増加に伴い，導電率が急激に上昇する温度が低下する傾向が認められた．また，x = 0.4, 0.6 の試料では 250 ºC 以下の温度域で導電率の一桁以上の向上が確認された．中性子回折による構造解析からは，x = 0.4 の試料で Ba と H_{eq} の欠損量の増加および H_{ap}/O_{ap} の秩序度の低下が認められ，アニオン配列が高導電相に近づいていることが明らかになった．このアニオン配列の変化が，300 ºC 以下での導電率の向上に寄与していると考えられる．

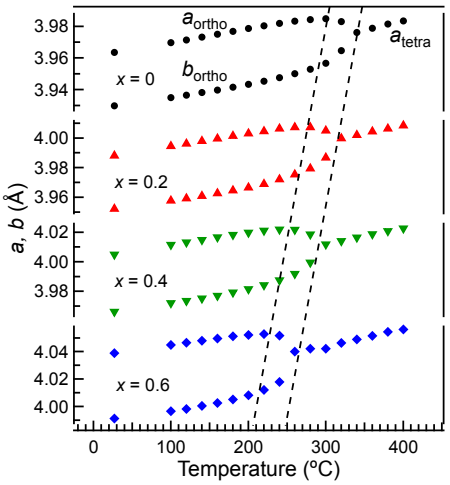


Figure 1: Temperature dependence of lattice constants for $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$ in the cooling process.

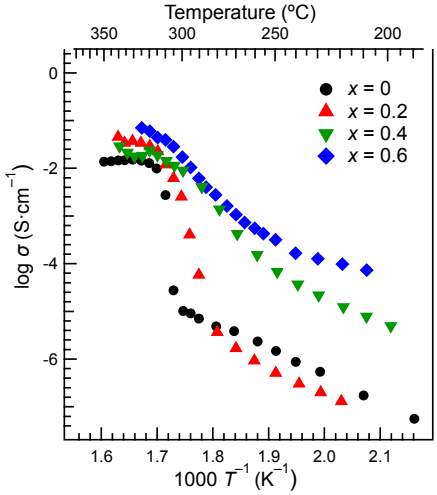


Figure 2: Temperature dependence of the ionic conductivities for $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$.

(1) 小林玄器，渡邉明尋，平山雅章，菅野了次　特開 2017-098067.
(2) F. Takeiri, K. Okamoto, G. Kobayashi *et al.*, under revision.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G09　トンネル型構造をもつ新規プロトン導電体 $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の熱安定性と電気化学特性

○中島潤[1]、船越康生[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] Kousei Funakoshi,[1] Daisuke Mori,[2] Shinya Higashimoto [1] and Yasuaki Matsuda [1] ([1]OIT, [2] Mie univ.)

１．目的

車載用途などを目指した燃料電池は、長期耐久性の確保と発電効率の向上のために 150-200°C の中低温域での作動が切望されている。この実現は、100-500°C の広域温度帯で作動するプロトン固体電解質が不可欠であるが、液、有機、無機いずれの物質系においても目的の材料の開発が困難となっている。

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する。水分子は骨格を形成するカチオンと配位結合するため、高温まで保持される。トンネル型リン酸塩は、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]。水素結合を介さずに形成される骨格と水分子の配位結合は、この物質の構造がより高温域で維持され、高プロトン導電率の発現する可能性を示しているが、300°C 付近での不可逆な相転移が作動温度域の拡大を妨げている。

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。高温焼成でトンネル型構造が得られている $KNi(PO_3)_3$ に着目し[3]、Ni の欠損させる手法でプロトンを導入した $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ を合成し、そ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。得られた試料について、粉末X線回折測定、熱重量測定、交流インピーダンス法によるプロトン導電率測定を行った。

３．結果および考察

本焼成後の粉末 X 線回折測定では、x = 0 - 0.18 の全ての組成において空間群 $R3$ のトンネル型構造に帰属される反射が観測され、トンネル型リン酸塩の単一相の生成が確認された。格子定数は、a 軸, c 軸ともに、x に対して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示唆された。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, $AMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ (A : Rb^+, K^+)で観測された相転移が観測されず、いずれの組成においても 500ºC までトンネル型構造を維持した。

図 1 に無加湿の不活性ガス気流中で測定した $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ のプロトン導電率を示す。$KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ 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。この物質は、150ºC で 4.0 x 10^{-3} Scm^{-1}, 520ºC で 1.0 x 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。

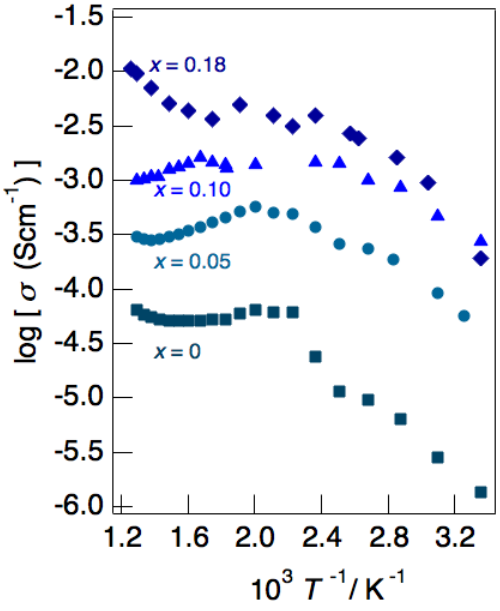


図 1. $KNi_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の導電率の温度依存性

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

1G10

ペロブスカイト型酸化物 $Ba_{1-x}Zr_{0.5}In_{0.5}O_{2.75-x}$ の電気化学的特性

○鳥海　創[1]，北野　翔[2]，幅崎　浩樹[2]，青木　芳尚[2]（1. 北大院総合化学、2. 北大院工）

Electrochemical properties of perovskite-type oxides $Ba_{1-x}Zr_{0.5}In_{0.5}O_{3-\delta}$

Hajime Toriumi[1], Sho Kitano[1], Hiroki Habazaki[1], Yoshitaka Aoki[1] (1. Hokkaido Univ.)

１．目的

アクセプターカチオン M^{3+} を B サイトドープした $Ba(Zr,Ce)O_3$ は、水と酸素空孔の会合を介してプロトン欠陥を生成し、また酸素と酸素空孔の会合を介してホールキャリアを形成するため、加湿高酸素分圧下においてプロトン–ホール混合伝導を示すことはよく知られている[1]。一方で水素還元雰囲気においてプロトン–電子混合伝導性を示す様な材料は、プロトンセラミクスセルの燃料極や水素分離膜として有効と思われるが、その様な材料の報告例は極めて少ない[2]。我々はその様な材料探索の一環として、プロトン伝導性 $BaZr_{0.5}In_{0.5}O_{3-\delta}$ ペロブスカイトについて水素還元雰囲気中での電気伝導性について調査した。その結果 $BaZr_{0.5}In_{0.5}O_{3-\delta}$ とその A サイト欠損相 $Ba_{1-x}Zr_{0.5}In_{0.5}O_{3-\delta}$($x$=0.1, 0.2)が、水素雰囲気中で金属的な伝導性を示すことを見出した。本研究では、この材料の詳細な伝導性について、電気伝導率測定および熱重量測定などにより詳しく調べた。

２．実験

$Ba_{1-x}Zr_{0.5}In_{0.5}O_{2.75-x}$ (x = 0－0.2; BZI)は固相法により合成した。$BaCO_3$, In_2O_3 および ZrO_2 を化学量論比で混合し、それを 900ºC で 12h か焼した。再び混合粉砕した後、1300 ºC で 12h 焼成した。最後に粉砕混合して得た粉末を一軸プレスおよび静水圧プレスにより成型し、1500 ºC で 12h 焼結することで、直径約 10mm の緻密焼結体を得た。試料は XRD、TG-DTA および In-*K* XAFS などにより評価した。伝導率測定は作製した緻密焼結体の両面を厚さ 1mm 程まで研磨した後 Pt ペーストを焼き付け電極とした。電気伝導率は交流インピーダンス分光法および DC4 端子法により伝導率を測定した。初めに試料を加湿 Ar 中で 800 ºC から 200 ºC まで冷却しながら伝導率を測定し、その後再び 800 ºC まで加熱し乾燥 H_2 に切り替え約 30h 保持し、同雰囲気中再び冷却しながら伝導率を測定した。

３．結果および考察

得られた焼結体の粉末 XRD パターンからいずれも立方晶のペロブスカイト構造であることを確認した。また焼結体の色は乳白色であった。図 1 に x = 0, 0.2 の試料の加湿 Ar および乾燥 H_2 中での伝導率のアレニウスプロットを示す。加湿 Ar 中の伝導率はプロトン伝導によるものであり x = 0 および 0.2 について、大きな差はみられなかった。一方乾燥 H_2 中では伝導率に違いが現れた。x = 0 の場合、乾燥水素中で加熱した伝導率は Ar 中に比べ 800 ºC では約二倍、また 400 ºC では一桁上昇した。更に 400 ºC 以下では伝導率がほぼ一定となった。x = 0.2 の場合、800 ºC から 200 ºC まで 10^{-2} S cm^{-1} 以上の一定の値を示した。また乾燥 H2 中で測定した後の試料は、黒色化していた。熱重量分析から、x = 0 および 0.2 の試料は、乾燥 H_2 中 700℃で加熱すると格子酸素をモル比でそれぞれ約 0.28 および 0.45 失い、準安定的な還元相へと変化した。In-*K* XAFS 測定から、この格子酸素の減少により In^{3+} が In^{+} へ還元していることを確認した。従って水素還元によって得られる準安定相は珍しい In(I)状態からなる酸化物と同定された。従って In(I)由来の $5p^2$ 電子の伝導により、10^{-2} S cm^{-1} 程度の金属的な電気伝導率が発現したと考えられる。更に圧力－水素－温度(PCT)曲線の測定から、還元相には水素ガスが挿入されることが示唆された。

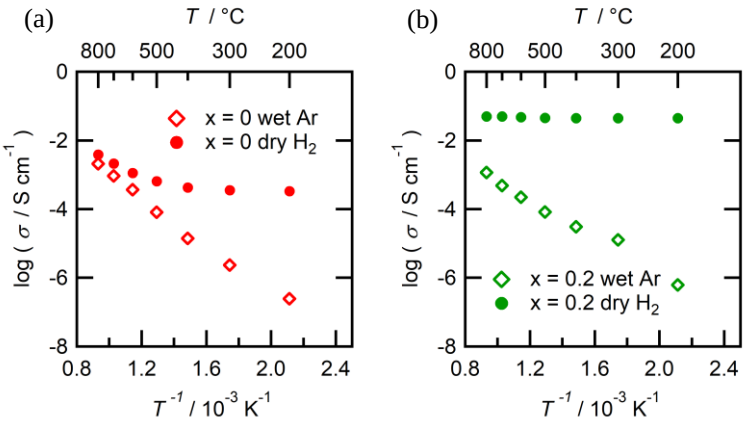


図 1. $Ba_{1-x}Zr_{0.5}In_{0.5}O_{2.75-x}$ (a)x=0 および(b)x=0.2 の加湿 Ar および乾燥 H_2 雰囲気における電気伝導率のアレニウスプロット

(1) H. Uchida, N. Maeda, and H. Iwahara, *Solid State Ionics* **11**, 117 (1983).
(2) S.S. Hashim, M.R. Somalu, K.S. Loh, S. Liu, W. Zhou, and J. Sunarso, *Int. J. Hydrog. Energy* **43**, 15281 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション4（一般講演/学生講演）

座長:兵頭 潤次(九州大学)

2021年3月22日(月) 15:15 ～ 16:00 S7会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[1G11(学生講演)] プロトン固体酸化物セルの作製と界面層の影響

○秋元 克哉[1]、北野 翔[2]、幅崎 浩樹[2]、青木 芳尚[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学工学研究員）

15:15 ～ 15:30

[1G12(一般講演)] バリウムジルコネート系プロトン導電性酸化物における水和および酸化還元時の化学ひずみ

○佐藤 隆太[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1]、山内 孝祐[2]、見神 祐一[2]、黒羽 智宏[2]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学、2. パナソニック）

15:30 ～ 15:45

[1G13(一般講演)] Ybをドープした $BaZrO_3$のプロトン伝導特性と燃料電池への応用

○奥山 勇治[1]、黒羽 智弘[2]、見神 祐一[2]、山内 孝祐[2]、島田 寛之[3]、山口 祐貴[3]、水谷 安伸[3] （1. 宮崎大学、2. パナソニック株式会社、3. 産業技術総合研究所）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1G11

プロトン固体酸化物セルの作製と界面層の影響

○秋元克哉[1]，北野翔[2]，幅崎浩樹[2]，青木芳尚[2]（北大院総化[1]，北大院工[2]）

Fabrication of Proton Solid Oxide Cell and Effect of Interface Layer
Katsuya Akimoto,[1] Sho Kitano,[2] Hiroki Habazaki,[2] and Yoshitaka Aoki[2]
(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.,[1] Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.[2])

１．目的

水蒸気電解(EC)／燃料電池(FC)の可逆動作可能なプロトニック固体酸化物セルは，自然エネルギー由来の電力に対する平準化技術として注目される．本研究では，$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_3$(BZCYYb)をベースとしたセルについて、固相反応焼結および固相プロセスで作製した 2 種類のセルを作製し，500-600°C で可逆性能評価を行った．更に固相法で作製したセルについては，電解質-空気極界面に $La_{0.6}Sr_{0.4}O_3$(LSC)超薄膜層を導入したセルも作製し，LSC 界面層導入による DC 出力特性の改善を検討した．

２．実験方法

反応焼結プロセスについて，BZCYYb および NiO を 2:3(w/w)になるように原料粉を混合し，ポアフォーマーを所定量添加した後，一軸および静水圧プレス成形してアノードサーメット用グリーンペレットを得た．この表面にアノード機能層および電解質膜として，それぞれ BZCYYb-NiO 混合ペーストおよび BZCYYb ペーストをスピンコートし，1400°C で 18 時間加熱して一体焼結した．固相プロセスについては，クエン酸ゲル化法にて 1400°C で 4 時間焼成し作製した BZCYYb 粉末を用いて，反応焼結法と同様な手順でサーメットアノード/電解質膜－グリーンペレットを調整し, 1350°C で 4 時間加熱し一体焼結した. LSC 超薄膜層(~10 nm)は RF スパッタリング法により蒸着した．さらに $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (LSCF)カソードをスクリーンプリントすることにより，セルを作製した．EC/FC 可逆性能試験は，燃料極側に加湿水素，空気極側に加湿空気を供給して行った．

３．結果および考察

反応焼結プロセスにて作製したセルは，電解質表面からの水素リークにより，時間経過に伴う開回路電圧(OCV)および出力の低下が確認されたことから，同プロセスによるセルの作製は難しいと判断した．

固相プロセスで作製したセルについては，時間経過に伴う劣化は確認されず，安定に動作することを確認した．図 1 に LSC を蒸着したセルと蒸着していないセルの各温度における電流-電圧曲線を示す．図 1 において正および負の電流領域は，それぞれ EC および FC モードに相当する．EC モードの場合，LSC 界面層無のセルは 1.3 V(熱中立点)において，600 および 500°C にて，それぞれ 0.59 および 0.35 A cm^{-2} の電解電流を示したのに対し，LSC 界面層有のセルはそれぞれ 0.58 および 0.32 A cm^{-2} を示した．従って電解性能に関し，LSC 界面層の有無による差はみられなかった．

LSC 界面層有および無のセルについて，FC モードにおける電流-電圧−出力曲線を図 2 に示す．LSC 界面層無のセルは 600 および 500°C にて，それぞれ 297 および 145 mW cm^{-2} を示したのに対し，LSC 界面層有のセルはそれぞれ 711 および 432 mW cm^{-2} を示し，よって界面層により出力が 2 倍以上に増加することがわかった．さらに，LSC を蒸着したセルについては, 50 時間にわたる EC/FC モードの繰り返し可逆作動においても，セルの劣化は確認されず，耐久性も有することが示唆された．

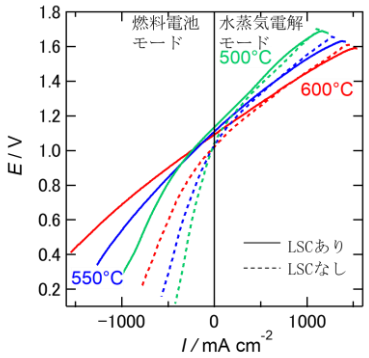


図 1 可逆動作時の電流-電圧曲線

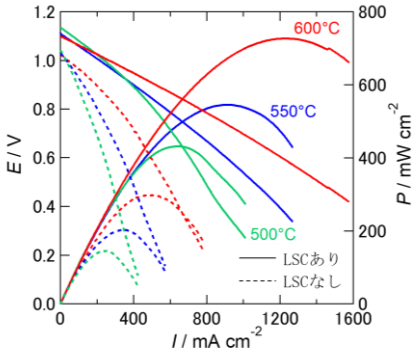


図 2 FC モードにおける電流-電圧-出力曲線

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G12

バリウムジルコネート系プロトン導電性酸化物における水和および酸化還元時の化学ひずみ

○佐藤 隆太[1]，八代 圭司[1]，川田 達也[1]，山内 孝祐[2]，見神 祐一[2]，黒羽 智宏[2]，
木村 勇太[1]，中村 崇司[1]，雨澤 浩史[1]（東北大[1]，パナソニック[2]）

Chemical strain during hydration and redox in barium-zirconate-based proton conductors
Ryuta Sato[1], Keiji Yashiro[1], Tatsuya Kawada[1], Kosuke Yamauchi[2], Yuichi Mikami[2], Tomohiro Kuroha[2],
Yuta Kimura[1], Takashi Nakamura[1], Koji Amezawa[1] (1ohoku University[1], Panasonic[2])

１．目的

プロトン導電性酸化物形燃料電池(PCFC)は高燃料利用率、低温で動作可能であることから注目されている。PCFC の電解質材料として用いられるプロトン導電性酸化物は温度や雰囲気に依存して格子定数が変化することが知られている。これは、熱膨張に加えてキャリア濃度の変化に伴う化学膨張が生じるためであり、セル内での複雑な応力発生の原因となっている[1]。Zhu らの研究グループは、高酸素分圧下において酸化還元による欠陥と水和による欠陥が同程度の濃度で存在し得ることを報告しているが[2]、そのような場合、化学膨張は水蒸気分圧と酸素分圧の双方に影響を受けると考えられる。このうち、水和の影響については、Anderson らによる HT-XRD の測定等の報告があるが[3]、酸化還元の影響を含む格子定数変化は未だ議論の余地がある。本研究では、報告例の少ない $Ba(Zr,Yb)O_3$ 系について水和および酸化還元に伴う複数の欠陥種を考慮した場合の格子定数の変化を測定し、熱・化学膨張挙動を評価することを目的とした。

２．実験

試料粉末は $BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_3$(BZYb20)焼結体を粉砕して得たものを使用し、熱重量測定および HT-XRD 測定を行うことで欠陥濃度および格子定数の算出を行った。酸素の取り込みによる欠陥濃度変化は、非加湿雰囲気おいて 700℃～1100℃の温度で酸素分圧酸素分圧を 0.01bar、0.1bar、0.3bar、1.0bar としたときの重量変化から算出し、水の取り込みによる欠陥濃度変化は低酸素分圧下において 500℃～800℃の温度で水蒸気分圧を 0.006bar、0.012bar、0.023bar としたときの重量変化から算出した。

格子定数の決定は 200℃～900℃において加湿または非加湿の O_2 混合 N_2 ガスを用いて雰囲気を制御し HT-XRD 測定を行い、得られた回折パターンを解析することで算出した。

また、プロトン導電性酸化物の水和および酸化還元による欠陥濃度変化に伴う格子定数の変化を評価するため、水和および酸化還元により発生する欠陥種を考慮した格子膨張モデルを作成した。

３．結果および考察

熱重量測定より、BZYb20 の水の取り込みによる欠陥濃度変化を算出した。水の取り込みの標準エンタルピー変化ΔH_W°と標準エントロピー変化ΔS_W°はそれぞれ-89.4kJmol^{-1}、-102.1Jmol^{-1}K^{-1}であった。また、BZYb20 においては酸素の取り込み量は他の欠陥濃度変化に比べ小さく、報告されていたような酸化還元による欠陥濃度変化は無視できることが示唆された。酸素の取り込みによる格子定数変化は小さいと考えられることから、格子定数の変化を熱膨張と水和による影響のみを考慮したモデルによりフィッティングすることで評価したところ、BZYb20 の化学膨張係数 β_W は 2.5×10^{-2} となった。この値は代表的なバリウムジルコネート系プロトン導電性酸化物である $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_3$(BZY20)で報告されている化学膨張係数よりも小さく、化学膨張の応力への影響は相対的に小さいことが分かった。

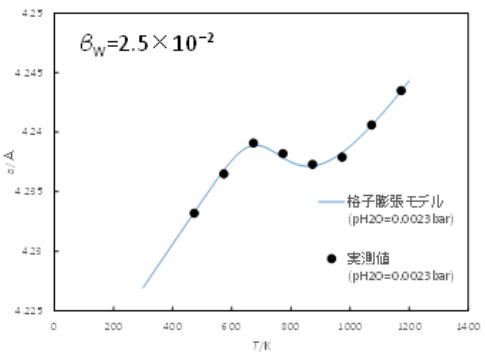


Fig. 1 Comparison between actual measurements by HT-XRD and lattice expansion model

(1) A. Dubois et al, *J.Electrochem.Soc.*, **166,** F1007 (2019)
(2) Huayang Zhu et al., *Journal of The Electrochemical Society*, **165** (9), F581-F588 (2018)
(3) Annika K.E. Andersson et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **97**(8), 2654-2661 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G13

Yb をドープした $BaZrO_3$ のプロトン伝導特性と燃料電池への応用

○奥山 勇治[1]、黒羽 智弘[1,2]、見神 祐一[2]、山内 孝祐[2]、島田 寛之[3] 、山口祐貴[3]、水谷 安伸[3]
（宮崎大学[1]、パナソニック株式会社[2]、産業総合技術研究所[3]）

Proton transport properties of ytterbium doped barium zirconate and its application to fuel cell
Y. Okuyama[1], T. Kuroha[1,2], K. Yamauchi[2], Y. Mikami[2], H. Shimada[3], Y. Yamaguchi[3], Y. Mizutani[3]
(Univ. of Miyazaki[1], Panasonic Corporation[2], 3: National Institute of AIST[3])

１．目的

プロトン伝導性セラミックスは 400-800℃で高いイオン伝導度を示すことから中温度作動型燃料電池の固体電解質として期待されている材料である。$BaCeO_3$ 系のプロトン伝導性セラミックスは高い伝導性を有しており燃料電池を構成した際も高い出力が得られるが二酸化炭素に対して化学的安定性に乏しいことから耐久性に課題がある。一方で $BaZrO_3$ 系のプロトン伝導性セラミックスは高い伝導性とともに二酸化炭素に対する化学的安定性も比較的高いことが知られており、プロトン伝導性セラミックスを電解質とした燃料電池（Protonic ceramic fuel cell: PCFC）の電解質として期待されている[1]。$BaZrO_3$ 系の PCFC の出力は $BaCeO_3$ 系に比べて劣る。その要因は電極過電圧の高さや Ni 固溶に伴う導電率の大幅な低下が挙げられる[2]。特に Y を添加した $BaZrO_3$ は Ni と反応して BaY_2NiO_5 を形成することで導電率を低下させる以外にセルへのひび割れなどを起こす可能性がある。そこで本研究では Ni と反応して複合酸化物を形成しない Yb をドープした $BaZrO_3$ 着目した。Yb をドープした $BaZrO_3$ の導電率、プロトン溶解量から Ni 固溶への影を明らかにすると共にアノード支持型の PCFC を構成した際の出力特性、発電効率などを明らかにした。

２．実験

化学溶液法によって合成した $BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$(BZYb20)の電気伝導度及び熱重量測定を行った。電気伝導度測定は交流２端子法により 1.9%H_2O-1%H_2-Ar 雰囲気下で 200-800℃で測定を行った。さらに、酸素分圧依存を調べることで正孔伝導度を評価した。プロトン溶解量は熱重量分析における水和時の重量変化量より求めた。NiO を添加した BZYb20 においても同様の実験を行い、Ni 固溶の影響を明らかにした。

BZYb20 を電解質としたアノードサポート PCFC の電流電圧特性、出力特性を評価した。さらにカソード側の出口ガスの水蒸気量変化を $CaZrO_3$(+In_2O_3)を用いた水素センサと YSZ を用いた酸素センサで測定することで PCFC を流れるプロトン電流を評価した。

３．結果および考察

電気伝導度測定の結果、水素中ではプロトン伝導性、酸素中ではプロトンと正孔の混合伝導性を示すことがわかった。また Ni が固溶することでプロトンが脱離し、プロトン伝導度が著しく低下することが明らかになった。

BZYb20 を電解質としたアノードサポート PCFC にて発電特性を調べた結果、最大出力は 700℃で 133mWcm^{-2}、600℃で 108mWcm^{-2} であった。測定したプロトン電流とセル電流、電圧より発電効率を求めた。Fig.1 に電流密度に対する発電効率を示す。図に示すように 600℃での最大発電効率は 0.51 であり、部分導電率から求めた NiO が固溶した BZYb20 を電解質とした際の最大理論発電効率 0.71 よりも大幅に低い値であった。これは電極による発電効率の低下が大きいことを示唆している。

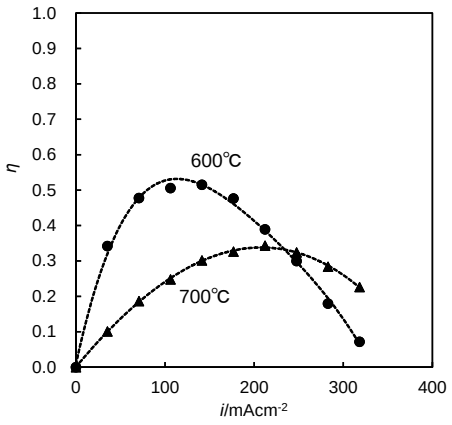


Fig.1 セルの発電効率

(1) K.D. Kreuer et al., Solid State Ionics 145(2001)295-306
(2) J. Tong et al., J. Mater. Chem. , 2010, 20 , 6333.

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（超高効率プロトン伝導セラミック燃料電池デバイスの研究開発，WP2　高効率・高出力密度セルの開発，JPNP20003）の結果得られたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション5（一般講演）

座長:青木 芳尚(北海道大学)

2021年3月22日(月) 16:00 ～ 16:45 S7会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[1G14(一般講演)] ストロンチウムセレート系プロトン伝導セルによる水素同位体分離

○吉森 洸平[1]、池田 亨樹、田中 将祐[2]、松本 広重[1] （1. 九州大学、2. 核融合科学研究所）

16:00 ～ 16:15

[1G15(一般講演)] 電気化学的手法による蛍石型酸化物イオン伝導体のプロトンの部分伝導度測定

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

16:15 ～ 16:30

[1G16(一般講演)] PO_4鎖をもつ新規プロトン導電体 NaMg 1-xLixHx(PO3)3yH2Oの合成と電気化学特性

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

16:30 ～ 16:45

©公益社団法人 電気化学会

1G14

ストロンチウムセレート系プロトン伝導セルによる水素同位体分離

○吉森 洸平[1]、池田 亨樹[2]、田中 将裕[3]、松本 広重[4](1.九大院工、2.九大工学部 3.核融合科学研究所 4.九大カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)

Determination of the separation factor in hydrogen isotope separation using a proton-conducting hydrogen pump

Kohei Yoshimori,[1] Koki Ikeda,[2] Masahiro Tanaka,[2] and Hiroshige Matsumoto[2] (Department of Hydrogen Systems, Graduate school of Engineering, Kyushu University,[1] Department of Engineering, Kyushu University,[2] National Institute for Fusion Science,[3] Kyushu University International Institute for Carbon-Neutral Energy Research [4])

1．目的

我々はプロトン伝導性酸化物中における水素同位体イオンの伝導性の違いを利用した水素同位体分離について検討している。T.Sherban らは水素イオンと重水素イオンの伝導性は異なることを報告しており [1]、その差は質量差からおよそ$\sqrt{2}$倍と計算される。この性質を利用した同位体分離試験の概要を Fig.1 に示す。本研究では、ストロンチウムセレート（$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$）を電解質として用いて H_2 と D_2 の混合気体の透過試験を行い、出口ガスを四重極質量分析計（以下、QMS）で定量して分離が可能かを調べ、分離係数を算出した。さらに QMS での測定に影響を及ぼす水蒸気を全て水素同位体に還元して定量精度を上げ、分離係数を導出した。またその結果について、IV 特性によって算出される計算値と比較した。

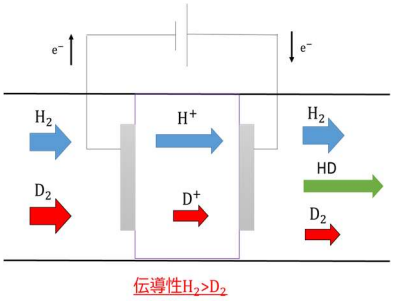


Fig.1 Schematic illustration of hydrogen isotope separation test

2．実験

$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ の原料粉末は固相反応法により作成した。これを成形して 1600℃で 10 時間焼成し、厚さが 0.5mm となるよう研磨した。多孔質白金電極をφ8mm の大きさで電極として塗布し、ガラスシールや Pt 箔を取り付けて装置にセットし、950℃、1h でシール材を溶融した後、実験温度の 700℃まで降温した。アノードに H_2（H_2O 加湿）と D_2（D_2O 加湿）の体積比が 1:1 の混合気を導入し、カソードは H_2O と D_2O で加湿した Ar 導入してそれぞれ実験を行なった。カソードを H_2O で加湿したものを Run_A、D_2O で加湿したものを Run_B とする。また、カソードの出口ガスに水蒸気の還元装置を組み込み、同様の条件で再度測定を行った。このときカソードを H_2O および D_2O で加湿したものをそれぞれ Run_C、Run_D とする。水蒸気還元装置は、Cr 粉末 10g 程度を石英管に封入して 700℃に加熱することで還元性能を持たせており、還元性能を確認した上で流路に組み込んだ。電流は 5,10,20…80 mA の順に印加し（Run_A, B では 20,40,60,80 mA）、電流ー電圧特性、および水素同位体発生速度を得た。電解質には多孔質白金参照極を設け、アノードおよびカソードの電位および過電圧を電流遮断法により測定した。Run_A、および Run B において、カソードの出口含まれる H_2O、HDO、D_2O の割合は QMS で測定した H_2、HD、D_2 と同じ割合であると仮定して分離係数を計算した。

3．結果および考察

実験により算出した分離係数を Fig.2 に示す。Run_A および Run_B により同位体が分離可能であることを確認し、その分離係数は 80 mA で 1.07 と 1.46 の間であると計算された。また水蒸気還元装置を用いた Run_C、Run_D での分離係数は 1.12-1.26 の間であると計算され、係数の幅が小さくなった。しかし理論的な分離係数と比較すると小さい。そこで水素ポンプ、重水素ポンプでの RA、RC 間の電圧を求めてグラフを補間し、同一電圧における同位体の受ける電流を調べたところ、RA 間で 0.8V における分離係数が 1.31 程度であった。この RA 間が律速になっていることで、理論値より小さい値となっていると考えられる。

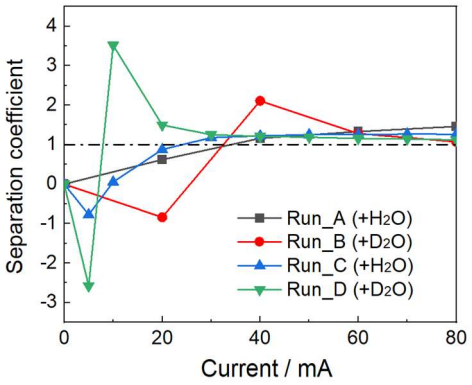


Fig.2 Separation coefficient in hydrogen isotope separation

[謝辞] 本研究は、核融合科学研究所の支援を受けたものである。

(1) T.Sherban, W-K.Lee, A.S.Nowick Solid State Ionics 28-30(1988)585-588

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G15

電気化学的手法による蛍石型酸化物イオン伝導体のプロトンの部分伝導度測定

○山口拓哉，石山智大，岸本治夫，Katherine Develos-Bagarinao，山地克彦（産総研）

Partial Proton Conductivity Measurements of Fluorite-Type Oxide Ion Conductors Using Electrochemical Technique

Takuya Yamaguchi, Tomohiro Ishiyama, Haruo kishimoto, Katherine Develos-Bagarinao, and Katsuhiko Yamaji (AIST)

１．目的

YSZ や GDC をはじめとする蛍石型酸化物は典型的な酸化物イオン伝導体であり，SOFC など高温電気化学デバイスの電解質材料として広く用いられている．これらの材料中の優勢キャリアはもちろん酸化物イオンであるが，加湿雰囲気下では水素が溶解し少数キャリアとして働く可能性が示唆されている[1]．我々のグループでは最近，水素濃度の指標として同位体の重水素濃度を SIMS により定量することで，8YSZ や 10GDC への溶解量が粒界密度の増加に伴い増大することを見出している[2]．これは粒内に比べ粒界への溶解量が大きいことを意味するが，粒界に溶解した水素がキャリアである証拠は得られていない．キャリアであるか否かは電気化学測定により H^+/D^+伝導が検出されるか否かで判定できる．本研究では水素透過能を有する Pd 板を酸化物イオンのブロッキング電極とすることで，YSZ や GDC 中の H^+/D^+伝導の検出を試みた．

２．実験

東ソー社製 8YSZ 粉末と信越化学工業社製 10GDC 粉末を 390MPa で CIP 成形後， 1300~1700°C で焼結し粒界密度の異なる多結晶試料を作製した．これらの試料上面に Pd ペーストを用いて Pd 板を 1000°C で焼き付け，Pd 板と YSZ の境目を $BaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 系ガラス粉末により 1250°C でシーリングしブロッキング電極とした (Fig. 1 挿入図を参照)．試料下面には可逆電極として Pd ペーストを焼き付けた．Ar 雰囲気下 ($p_{O2}=1\times10^{-4}$atm)，600~900°C において可逆電極が正の電位となるよう電極間に 20mV の一定電圧を印加後，雰囲気を H_2O や D_2O で加湿し (18°C加湿) 電流応答を観察した．

３．結果および考察

Fig. 1 に 1300°C で焼結した YSZ の 900°C における電流応答を示す．無加湿時には電流値が 0.152μA であったのに対し，雰囲気を H_2O, D_2O で加湿すると電流値がそれぞれ 0.226μA, 0.206μA に増大した．電流値の増大分を H_2O，D_2O 加湿時で比較すると，H_2O 加湿時 ($\Delta I_{H2O}=0.074$μA) は D_2O 加湿時 ($\Delta I_{D2O}=0.054$μA) の約 1.4 倍であり，H^+/D^+の同位体効果が確認された．Pd は酸素をブロックし電子と水素のみを通すことから，無加湿時の電流は電子，加湿による電流値の増大は溶解した H^+/D^+の伝導にそれぞれ対応することが理解できる．

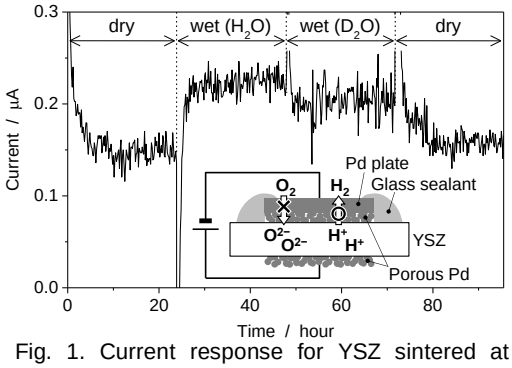


Fig. 1. Current response for YSZ sintered at 1300°C (8YSZ-1300) to humidification of Ar at 900°C. The inset drawing in the graph shows configuration of the ion blocking cell.

1400°C，1700°C で焼結した YSZ においても同様の応答が観察されたが，ΔI_{H2O} は焼結温度の上昇，すなわち粒界密度 (ρ_{GB}) の低下とともに増大する傾向を示した (Fig. 2)．これは粒内に比べ粒界の H^+伝導度が小さいことを意味し，粒界への H^+溶解量が大きいことと一見矛盾するように思える．しかしながら，粒界における H^+移動度が粒内に比べ非常に小さいと仮定すると，H^+溶解量は大きくても溶解量と移動度の積で表される H^+伝導度は結果として粒内よりも小さくなり，Fig. 2 の結果を矛盾なく説明できる．すなわち，粒界に溶解した水素は H^+/D^+としてキャリアとなるものの，伝導度が粒内よりも小さいため粒界抵抗として振るまうと解釈される．

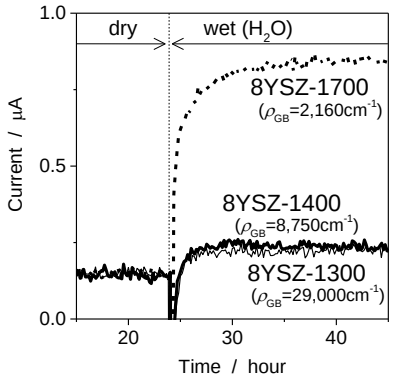


Fig. 2. Comparison of current responses between 8YSZ-1300, -1400, and -1700.

なお，本研究の一部は NEDO プロジェクト「固体酸化物形燃料電池スタックの高度評価・解析技術の研究開発」の支援を受け実施された．

(1) N. Sakai et al., *Solid State Ionics* **125**, 325 (1999).
(2) T. Yamaguchi et al., *Solid State Ionics* **354**, 115414 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G16 PO_4 鎖をもつ新規プロトン導電体 $NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の合成と電気化学特性

○上田直哉[1]、船越康生[1]、東本慎也[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] Kousei Funakoshi,[1] Shinya Higashimoto [1] and Yasuaki Matsuda [1] (OIT) (

１．目的

車載用途などを目指した燃料電池は、長期耐久性の確保と発電効率の向上のために 150-200°C の中低温域での作動が切望されている。この実現は、100-500°C の広域温度帯で作動するプロトン固体電解質が不可欠であるが、液、有機、無機いずれの物質系においても目的の材料の開発が困難となっている。

プロトン導電体の中でも PO_4 四面体鎖をもつトンネル型リン酸塩 $AMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ (A：Rb and K)は、中低温の広域温度帯で 10^{-3} Scm^{-1} を超える高プロトン導電率を示す有望な化合物である[1, 2]。この一方で、これらの化合物は 300°C 付近で Benitoite 型構造へ不可逆に転移する。PO_4 四面体鎖をもつリン酸塩の探索を進めることで、中低温の広域温度域で作動する新たなプロトン導電体の発見が期待されるが、この様な研究はなされていない。そこで我々は、$AMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ のアルカリ元素をイオン半径の小さな Na^+に置換して物質探索を行ったところ、$NaMg(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ がトンネル型構造とは異なる構造をもつ PO_4 四面体鎖をもつリン酸塩であることに気がついた。$NaMg(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ 着目し、Mg^{2+}を Li^+に置換する手法でプロトンを導入する手法で新規プロトン導電体の開発を行ったところ、中低温域で 10^{-3} 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、$MgCO_3$ 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 で乾燥し、その前駆体を大気中 400ºC, 12 h 焼成し、目的物質を得た。得られた試料について粉末 X 線回折測定、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

図 1 に 400ºC で合成した $NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の X 線回折図形を示す。$x = 0 – 0.20$ の組成域で $NaMg(PO_3)_3$ 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。$NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の結晶構造解析は、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ところ、良好な解析結果が得られた。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、空孔の多い骨格を形成していた。格子定数は組成に対して収縮する傾向が観測され、$x = 0 – 0.20$ の組成域に固溶域が存在すると考えられる。室温で加湿した 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 の増加と共に導電率が向上する傾向が確認された。$NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ は、プロトン量の最も多い $x = 0.20$ は、室温から 500 ºC の広域温度帯で高プロトン導電率を示した。

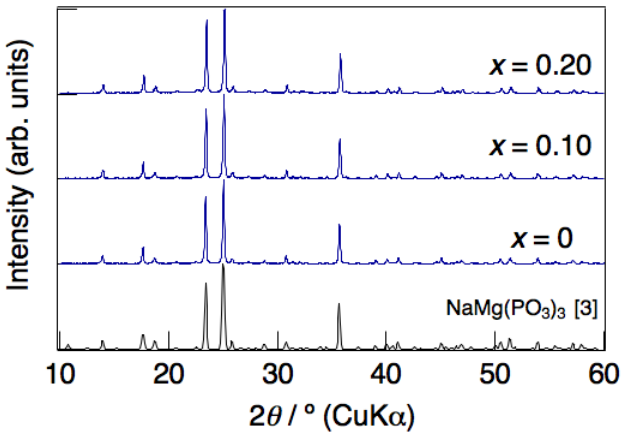


図 1. 400ºC で合成した $NaMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の X 線回折図形.

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

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性】

セッション6（一般講演）

座長:八代 圭司(東北大学)

2021年3月23日(火) 09:00 ～ 10:00 S7会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[2G01(一般講演)] レーザー CVDを用いた Ni/YSZ多孔質サーメット基板上への YSZ薄膜電解質の作製

○酒井 孝明[1]、嘉藤 徹[1]、田中 洋平[1]、後藤 孝[2] （1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 、2. 東北大学）

09:00 ～ 09:15

[2G02(一般講演)] $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$空気極の中温動作時における空気中の微量ガスによる電極反応阻害現象

○井上 誠也[1]、植野 雄大[1]、畑田 直行[1]、宇田 哲也[1] （1. 京都大学）

09:15 ～ 09:30

[2G03(一般講演)] 酸化物イオンの整流性を利用した高温論理素子の実証

○中村 崇司[1]、本田 美李[1]、木村 勇太[1]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学）

09:30 ～ 09:45

[2G04(一般講演)] P2および P3型 K_xRhO_2の合成および電極特性

○平山 拓海[1]、小原 未来[1]、久保田 圭[1,2]、多々良 涼一[1,2]、駒場 慎一[1,2] （1. 東京理科大学、2. 京都大学　ESICB）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

2G01

レーザーCVD を用いた Ni/YSZ 多孔質サーメット基板上への YSZ 薄膜電解質の作製

○酒井孝明[1]，嘉藤徹[1]，田中洋平[1]，後藤孝[2]（産総研[1]，東北大[2]）

Preparation of YSZ Thin Film Electrolyte on Ni/YSZ Porous Cermet by Laser CVD
Takaaki Sakai,[1] Tohru Kato,[1] Yohei Tanaka,[1] and Takashi Goto[2] (Aist,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

近年、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の普及が始まっている。SOFC はエネルギー効率が高いという利点を有するものの、耐久性等に課題を有するのが現状である。耐久性を向上させる方法としては、金属支持体に燃料電池セルを成膜するメタルサポート型 SOFC が提案されている。この場合、金属支持体の劣化を極力防ぐためには、できる限り低温で電解質成膜ができることが望ましい。今までに、赤外レーザーと化学蒸着(CVD)を組み合わせた、レーザーCVD による成膜法が後藤らによって提案されている [1]。本手法は、1000℃以下での低温成膜が可能であるだけではなく、成膜スピードが高速であり、また大面積や曲面にも成膜が可能であるというメリット有する [1]。そこで、本発表では本レーザーCVD を用いて多孔質 Ni/YSZ サーメット基板上への YSZ 薄膜電解質の低温・高速成膜を検討した。

２．実験

本研究で使用したレーザーCVD 成膜装置の概要を Fig. 1 に示す。金属有機錯体塩である Zr および Y dpm を加熱用チャンバー内に入れ昇華させ、アルゴンでガススイープすることで、Zr および Y dpm 昇華ガスを、真空容器中のカートリッジヒーター上に設置した Ni/YSZ 多孔基板へ投入する形となっている。また、この場合、酸素ガスは別系統を経由して Ni/YSZ 基板に投入する構造となっている。成膜時のガス圧は約 400 Pa とした。レーザーには半導体型の赤外線レーザーを用いた。また、堆積した YSZ 薄膜に関しては XRD、SEM、EDX、および SOFC 発電試験を行った。

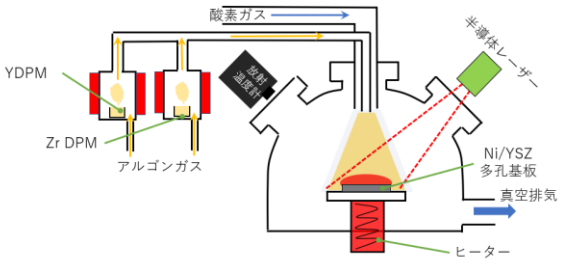


Fig. 1 Schematic illustration of Laser CVD system used for YSZ deposition.

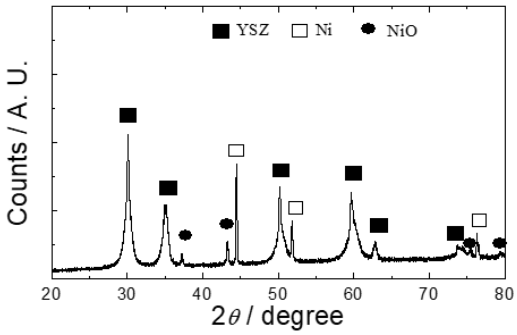


Fig. 2 XRD pattern of Ni/YSZ substrate after the Laser CVD

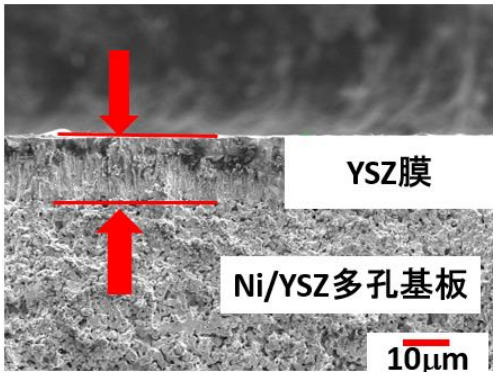


Fig. 3 Cross section SEM image of Ni/YSZ substrate after the Laser CVD

３．結果および考察

Fig. 2 にレーザーCVD によって YSZ 薄膜を堆積した後の Ni/YSZ 基板の XRD パターンを示す。成膜後において、YSZ 堆積膜に由来する、YSZ のピークのブロードニングが確認された。よって、レーザーCVD によって、粒径の小さい YSZ 薄膜が Ni/YSZ 上に堆積されたことが分かった。また、Fig. 3 に堆積後サンプルの破断面の SEM 観察結果を示す。SEM 画像より Ni/YSZ 多孔基板上に緻密な YSZ 薄膜が成膜されていることがわかる。また、その膜厚は大体 15 μm 程度であった。堆積時間は 20 分程度であったため、1 分あたり約 1 μm 程度の成膜スピードが得られることが分かった。

謝辞

本成果は、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)の助成事業「固体酸化物形燃料電池等実用化推進技術開発　固体酸化物形燃料電池の耐久性迅速評価方法に関する基礎研究」の結果得られたものです。

1) 後藤孝, 熱およびレーザーCVD による高速コーティング, SOKEIZAI 51 (2010) 20-25.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G02

$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ 空気極の中温動作時における空気中の微量ガスによる電極反応阻害現象

○井上誠也[1]，植野雄大[1]，畑田直行[1]，宇田哲也[1]（京都大学[1]）

Effect of trace gases in air on $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ cathode reaction in intermediate temperatures

Seiya Inoue,[1] Katsuhiro Ueno,[1] Naoyuki Hatada,[1] Tetsuya Uda[1] (Kyoto Univ.,[1])

１．目的

600°C 以下で動作する中温型燃料電池 (PCFC) を実用化する際には，酸化剤として空気が使用される．PCFC の空気極には優れた触媒活性を有する $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF6428) の使用が考えられる．しかし LSCF6428 は，より高温で動作する固体酸化物型燃料電池 (SOFC) において，空気中に含まれる CO_2, SO_2 などの微量ガスによって電極性能が劣化することが報告されている [1,2]．熱力学的には，この傾向は動作温度の低下に伴って顕著になると予想されるが，PCFC の研究においてこの問題はほとんど検討されていない．本研究では PCFC における LSCF6428 の微量ガスによる劣化挙動を調査し，そのメカニズムの解明を試みた．

２．実験

評価セルとして電解質に $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZY20) 焼結体，空気極に LSCF6428 を用いた空気極対称セルを作製した．電気化学測定は 500°C で行った．供給ガスは片側電極に加湿 Ar-20%O_2 ガス，他方の電極に加湿 Ar-20%O_2 ガスと微量ガスの混合ガスを用いて，微量ガス濃度を変化させたときのセル抵抗への影響を調べた．微量ガスを導入して 24 時間経過したセルに対して電流遮断法を用いた電極過電圧評価を行った．また，高温 XRD, XPS を用いて大気中で熱処理した LSCF6428 ペレットの第二相生成の検討を行った．さらに CO_2 ガス吸着測定を行い，LSCF6428 粉末の CO_2 吸着特性を評価した．

３．結果および考察

対称セルに定電圧を印加し，片側電極へ微量ガスを供給した結果，500ppmCO_2 を導入したセルでは数分スケールでの電流密度の可逆的低下が確認されたが，40ppbSO_2 を導入したセルでは確認されなかった．図 1 に示すように電流遮断法により電極過電圧を見積もった結果，CO_2 を導入したセルで有意な過電圧の上昇が認められた．また吸着測定により大気中程度の濃度の CO_2 でも LSCF6428 への吸着/反応が起こることが確認された．よって 24 時間スケールにおける LSCF6428 劣化の支配的因子は CO_2 による過電圧増大と考えられる．一方，高温 XRD, XPS 測定の結果，500℃大気中で 100 時間熱処理した LSCF6428 において $SrSO_4$ の生成が確認された．また，CO_2 吸着測定でも，数十時間では平衡に達しないことが示唆された．このような長期的に進行する反応が電極反応に及ぼす影響も，今後切り分けて解明する必要がある．

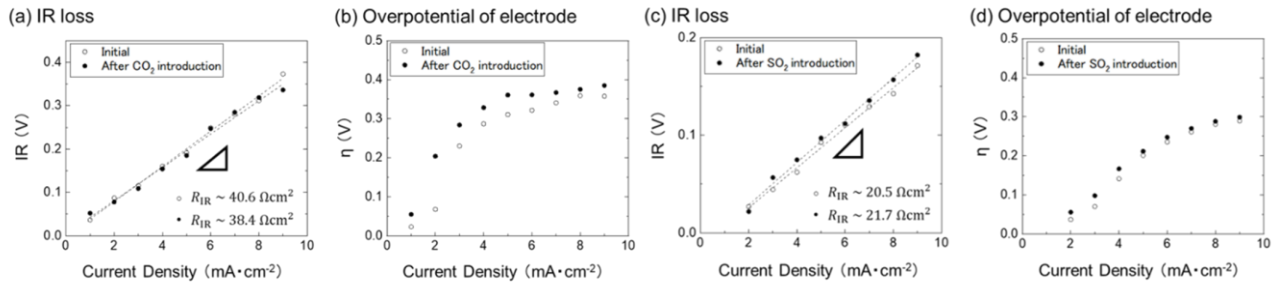


図1. 500 ℃, $p_{H_2O} = 0.015$ atm , $p_{O_2} = 0.2$ atm における LSCF6428 / BZY20 / LSCF6428 セルの IR ロスと過電圧の電流密度依存性
(a)(b) 500ppm CO2 導入前後, (c)(d) 40ppb SO2 導入前後の結果.

(1) Z.Zhao, M.Cheng, et al., *Int. J. Hydrog. Energy* **38**, 15361-15370, (2013)
(2) F.Wang, H.Yokokawa. et al., *J. Electrochem. Soc*. **158(11)**, B1391-B1397, (2011)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G03

酸化物イオンの整流性を利用した高温論理素子の実証

○中村 崇司，本田 美李，木村 勇太，雨澤 浩史（東北大）

High temperature ionic logic gates utilizing rectification of oxide ionic current

Takashi Nakamura, Miri Honda, Yuta Kimura and Koji Amezawa (Tohoku Univ.)

１．目的

機械学習などの情報処理技術を有効に活用するためには、良質なデータ群を確保することが極めて重要となる。つまり情報処理技術と合わせて、データ収集技術の高度化は必要不可欠であると言える。本研究では高温環境からの直接データ収集を目標に設定している。エンジンやタービン、溶鉱炉などの極限的な高温環境から直接データ収集が可能になれば、一連の産業技術の発展に大きく貢献することが期待できる。しかしながら半導体をベースとした従来型の素子では、キャリアの熱励起が原理的に不可避であるため、高温での安定動作が困難である。本研究では、著者らが発見した Y 安定化ジルコニア（YSZ）/ $La_2NiO_{4+\delta}$（LNO）界面におけるイオン整流現象[1]を利用して、高温動作可能な AND 回路および OR 回路を実証する。

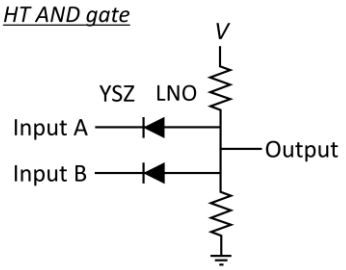
２．実験

市販の YSZ 粉末（TZ-8Y、東ソー）および LNO 粉末（共立マテリアル）を一軸プレス、焼結して YSZ ペレットおよび LNO ペレットを作製した。YSZ ペレット上に YSZ/LNO コンポジット層を、その反対面に Pt 電流電極を、ペレット側面に電圧測定用の Pt 電極を設置した。同様に LNO ペレットにも電流、電圧電極を設置した。YSZ/LNO 接合界面をダイオードに見立て、Figure 1 に示すような高温 AND 回路を構築した。回路の応答は 1073 K、O_2-Ar 雰囲気にて評価した。

３．結果および考察

高温論理デバイスを構築するにあたり、YSZ/LNO の整流性増強を検討した。有機体半導体デバイスで活用されている Bulk Hetero Junction を参考に[2]、YSZ ペレットと LNO ペレットの間に YSZ/LNO コンポジット層を設けることで相対的にセル内の YSZ/LNO 接合界面積を増やし、見かけの整流性を増強することに成功した。

コンポジット層を導入した YSZ/LNO ダイオードを使って、高温 AND 回路を構築した。Figure 1 に高温 AND 回路の模式図および入出力応答を示す。入力の高電圧（On 状態。1 と表記）として 1.0 V を、低電圧（OFF 状態。0 と表記）として 0 V を入力した。作製した高温イオン AND 回路に（0, 0）（1, 0）、（0, 1）を入力すると、出力は 0.33 V 以下となり、（1, 1）を入力すると 0.97 V の出力が得られた。つまり（0, 0）（1, 0）、（0, 1）入力で 0 に相当する応答が得られ、(1, 1)入力の時に 1 に相当する応答が得られたと言える。これはまさに AND 回路に求められる応答である。以上のように、YSZ/LNO 界面のイオン整流性を利用することで、1073 K でも安定的に動作する高温イオン AND 回路が構築できることを実証することができた。



Output of HT AND gate

Input A/V	Input B/V	Output/V
0	0	0.21
1.0	0	0.26
0	1.0	0.33
1.0	1.0	0.97

Figure 1. Schematic picture of high temperature AND gate and electric responses of the high temperature AND circuit composed of YSZ/LNO diodes.

謝辞

本研究は科研費（20K21068）、旭硝子財団、「物質・デバイス領域共同研究拠点」における「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」の CORE ラボ共同研究プログラムの助成を受けて実施した。

参考文献

(1) 中村他、第 44 回固体イオニクス討論会要旨集 2B09.
(2) A. Wadsworth, *et al.*, *Adv. Mater*. 2020, **32**, 1–27.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G04

P2 および P3 型 K_xRhO_2 の合成および電極特性

○平山拓海，小原未来，久保田圭，多々良涼一，駒場慎一（東京理科大）

Synthesis and Electrodes Properties of P2- and P3-type K_xRhO_2

Takumi Hirayama, Mirai Ohara, Kei Kubota, Ryoichi Tatara, and Shinichi Komaba (Tokyo Univ. Sci.)

１．目的

近年、Li イオン電池に代わる次世代型二次電池として、K インサーション材料を電極活物質に用いる K イオン電池に注目が集まっている[1]。我々は、その正極材料候補としてカリウム層状酸化物 K_xMeO_2 (Me：遷移金属)に着目しており、$LiMeO_2$ や $NaMeO_2$ とは異なり、K 欠損組成でしか層状構造相が得られず、これまでの研究も主に Cr, Mn, Co, Ni といった 3d 遷移金属に限られている。本研究では、イオン半径の大きな K^+イオンには 3d 金属よりもイオン半径の大きな 4d 金属の方が層状構造の安定化に優れていると予想し、4d 金属である Rh を含有した P2 および P3 型 K_xRhO_2 を合成し、その電気化学特性を K_xCoO_2 [2] と比較することで、結晶多形や 3d および 4d 金属による電気化学特性への影響の解明を目指した。

２．実験

P2 型 K_xRhO_2 は、Rh 粉末と K_2CO_3 を混合し 1100 °C で 24 時間焼成した後、適宜 KOH と混合して 1100 °C で酸素気流中で焼成を繰り返し合成した。P3 型 K_xRhO_2 は、Rh_2O_3 と KOH を混合し、500 °C で 20 時間の仮焼成後、適宜 KOH と混合して 500 °C で 24 時間酸素気流下での本焼成を経て得た。電気化学測定は、正極に合剤電極 (酸化物活物質 ： 炭素導電剤 ： 結着剤 = 8 : 1 : 1 w/w)、負極には金属 K 箔、電解液には 1.0 mol dm^{-3} KPF_6/EC : PC (= 1 : 1 v/v)を用いたコインセルで評価した。

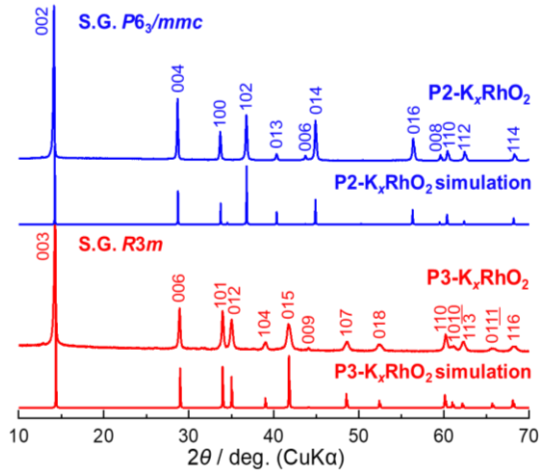


Figure 1. XRD patterns of P2- and P3-K_xRhO_2.

３．結果および考察

P2-K_xRhO_2 と P3-K_xRhO_2 の X 線回折図形を Fig. 1 に示す。主な回折線は六方晶系の空間群 $P6_3/mmc$ と三方晶系の $R3m$ でそれぞれ指数付けでき、既報の構造モデル[3]による計算図形とも一致し、それぞれ P2 と P3 型層状酸化物であることを確認した。P2-, P3-K_xRhO_2 の初回の定電流充放電曲線を Fig. 2 に P2-K_xCoO_2 と比較して示す。P2-K_xRhO_2 の K 脱離量は 0.33 mol、K 挿入量は 0.42 mol（71 mAh g^{-1} の放電容量に相当）であり、P3-K_xRhO_2 と比べ、P2 型の方が多くの K を脱挿入可能であった。また、P2-K_xCoO_2 と比較して、P2-K_xRhO_2 の酸化還元電位が全体的に低く、4 V を上限電圧とすると P2-K_xCoO_2 よりも多くの K を可逆的に脱離できることがわかった。

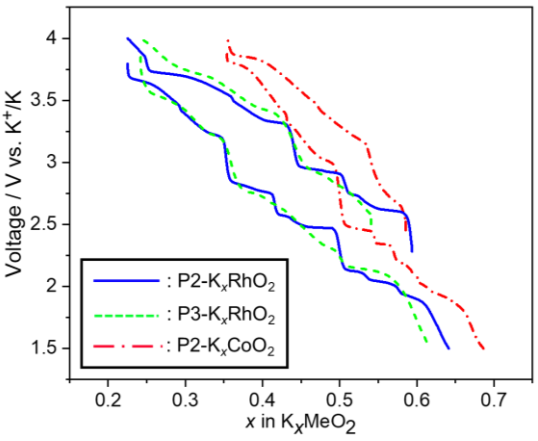


Figure. 2 The initial charge/discharge curves of P2- and P3-K_xRhO_2 and P2-K_xCoO_2 electrodes.

(1) T. Hosaka, S. Komaba, *et al.*, *Chem. Rev.*, **120**, 6358 (2020).
(2) Y. Hironaka, S. Komaba, *et al.*, *Chem. Commun.*, **53**, 3693 (2017).
(3) S. Shibasaki *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 115603 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション7（学生講演）

座長:中村 崇司(東北大学)

2021年3月23日(火) 10:00 ～ 11:00 S7会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[2G05(学生講演)] メカノケミカル法による Li_3N-GaN系リチウムイオン伝導体の作製

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

10:00 ～ 10:15

[2G06(学生講演)] アンチペロブスカイト型構造を有する固体電解質 Li_2OHBrの全固体リチウム電池への応用

○吉川 慶佑[1]、Manoj Krishna Sugumar[1]、山本 貴之[1]、池田 一貴[2]、本山 宗主[1]、入山 恭寿[1] （1. 名古屋大学大学院、2. 高エネルギー加速器研究機構）

10:15 ～ 10:30

[2G07(学生講演)] 不規則岩塩型 $Li_{1+x}(M,Mn)_{1-x}O_2$の正極特性と逆モンテカルロ法によるカチオン分布の検討

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

10:30 ～ 10:45

[2G08(学生講演)] イオン液体-水混合電解質における黒鉛電極の電気化学的挙動

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

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2G05

メカノケミカル法による Li_3N-GaN 系リチウムイオン伝導体の作製

○木村拓哉，作田 敦，辰巳砂昌弘，林 晃敏（阪府大院工）

Mechanochemical Synthesis of Li_3N-GaN as a Lithium-Ion Conductor

Takuya Kimura, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture University)

１．目的

リチウムイオン伝導体の構造骨格に，酸化物アニオンや硫化物アニオンを用いた例は近年においても数多く報告されている．そのほかにも窒化物アニオンを骨格としてもつ単結晶 Li_3N が室温において 10^{-3} S cm^{-1} という特異的に高いイオン伝導度を示すことが過去に報告されている [1]．しかしながら，新規な窒化物系リチウムイオン伝導体の報告は近年ほとんどなされていない．また，窒化物材料の合成においては，アンモニア雰囲気で焼成する必要があるなど実験系の構築に障壁があり，高純度の化合物を合成することが難しいなどの課題も存在する．

我々はこれまでに，高温での蒸気圧が高いため，常圧での合成が困難な硫化物系材料がメカノケミカル法を用いて合成できることを報告している [2]．また，窒化物系材料においても，Li_3N と BN や C_3N_4 といった複数の窒化物を組み合わせてメカノケミカル処理を行うことにより，室温において 10^{-6} S cm^{-1} 以上のイオン伝導度を示す窒化物系材料が合成できることを見出している [3, 4]．

本研究では，メカノケミカル法を用いて，Li_3N-GaN 系窒化物材料を作製し，構造および導電率の評価を行った．

２．実験

出発原料には，金属リチウムと窒素から合成した Li_3N と，試薬として入手できる高純度の GaN (99.9%) を用いた．Li_3N と GaN を所定の組成比になるように秤量した後，遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法により $x$$Li_3N$·1GaN (molar ratio) 試料を作製した．得られた粉末試料に対して，X 線回折(XRD)測定や乾式密度測定を行った．また，粉末試料を室温で一軸プレスすることに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

Fig. 1 に，メカノケミカル法を用いて作製した $x$$Li_3N$·1GaN 試料の XRD パターンを示す．すべての組成において，出発原料由来のピークは観測されずに，帰属不明なピークのみが観測された．指数付けを行うと，これら帰属不明なピークは逆蛍石型構造に類似した構造で指数付け可能であることがわかった．N^{3-}アニオンが面心立方格子を形成し，全ての四面体隙間を Li^+カチオンもしくは Ga^{3+}カチオンが，一部の八面体隙間を Li^+カチオンが占有している構造であると考えられる．また，ピーク位置も連続的に変化していることから，仕込み組成に応じた固溶体が得られていることが示唆された．

作製した粉末成形体のイオン伝導度は Li_3N 量が増加するにしたがって増大し，x = 3 の組成で 3.7×10^{-6} S cm^{-1} の室温伝導度を示した．また，活性化エネルギーは Li_3N 量の増加に伴って減少し，x = 3 の組成で 43 kJ mol^{-1} であった．

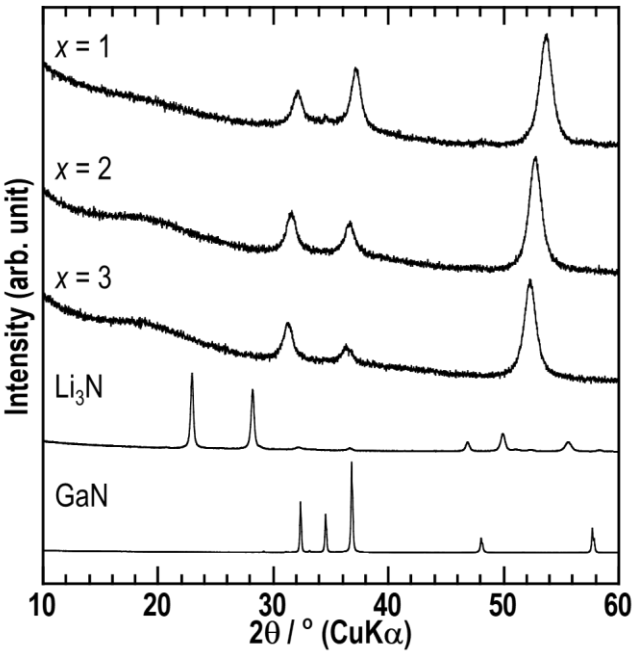


Fig. 1　XRD patterns of $x$$Li_3N$·1GaN ($x$ = 1, 2, 3).

1. A. Rabenau, *Solid State Ionics*, **6**, 277 (1982).
2. A. Hayashi *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 477 (2001).
3. M. Shigeno *et al.*, *Solid State Ionics*, **339**, 114985 (2019).
4. T. Kimura *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, 518 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G06

アンチペロブスカイト型構造を有する固体電解質 Li_2OHBr の全固体リチウム電池への応用

○吉川 慶佑 [1]，Manoj Krishna Sugumar[1]，山本 貴之 [1]，
池田 一貴 [2]，本山 宗主 [1]，入山 恭寿 [1]（名大 [1]，高エネ研 [2]）

The application to all-solid-state lithium battery of anti-perovskite-type solid electrolyte Li_2OHBr

Keisuke Yoshikawa,[1] Manoj Krishna Sugumar,[1] Takayuki Yamamoto,[1] Kazutaka Ikeda,[2] Munekazu Motoyama,[1] and Yasutoshi Iriyama[1] (Nagoya University,[1] High Energy Accelerator Research Organization[2])

１．目的

酸化物系全固体リチウム二次電池の大型化には，加圧整形等の容易なプロセスで電池が形成できることも重要である．しかし，酸化物系固体電解質の多くは 1000 ˚C 以上の融点をもつ硬い材料であり，加圧成型のみでは構成材料間の接触が不十分となるため，電池の出入力特性が低くなる．これに対し，アンチペロブスカイト型構造を有する固体電解質 $Li_{3-x}OH_xX$ (X = Cl，Br)は 300 ˚C 以下の融点を持つ柔らかい材料として注目されている [1]．しかし，$Li_{3-x}OH_xX$ を全固体電池に適用した既報では，20-30 サイクル後の容量が初回サイクルの 70%未満となり [2]，サイクル特性が低いことが課題である．計算上 Li_2OHCl の耐酸化性は 3.1 V (vs. Li/Li^+)[3] と低いため，サイクル特性が低い要因の一つとして，高電位での $Li_{3-x}OH_xX$ の分解が考えられる．この可能性を検証するために，本研究では Li_2OHBr の電位窓を計測し，それをもとに適切な電位で作動する正極活物質を選定した．この薄膜電極を用いた全固体電池を常温での加圧成型で作製して電池評価を行った．

２．実験

出発原料の LiOH と LiBr を 1:1 の物質量比で秤量し，これを Ar 雰囲気下でボールミルで混合することで Li_2OHBr の粉末を得た．Li_2OHBr の耐酸化性を調べるために，$Li/Li_2OHBr/Au$ セルを用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った．正極には，Pt 基板上にパルスレーザー堆積法により作製した $Fe_2(MoO_4)_3$ (FMO)膜を用いた．正極, 電解質, Li 箔を常温で加圧することで, $Li/Li_2OHBr/FMO$ の全固体電池を作製した．充放電測定は 25 ˚C，1.0 μA cm^{-2} の定電流で行った．実験はすべて Ar 雰囲気下(露点＜-80 ˚C)で行った．

３．結果および考察

Fig. 1(a)に $Li/Li_2OHBr/Au$ セルの CV 曲線を示す．3.5 V で不可逆な酸化電流が観測されたことから, Li_2OHBr の酸化側の電位窓は Au 上では 3.5 V (vs. Li/Li^+)であることがわかった．そこで，正極材料としてこの電位窓以下で充放電する FMO(3.0 V vs. Li/Li^+)を選定した．Fig. 1(b)に $Li/Li_2OHBr/FMO$ 全固体電池の 2.7-3.2 V における充放電サイクルに伴う充放電容量とその効率変化を示す．60 サイクル後にも FMO の理論容量(= 33 μAh cm^{-2} $μm^{-1}$)が得られ，既報より優れたサイクル特性が得られた．当日は充電電圧を上げた際の容量変化についても議論する．

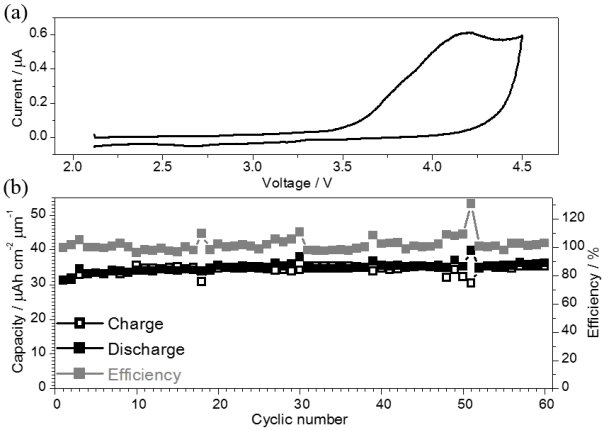


Fig. 1. (a) Cyclic voltammogram of $Li/Li_2OHBr/Au$ cell at 25 ˚C with a scan rate of 0.1 mV/s. (b) Capacity retention with the cycles of $Li/Li_2OHBr/FMO$ all-solid-state-battery at 25 ˚C with current density of 1.0 μA cm^{-2}. The cut-off voltage is 2.7–3.2 V.

謝辞

本研究はJSPS科研費JP18K14318およびJP19H05813新学術領域研究「蓄電固体界面科学」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．

参考文献

(1) Y. Zhao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc*., **134**, 15044 (2012).
(2) L. Yin *et al.*, *Chem. Commun*., **56**, 1253 (2020).
(3) M. B. Effat et al., ACS *Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 55015 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G07

不規則岩塩型 $Li_{1+x}(M, Mn)_{1-x}O_2$ の正極特性と逆モンテカルロ法によるカチオン分布の検討

○村上 真輝，北村 尚斗，石田 直哉，井手本 康（東理大理工）

Positive electrode characteristics of disordered rocksalt-type $Li_{1+x}(M, Mn)_{1-x}O_2$ and examination of cation distribution by reverse Monte Carlo method.

Masaki Murakami, Naoto Kitamura, Naoya Ishida and Yasushi Idemoto (Fac. of Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Science)

１．目的

リチウム過剰岩塩型正極材料である $Li_{1+x}(M, Mn)_{1-x}O_2$ (M=Ti, Nb)は、4.8 V (vs. Li/Li^+)まで充電することで、酸素レドックスの可逆性により約 300 mAh/g の放電容量を示すことが報告されている [1]。しかし、高容量の報告がある一方で、これらの系の局所構造は依然未解明であり、加えて実用化に当たり、サイクル特性及びレート特性に課題が残る。このような背景から、リチウム過剰岩塩型正極材料について原子配列を解析し、充放電に伴う Li の挿入・脱離機構を解明することが期待されている。しかし、Bragg 反射を用いた Rietveld 解析のみでは、カチオンの分布は平均化された情報として得られるだけであり、カチオンの配列を議論するには至らない。そこで、本研究では Rietveld 解析から精密化された平均構造を求め、その結果を基に Bragg 反射と各種全散乱データを併用した逆モンテカルロ(RMC)シミュレーションを行うことで、局所構造及びカチオンの分布を解明する。求めた原子配列より局所構造の観点から電極特性への影響を検討することを目的とする。

２．実験

$Li_{1+x}(M, Mn)_{1-x}O_2$ (M=Ti, Nb)を固相法にて合成した。炭酸リチウム、酸化チタン(IV)及び酸化ニオブ(V)、酸化マンガン(III)を、湿式ボールミルにて粉砕及び混合した後、得られた粉末をペレット状にし焼成（950°C, Ar, 12 h）を行った。粉末 X 線回折測定による相の同定、ICP による金属成分の組成分析、SEM による粒子形態観察と粒度分布測定を行った。また、X 線吸収微細構造(XAFS)(BL14B2, SPring-8)より、遷移金属の電子状態を検討した(Athena, Artemis)。電気化学測定では、対極を Li 金属とし、2 極式 HS セルを用いて充放電作動試験を行った。結晶構造解析は放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)及び粉末中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC)より Rietveld 法(RIETAN-FP, Z-Rietveld)を用いて平均構造解析を求めた。さらに、平均構造解析の結果を基に、放射光 X 線全散乱測定(BL04B2, SPring-8)及び中性子全散乱測定(NOVA, J-PARC)より得られたデータを用いて、逆モンテカルロシミュレーション(RMCProfile)を行い、局所構造を求めた。加えて、解析後の原子配列を用いて、Li の結合原子価の総和(BVS)のマッピングより Li の伝導経路を求め、電極性能への影響を検討した。

３．結果および考察

合成した $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ (LTMO)及び $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$ (LNMO)の XRD の結果より、得られたピークは全て岩塩型構造(立方晶 *Fm*-3*m*)に帰属できた。次に充放電試験を行った結果、カーボン複合化後の LTMO,LNMO の初回放電容量はそれぞれ 242.3 mAh/g, 254.7 mAh/g が得られた。次に Rietveld 解析より平均構造を決定し、加えて RMC シミュレーションを行い、局所構造を求めた。その結果、良好なフィッティング結果が得られ、実測データを再現できる局所構造が得られたと考えられる。RMC より得られた LTMO のカチオン分布を詳細に検討した結果、Li の第二近接に Li<Mn<Ti の順で配位しやすく、また Ti-Ti において配位しにくい傾向が得られた。そのため、カチオンの分布は局所的な電荷補償を維持する構造をとっている結果となった。加えて、BVS マッピングより Li の伝導経路を求めた結果(Fig. 1)、Li の第二近接に Li が配位しづらいため、構造全体に渡る長距離のパーコレーションが形成されづらい傾向が得られた。不規則岩塩型構造におけるカチオン分布を詳細に検討するため、4 価の Ti を 5 価の Nb に置換し、Li の含有量を増やした LNMO において、同様に解析を行い、2 試料のカチオン分布の比較及び電極特性への影響を検討した。

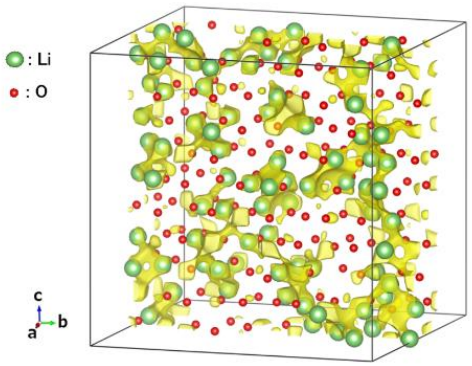


Fig. 1 BVS mapping of LTMO visualized by a VESTA program.
(Isolevel=0.4, x=0.3-0.6)

参考文献

1) N. Yabuuchi, *Chem. Lett.*, **46**, 412-422 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G08

イオン液体-水混合電解質における黒鉛電極の電気化学的挙動

○伊藤 優汰[1]、宮崎 晃平[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、安部 武志[1,2]
（1. 京大院工、2. 京大院地球環境学堂、3. 京大産官学）

Electrochemical behavior of graphite electrodes in ionic liquid-water mixed electrolyte
○Yuta Ito[1], Kohei Miyazaki[1,2], Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[3], Yuto Miyahara[1], Takeshi Abe[1,2] (1. Kyoto Univ., 2. Kyoto Univ. Graduate School of Global Environmental Studies, 3. Kyoto Univ. SACI)

1．目的

黒鉛層間にさまざまな原子、分子、イオンを挿入した化合物は黒鉛層間化合物（Graphite Intercalation Compound、GIC）と呼ばれる。GIC 合成を安全かつ低コストで行うために水系電解質が注目されている。しかしアニオンやカチオンが黒鉛に挿入する電位は通常、水の電位窓の外であり、水に大量の塩を溶解させた Water-in-salt 電解質[1]の利用等で電位窓を拡大する必要がある。我々は過去に濃厚水系電解質中でビスフルオロスルフォニルアミドアニオン（FSA^-）の GIC 生成を報告した[2]。カチオンに関しては、Li^+等のアルカリ金属イオンの反応電位は非常に低く、水系電解質中での GIC 合成は極めて困難である。一方で、イオン液体を構成するような有機系カチオンであれば比較的高い電位での挿入が可能となることが知られている[3]。そこで本研究ではイオン液体を塩としてとらえ、少量の水にイオン液体を溶解させたイオン液体-水混合電解質において有機系カチオンを黒鉛層間に挿入させることを目的とした。

2．実験

三極式セルを用いてサイクリックボルタンメトリー（CV）測定および定電位保持による GIC 合成を行った。CV 測定時の作用極には Ti 箔を集電体に用い、天然黒鉛（SNO-15、SEC カーボン製）とポリフッ化ビニリデン（PVdF）を重量比 9:1 の合剤電極を使用した。GIC を合成するときには Ti 箔で包んだ高配向性熱分解黒鉛（HOPG）を用いた。対極に白金メッシュ、参照極に銀塩化銀電極（Ag/AgCl）を用いた。1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフレート（EmimOTf）を水に対してモル比率（1:1）で溶解させた水溶液を電解質とした。CV 測定は 1 mV sec^{-1} の掃引速度で電位範囲−2.0 V～0.1 V（vs. Ag/AgCl）で 5 サイクル行った。HOPG 電極を−2.0 V で 24 時間保持した後に *ex situ* XRD 測定を行った。

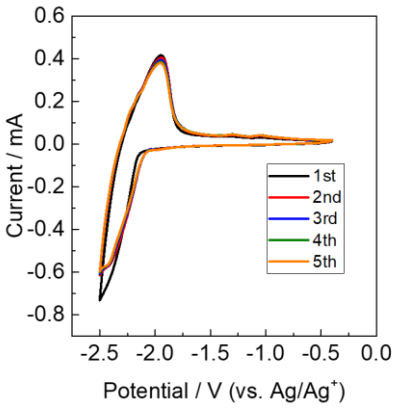


Fig.1. Cyclic voltammgrams of SNO-15 composite electrode in EmimOTf aq. (molar fraction of water, x_w = 0.5)

3．結果および考察

Fig. 1 の CV から−2.0 V に還元ピーク、−1.7 V 付近に酸化ピークを確認し、還元時に $Emim^+$が黒鉛層間へ挿入し、酸化時に黒鉛層間から $Emim^+$が脱離する反応が起きていることが示唆された[3]。Fig. 2 は定電位保持後の HOPG の XRD パターンを示す。GIC は挿入種の間にある黒鉛層の層数が *n* の場合、stage *n* というステージ構造をとることが知られている。図中の数字は GIC の 00*l* 回折指数の指数付けを行った結果である。各種回折線から GIC の繰返し周期は 1.69-1.71 nm となり、挿入した黒鉛層間が 0.68-0.71 nm の stage 4 の GIC が生成していることが示された。これは黒鉛層の重なりに対してイミダゾリウム環が平行な形で $Emim^+$が挿入すると仮定して計算された層間距離に良い一致を示しており[4]、この GIC は $Emim^+$が挿入した GIC であることが考えられる。これまでに水に対するイオン液体の比率を増加させると還元側と酸化側両方の電位窓が拡大する事を報告しており[5]、電位窓が拡大したことで EmimOTf と水のモル比率（1:1）の電解質中で Emim-GIC の生成が可能になったと考えられる。

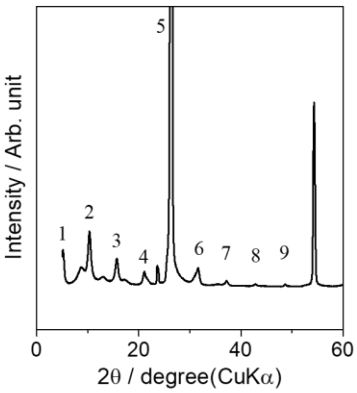


Fig.2. XRD pattern of HOPG held at −2.0 V for 24 h in EmimOTf aq. (molar fraction of water, x_w = 0.5)

[1] L. Suo, *et al*., *Science*, **350**, 938 (2015) [2]Y. Kondo, *et al*., *Electrochemistry Communications*, **100**, 26 (2019) [3] T. E. Sutto, *et al*., *Electrochimica Acta*, **54**, 5648 (2009) [4] C. S. Hahn, *et al*., *Int. J. Quantum Chem.,Suppl*., **29**, 533, (1995) [5]横山ら 電気化学会第 84 回大会 (2017,1R24)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション8（特別講演）

座長:高村 仁(東北大学)

2021年3月23日(火) 11:00 ～ 11:30 S7会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[2G09(特別講演)] リチウム導電性材料の探索、応用と界面反応解析

○鈴木 耕太[1,2] （1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ）

11:00 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2G09

リチウム導電性材料の探索、応用と界面反応解析

○鈴木耕太[1,2]（東工大[1]，JST さきがけ[2]）

Material search, application, and reaction analysis of lithium ion conducting solids

Kota Suzuki[1,2] (Tokyo Tech.[1], JST PRESTO[2])

１．目的

新規なエネルギーデバイスの実現には、新材料の探索、既存材料を組み合わせた応用の実証、さらにはデバイス内で進行する現象解析が必要不可欠である。本発表では、特にリチウムイオンを導電種とする固体材料と蓄電デバイスに着目して行った研究成果について報告する。材料探索では、固体電解質材料の古典的な探索へと機械学習の手法を導入した効率的な新物質探索法を開拓し、酸化物系リチウム導電体の新物質を複数見いだした[1]。応用実証では、全固体リチウム硫黄電池の実現に向け、硫黄と三次元規則配列した球状細孔を有するカーボンレプリカ(CR)の組み合わせに着目し、様々な複合化手法やプロセス、構成材料の最適化により、サイクル特性やエネルギー密度の向上を達成した[2]。また、反応解析では特にインターカレーション電極／電解質界面における現象の理解を目的として、反応解析に適したエピタキシャルモデル電極を合成し、固液界面や固固界面の反応その場解析を行った[3]。

２．実験

電解質材料探索における物質合成は固相反応法で行った。各種酸化物を機械混合法で粉砕混合し、所定の温度、圧力、時間で焼成することで、目的の物質を得た。相同定はX線回折法で行い、交流インピーダンス測定でイオン導電率を評価した。硫黄正極複合体を得るため、硫黄を気相蒸着および溶融含浸法で CR に導入し S-CR を得た。固体電解質($Li_{10}GeP_2S_{12}$)を固相法で合成し、S-CR と機械混合および液相混合することで、硫黄正極複合体を作成した。Li-In 合金を負極とした全固体電池を作製して、25°C での定電流充放電試験により、複合体の電気化学容量、可逆性、サイクル特性を評価した。界面反応解析のため、エピタキシャルモデル電極を、$SrTiO_3$ 等の単結晶基板上にパルスレーザー堆積(PLD)法で合成した。得られたモデル電極を有機電解液もしくはマグネトロンスパッタリングで作成した Li_3PO_4 固体電解質と組み合わせ、負極に Li 金属を用いた電池を作製して充放電試験を行った。また、充放電反応中に、量子ビームを用いた界面反応その場観察を実施した。

３．結果および考察

電解質探索では Li_2O-GeO_2-ZnO および Li_2O-GeO_2-P_2O_5 系の擬三元相図中で推薦システムを活用した探索を行い、それぞれの系で新規組成かつ未知構造を有するリチウム導電体を見いだした。また、擬三元相図を選定せず、推薦システムが予測するリチウム含有四元系(Li-M1-M2-O)における安定化学組成の上位ランキングに着目し、常圧下での固相反応法による合成を行った結果、複数の新規物質を見いだした(1H01)。新物質の室温でのイオン導電率は最大で 10^{-6} S cm^{-1} 程度であり、新規相の構造解析や元素置換、固溶系への展開を行い、イオン導電率を向上させることが課題である。硫黄正極複合体の合成では、気相法で作成した S-CR と $Li_{10}GeP_2S_{12}$ を液相および機械混合を併用して混合することで、50 サイクルに渡り 1,500 mAh g^{-1} 以上の高容量と 99%以上の反応可逆性を示す正極複合体を実現した。さらに、溶融含浸法により S-CR を作製し、構成材料の粒径を制御することで、正極複合体のエネルギー密度を2倍以上に向上させることが可能であった(1H19)。エピタキシャルモデル電極を用いた反応解析では、111 配向した $LiMn_2O_4$ 膜表面のナノスケールの構造を詳細に調べ、Li_3PO_4 表面被覆による電極性能向上のメカニズムを明らかにした。表面被覆は、物理的に電極／電解液の接触を抑制して電極溶出を抑制するだけで無く、固固界面形成時に電極表面状態を変化させ、充放電中の可逆的な表面構造変化に寄与することを見いだした。このように、物質探索、応用、反応解析、を組み合わせることが、全てが固体材料からなる新規エネルギーデバイスの実現や、特性向上、界面設計指針の提案、において重要な役割を果たすことが期待される。

(1) K. Suzuki, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 11582-11588.
(2) K. Suzuki, *et al.*, *ACS Appl. Ener. Mater.*, 2018, **1**, 2373-2377.
(3) K. Suzuki, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A7083-A7090.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1（一般講演/学生講演）

座長:雨澤 浩史(東北大学)

2021年3月22日(月) 09:00 ～ 09:45 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1H01(一般講演)] 材料推薦システムを指針としたリチウム導電体の合成と電気化学特性

○鈴木 耕太[1,2]、中山 威弥[1]、岩水 佑大[1]、世古 敦人[3,2]、平山 雅章[1]、田中 功[3]、菅野 了次[1]
（1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ、3. 京都大学）

09:00 ～ 09:15

[1H02(学生講演)] FZ法によるガーネット型リチウムイオン伝導体 $L_{6.3}La_3Zr_{1.65}W_{0.35}O_{12}$ 単結晶の育成と評価

○穐山 直也[1,2]、石田 直哉[2]、井手本 康[2]、片岡 邦光[1]、秋本 順二[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 東京理科大学）

09:15 ～ 09:30

[1H03(一般講演)] メカノケミカル法を用いた Li_4GeO_4ベース酸化物ガラスセラミック電解質の作製と評価

○米田 陽平[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

©公益社団法人 電気化学会

1H01

材料推薦システムを指針としたリチウム導電体の合成と電気化学特性

鈴木耕太[1,2]，○中山威弥[1]，岩水佑大[1]，世古敦人[2,3]，平山雅章[1]，田中功[3]，菅野了次[1]
（東工大[1]，JST さきがけ[2]，京大[3]）

Synthesis and electrochemical properties of lithium-ion conductors using the material recommender system

Kota Suzuki,[1,2] Toshiya Nakayama,[1] Yudai Iwamizu, [1] Atsuto Seko,[2,3] Masaaki Hirayama,[1] Isao Tanaka, [3] and Ryoji Kanno[1] (Tokyo Tech.,[1] JST, PRESTO,[2] Kyoto Univ.,[3])

１．目的

リチウムイオン電池の有機電解質を無機固体電解質に置き換えた全固体電池は、その安全性や長寿命性、高出力特性などから注目を集めている。その実現のため、新規固体電解質の開発が急務であり、物質探索の効率化が求められている。我々は効率的な物質探索の指針として、既知化学組成から未報告の安定化学組成を予測する材料推薦システムに着目した[1]。Li_2O-GeO_2-ZnO 系、及び Li_2O-GeO_2-P_2O_5 系における擬三元相図中での探索において、それぞれ新規材料が見出されたが、合成組成数は膨大であり、大幅な効率化は達成されていない[2]。本研究では、さらなる効率化を達成するため、擬三元系相図を選定せず、推薦システムが予測するリチウム含有四元系(Li-M1-M2-O)における安定化学組成の上位ランキングに着目し、常圧下での固相反応法による合成を行った。さらに、高圧合成法を導入することで合成パラメーターとして圧力を加え、推薦システムによる新規材料探索の効率化について検証を行った。

２．実験

推薦システムにより Li-M1-M2-O 系で提案された安定化学組成の上位 26 ランク組成に着目し、常圧下での固相合成を行った。各元素の酸化物を出発物質として、温度 400-850°C, 12 h の条件のもと大気中で焼成を行った。高圧合成では、出発物質を遊星ボールミルを用いて、400 rpm, 6 h の条件で粉砕、混合を行った。その後、混合粉末を金管に封じた上で、アンビルによる加圧とカーボンヒーターでの加熱により、高圧下での焼成を行った(5 GPa, 800°C, 30 min)。得られた試料は X 線回折測定で相同定を行い、交流インピーダンス法でイオン導電率を評価した。

３．結果および考察

推薦システムによって提案された Li-M1-M2-O 系の上位 26 ランク組成を常圧で合成した結果、M1, M2 = Ta, Ba; Nb, Ba; Ni, P; Ba, P; Mg, Ti の 5 つの組成系において新規組成を有する結晶材料が得られた。一方、合成時の温度条件を変化させても、出発物質や既知相の複相が得られる組成も多く存在した。それらの組成について高圧合成を行うと、複数の組成で新規相を得ることが出来た。一例として、予測ランク 21 位の $LiWPO_6$ の相同定結果を Fig.1 に示す。常圧合成では、原料である WO_3 に帰属されるピークが主相として確認され、反応が進行していないことが示唆された。一方、高圧合成では全く異なる回折パターンが確認された。Li-W-P-O 系の既知物質では指数付け出来ず、新規相が得られたと考えられる。同様に、Li-La-Ge-O 系、Li-Al-Ge-O 系、等においても高圧合成により複数の新規相が見出された。以上のように、常圧合成法と高圧合成法の組み合わせにより、推薦システムを活用した効率的な新物質探索が可能であることが分かった。得られた新物質の室温でのイオン導電率は最大で 10^{-7} S cm^{-1} 程度であったため、今後、新規相の構造解析や元素置換、固溶系への展開を行い、イオン導電率を向上させる必要がある。

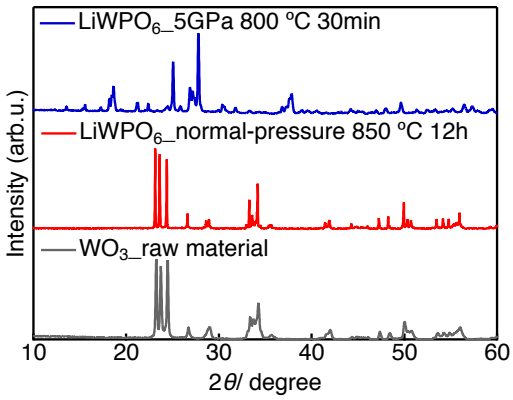


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of WO_3, $LiWPO_6$ (normal-pressure synthesis) and $LiWPO_6$ (high-pressure synthesis).

(1) A. Seko, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **148** (2018), 241719.
(2) K. Suzuki, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **8** (2020), 11582-11588.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H02

FZ 法によるガーネット型リチウムイオン伝導体 $L_{6.3}La_3Zr_{1.65}W_{0.35}O_{12}$ 単結晶の育成と評価

○穐山　直也[1,2]，石田　直哉[2]，井手本　康[2]，片岡　邦光[1]，秋本　順二[1]
（産総研[1]，東理大[2]）

Single crystal growth and characterization of garnet-type lithium ion conducting oxide $L_{6.3}La_3Zr_{1.65}W_{0.35}O_{12}$ using FZ method.

Naoya Akiyama[1,2] , Naoya Ishida[2] , Yasushi Idemoto[2] , Kunimitsu Kataoka[1] , Junji Akimoto[1]
(AIST [1], Tokyo Univ. of Science[2])

１．目的

高いリチウムイオン伝導性を有するガーネット型固体電解質 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ は、全固体リチウムイオン二次電池の酸化物系固体電解質材料として期待されている。最近、浮遊帯域溶融法(FZ 法)によりガーネット型 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ 及び $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ の大型単結晶が育成され、単結晶試料を用いた結晶構造の詳細の解析と物性評価が報告されている[2,3]。今回は、W が置換した $Li_{7-2x}La_3Zr_{2-x}W_xO_{12}$ 系に着目した。本系は x = 0.35 組成の焼結体について、室温で高いイオン導電率($\sigma = 6.6 \times 10^{-4}$ S cm^{-1})が報告されているが[5]、詳細な結晶構造が報告されていなかった。そこで、本研究では、FZ 法により $Li_{7-2x}La_3Zr_{2-x}W_xO_{12}$ の単結晶育成と、詳細な結晶構造、リチウムイオン導電特性の解明を目的とした。

２．実験

はじめに $Li_{6.3}La_3Zr_{1.65}W_{0.35}O_{12}$ 焼結体を作製した。原料である Li_2CO_3、La_2O_3、ZrO_2、及び WO_3 を混合し、1123 K、4h 仮焼した後、遊星型ボールミルを用いて湿式混合、粉砕を行った。乾燥後に静水圧プレス装置を用いて棒状に成型し、最高温度 1223 K から 1423 K で 3.5h 本焼成を行い、焼結体試料を得た。高温焼成時の揮発を考慮して、Li_2CO_3 量は定比より過剰とした。この焼結体試料を原料棒として、四楕円型単結晶育成装置を使用して、育成速度 11 mm h^{-1}、乾燥空気雰囲気で、FZ 法による単結晶育成を行った。得られた単結晶試料について、単結晶 X 線回折測定の X 線回折強度データを用いて単結晶構造解析を行った。さらに、単結晶試料を用いて、交流インピーダンス法により、253 K から 313 K の温度範囲でリチウムイオン導電率測定、電子伝導率の寄与を調べるため、ブロッキング電極による直流分極測定、金属リチウムに対する安定性を調べるため、両面ともにリチウムを電極としたセルを用いて、−0.5 V から 0.5 V の範囲で掃引速度 1.0 mV s^{-1} の条件にてサイクリックボルタンメトリー測定(CV 測定)を行った。

３．結果および考察

FZ 法により育成された $Li_{6.3}La_3Zr_{1.65}W_{0.35}O_{12}$ 結晶の写真を Fig. 1 に示す。単結晶 X 線回折測定の結果、この結晶は立方晶系、空間群 *Ia*-3*d* (No.230)、格子定数 $a = 12.9484$ (3) Å であることが明らかとなった。また、交流インピーダンス測定の結果、室温のイオン導電率は 1.06×10^{-3} S cm^{-1} と算出され、既報[5]の値を超える値であった。更に直流分極試験の結果から、電子伝導率が室温において 1.1×10^{-8} S cm^{-1} と非常に小さいこと、CV 測定の結果から可逆的なリチウムの溶解析出を確認した。以上の結果から $Li_{6.3}La_3Zr_{1.65}W_{0.35}O_{12}$ が固体電解質材料として有望な材料であることを明らかにした。また、同様の方法で W 置換量の異なる単結晶を育成し、結晶構造とイオン導電特性の関連性を考察した結果、W 置換量の変化に伴って、リチウム伝導経路のリチウムの配列が変化することがリチウムイオン導電率の向上に寄与していることが示唆された。

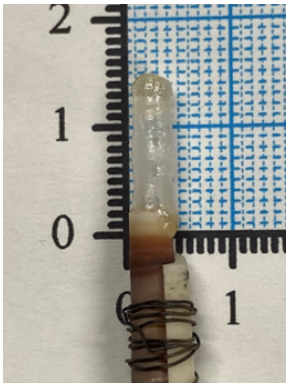


Fig. 1. As-grown $Li_{6.3}La_3Zr_{1.65}W_{0.35}O_{12}$ single crystal.

(1) K. Kataoka *et al*., *Scientific Reports*, **8**, 9965 (2018).
(2) K. Kataoka *et al*., *ChemElectroChem*, **5**, 2551-2557 (2018).
(3) N. Akiyama *et al*., PACRIM13 abstract, 29-P-S20-15 (2019).
(4) Y. Li *et.al*., *Electrochim. Acta*, **180**, 37-42 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H03

メカノケミカル法を用いた Li_4GeO_4 ベース酸化物ガラスセラミック電解質の作製と評価

○米田陽平，作田敦，辰巳砂昌弘，林晃敏（阪府大院工）

Preparation and characterization of Li_4GeO_4-based oxide glass-ceramic electrolytes *via* the mechanochemical method
Yohei Yoneda, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

酸化物型全固体電池は化学的安定性に優れる安全な電池として期待されている．既存の酸化物固体電解質の多くは成形性に乏しく，粒子間の良好な界面を形成するためには高温焼結を必要とする．しかし，高温焼結時に，電極活物質と電解質の間で生じる副反応や分解反応により，全固体電池の構築は一般的に困難である．そこで，低温プレス成形のみで緻密化し，高いイオン伝導性を有する新たな酸化物電解質が求められる．我々はこれまでに，Li_4GeO_4-Li_2WO_4 系ガラスを 250°C で熱処理することで，図 1 に示す空間群が $P6_3/mmc$ の六方晶系結晶が析出したガラスセラミックスが得られることを報告した.[1] この結晶相は，LISICON 結晶の析出温度より低い温度で熱処理することで合成可能な準安定相であり，緻密化に高温焼結を必要としないことが利点である．本研究では，Li_4GeO_4 をベースとした擬二成分系ガラスセラミック電解質を，メカノケミカル処理および熱処理を用いて作製し，成形性とイオン伝導性を評価した．

２．実験

出発原料に Li_2O, GeO_2, Li_2SO_4, WO_3, P_2O_5, V_2O_5, B_2O_3, Al_2O_3 を用いて、遊星型ボールミル装置で 370 rpm, 60-90 h メカノケミカル処理することで, (100-x)Li_4GeO_4·xLi_aMO_4 (M = S, W, P, V, B, and Al; mol%)ガラスを作製した．得られた粉末試料を 720 MPa で一軸プレス成形したときの相対密度を評価した． また，これらのペレットを 250°C で 2 h 熱処理し，結晶化させて得られたガラスセラミックスの結晶構造やイオン伝導性を評価した．

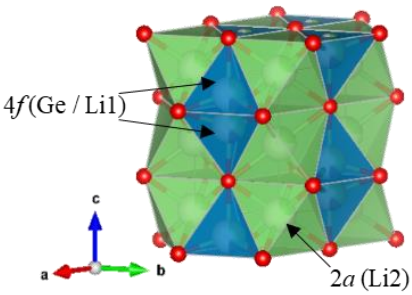


Fig. 1 Crystal structure of hexagonal Li_4GeO_4.

３．結果および考察

メカノケミカル処理して得られた(100-x)Li_4GeO_4· xLi_aMO_4 (M = S, W, P, V, B, and Al; mol%)のガラス粉末を一軸プレスしたペレットの相対密度は，低融性酸化物である Li_2SO_4 を添加した組成系で最も高い値(87%)を示した．また，これらのペレットを 250°C で熱処理することで得られた試料の X 線回折測定（XRD）を行ったところ, M = S, W, P, V において，六方晶構造を有するガラスセラミックスが得られた．全パターンフィッティングにより精密化された a, b 軸方向の格子定数は，Ge をイオン半径の小さな元素である S や P で置換したときは添加量 x の増加に伴い減少し，イオン半径の小さな元素である W や V で置換したときは x の増加に伴い増大した(図 2)．イオン伝導性は，a, b 軸方向の格子定数の小さい方が高い値を示す傾向があり，90Li_4GeO_4· 10Li_2SO_4 で極大値 2.9×10^{-6} S cm^{-1} @25°C を示した．また，Bond Valence Sum (BVS)解析において，アニオン位置から計算されたイオン伝導経路は，a,b 軸方向よりも c 軸方向の方が繋がりやすいことが示された．実験結果と BVS 解析結果より，a, b 軸方向の格子定数を小さくすることで、三次元的にイオン伝導が起こりやすくなることが示唆された．

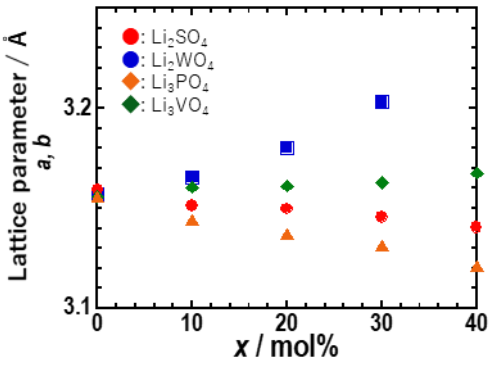


Fig. 2 Lattice parameter in a- and b-axes of hexagonal (100-x)Li_4GeO_4·xLi_aMO_4 electrolytes.

(1) 米田 他，第 21 回化学電池材料研究会ミーティング講演要旨集, 2-08 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション2（一般講演/学生講演）

座長:秋本 順二(産業技術総合研究所)

2021年3月22日(月) 09:45 ～ 10:30 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1H04(一般講演)] メカノケミカル法を用いた Li_2Oベース固体電解質の作製

○藤田 侑志[1]、川崎 友輔[1]、稲岡 嵩晃[1]、中野 匠[1]、木村 拓哉[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1]（1. 大阪府立大学）

09:45 ～ 10:00

[1H05(学生講演)] 多孔質 $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$を利用した全固体 Li二次電池用 $LiCoO_2$の複合電極化とその電気化学的特性

○及川 聖[1]、荒地 良典[1]（1. 関西大学 ）

10:00 ～ 10:15

[1H06(学生講演)] Mechanisms Governing Reaction Distribution Formation in Solid State Batteries Studied by Using *Operando* CT-XAFS

○黄 溯[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、関澤 央輝[2]、新田 清文[2]、石黒 志[1]、宇留賀 朋哉[2]、奥村 豊旗[3]、唯 美津木[4]、内本 喜晴[5]、雨澤 浩史[1]（1. 東北大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 産業技術総合研究所、4. 名古屋大学、5. 京都大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1H04

メカノケミカル法を用いた Li_2O ベース固体電解質の作製

○藤田 侑志，川崎 友輔，稲岡 嵩晃，中野 匠，木村 拓哉，
作田 敦，辰巳砂 昌弘，林 晃敏（阪府大院工）

Mechanochemical synthesis of Li_2O based solid electrolytes

Yushi Fujita, Yusuke Kawasaki, Takeaki Inaoka, Takumi Nakano, Takuya Kimura,
Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

酸化物系固体電解質は、安全性の高い全固体電池を構築できることから注目されている。しかし、一般に室温での成形性に乏しく、緻密化には 1000°C 以上の高温焼結が必要である。高いリチウムイオン伝導性および成形性を有する酸化物系固体電解質の開発に向けて、我々の研究グループでは、溶融急冷法やメカノケミカル法による低融性酸化物ガラス電解質の作製に取り組んできた[1, 2]。中でも、$90Li_3BO_3 \cdot 10Li_2SO_4$ (mol%) ガラスセラミックスの粉末成形体は、85%の相対密度を持ち、1.4×10^{-5} S cm^{-1} の室温導電率を示すことを報告している[3]。また、硫化物系固体電解質である Li_2S-P_2S_5 に、ヨウ化リチウムを添加した Li_2S-P_2S_5-LiI 系固体電解質は、高い導電率、成形性、耐還元性を示すことを報告している[4, 5]。本研究では、導電率の増加、成形性の向上、優れた耐還元性を期待して、酸化リチウムとヨウ化リチウムをメカノケミカル法によって複合化した(100-*x*)Li_2O·*x*LiI 固体電解質を作製し、得られた粉末材料の導電率や局所構造を調べた。

２．実験

Li_2O (99.9%, フルウチ化学)及び LiI (99.999%, シグマアルドリッチ)を出発原料として、遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法により、(100-*x*)Li_2O·*x*LiI を作製した。得られた粉末試料に対して、X 線回折測定(XRD)、ラマン分光分析、^{7}Li MAS-NMR 測定を用いて結晶構造や局所構造を評価した。粉末試料を 360 MPa の圧力で一軸プレスすることで粉末成形体を作製し、イオン伝導度を交流インピーダンス法により測定した。(100-*x*)Li_2O·*x*LiI 粉末成形体の両面にリチウム箔を貼り付けることで全固体リチウム対称セルを作製し、定電流サイクル試験を行った。

３．結果および考察

XRD 測定により、作製された(100-*x*)Li_2O·*x*LiI 試料は結晶性が低下しており、特に *x*=20-40 (mol%)の組成でほぼ非晶質化していることがわかった。Fig. 1 に作製した成形体の導電率温度依存性を示す。Li_2O を主成分とした組成である $66.7Li_2O \cdot 33.3LiI$ (mol%)試料で最も高い、1.72×10^{-5} S cm^{-1} の室温導電率を示した。この導電率は原料の Li_2O と比べて 10000 倍高い値であり、非晶質化により導電率が大きく向上したと考えられる。また、$66.7Li_2O \cdot 33.3LiI$ 試料は成形性に優れており、室温プレス成形のみで相対密度 84%の比較的緻密な粉末成形体が得られることがわかった。ラマン分光分析や ^{7}Li MAS-NMR 測定では原料と異なるピークも観測された。全固体リチウム対称セルは 100ºC、 0.1 mA cm^{-2} の電流密度下で繰り返し Li 溶解析出が可能であり、顕著な抵抗増加が見られなかった。よって、$66.7Li_2O \cdot 33.3LiI$ 試料は優れた耐還元性を有する固体電解質であることがわかった。

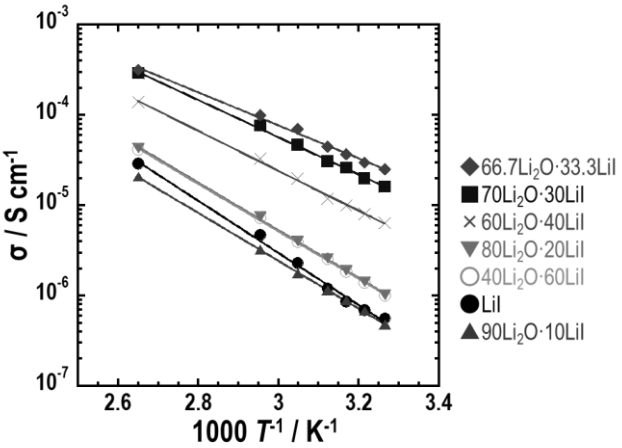


Fig. 1. Temperature dependences of ionic conductivities of (100-*x*)Li_2O·*x*LiI electrolytes.

Reference

(1) M. Tatsumisago *et al., J. Ceram. Soc. Jpn.*, **95** (1987) 59.
(2) A. Hayashi *et al., Phys. Chem. Glasses; Eur. J. Glass Sci. Technol.*, **54** (2013) 109.
(3) M. Tatsumisago *et al., J. Power Sources*, **270** (2014) 603.
(4) A. Kato *et al., ACS Appl. Energy Mater.* **1** (2018) 1002.
(5) M. Suyama *et al., Electrochimica Acta*, **286** (2018) 158.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多孔質 $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ を利用した 全固体 Li 二次電池用 $LiCoO_2$ の複合電極化とその電気化学的特性

○及川　聖，荒地　良典（関西大）

Preparation of $LiCoO_2$ composite electrode using porous $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ for all-solid-state Li secondary battery and the electrochemical properties

Hijiri Oikawa[1] and Yoshinori Arachi[1](KansaiUniv.[1])

１．目的

酸化物固体電解質による全固体 Li 二次電池の研究開発が活発に進められている．我々はペロブスカイト型 $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$(LLTO)やガーネット型 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 焼結体上への溶融塩原料の焼成による $LiCoO_2$(LCO)製膜に取り組んでいる．LCO と固体電解質間の界面抵抗が約 40 Ωcm^2 であり，50℃, 0.01C レートにて理論容量の放電容量を得ている.[1)] また，1 μm 程度の柱状 LCO 粒子が LLTO 直上に緻密に接合しており，イオン拡散に有利な 104 配向していることも分かっている．一方，このように固体電解質焼結体上に LCO 結晶を成長させる手法では LCO 膜厚の増加に伴い活物質利用率が低下することが課題であった．そこで本研究では，多孔質固体電解質内に LCO を生成させ, LLTO との複合電極を作製し，その充放電特性への影響を検討した．

２．実験

LLTO 焼結体上に多孔質 LLTO を作製する手法としてスクリーン印刷法を採用した．LLTO 粉末(東邦チタニウム)とアクリルバインダー(大成ファインケミカル)を所定の比率から成る LLTO スラリーを作成し，LLTO 焼結体上へスクリーン印刷により塗布，乾燥した後, 1100℃焼成によって LLTO の多孔質体を得た．その多孔質 LLTO に対して溶融塩原料を用いて LCO を作製し LCO-LLTO 複合体とした．全固体電池の評価は正極側に Au をスパッタし，負極(In-Li 合金)と固体電解質間に硫化物固体電解質($Li_{10}GeP_2S_{12}$)を挟み，全固体電池を作製した．電池評価は定電流充放電測定にて行った。測定温度 50℃，カットオフ電圧 2.0-3.6 V，定電流値は C/100~C/10 とした．

３．結果および考察

スクリーン印刷後，1100℃焼成によって作製した多孔質 LLTO 表面および断面組織写真を Fig.1 に示す．組織全体に 1 μm 程度の気孔が分散しており，気孔率はおよそ 40%であった．また，組織表層から基板が確認されたことから，気孔は開孔状態と思われる．この気孔はバインダー成分の分解ガスが 500℃付近にて発生し，そのガスの抜け穴による気孔が主たる生成要因と考えられる．次に，この多孔質体に溶融塩原料を用いて LCO を作製したところ，多孔質化を施す前に比べて重量が 10 倍以上の LCO を製膜することができた．また，その XRD パターンは LCO と LLTO のみに帰属でき，不純物等は検出されなかった．したがって, LLTO 含有 LCO 複合体となっていることを確認した．Fig.2 に溶融塩を用いて作製した(a)LCO のみ(b)LCO 複合電極の異なる C レートにおける定電流充放電曲線を示す．複合電極にて理論容量の約 80%という高い利用率にて LCO が活物質として機能することが分かった．この結果は活物質(LCO)と固体電解質(LLTO)との立体的な接合による両者の接触面積増加に加え，溶融塩による LCO の高い電気化学活性を支持している．以上より，このような多孔質体の利用は全固体電池の高容量化のための有用な手法と考えている．

(1) 天野ら，第 58 回電池討論会，講演番号 3C04, **(2017)**

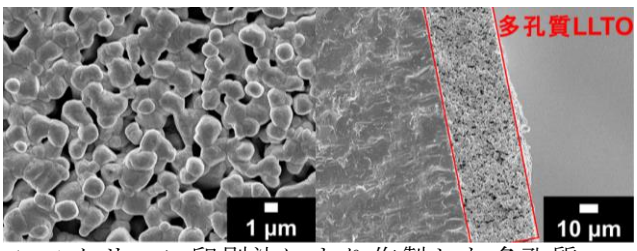


Fig.1 スクリーン印刷法により作製した多孔質 LLTO の表面および断面組織写真

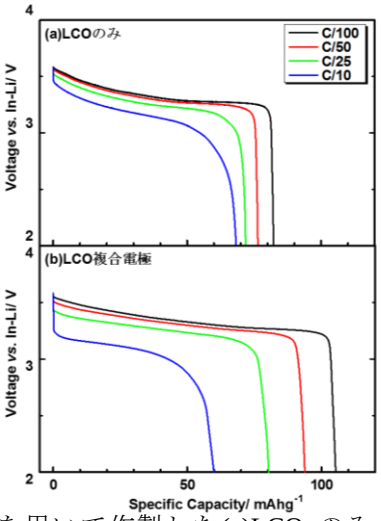


Fig. 2 溶融塩を用いて作製した(a)LCO のみ (b)LCO 複合電極の定電流充放電曲線(@50℃)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H06

Mechanisms Governing Reaction Distribution Formation in Solid State Batteries Studied by Using *Operando* CT-XAFS

○黄 溯[1]，木村 勇太[1]，中村 崇司[1]，関澤 央輝[2]，新田 清文[2]，石黒 志[1]，宇留賀 朋哉[2]，
奥村 豊旗[3]，唯 美津木[4]，内本 喜晴[5]，雨澤 浩史[1]
（東北大[1]，JASRI[2]，産総研[3]，名大[4]，京大[5]）

Mechanisms Governing Reaction Distribution Formation
in Solid State Batteries Studied by Using *Operando* CT-XAFS
Su Huang,[1] Yuta Kimura,[1] Takashi Nakamura,[1] Oki Sekizawa,[2] Kiyofumi Nitta,[2] Nozomu Ishiguro,[1] Tomoya Uruga,[2]
Toyoki Okumura,[3] Mizuki Tada,[4] Yoshiharu Uchimoto,[5] and Koji Amezawa[1]
(Tohoku Univ.,[1] JASRI,[2] AIST,[3] Nagoya Univ.,[4] Kyoto Univ.[5])

1. Introduction

Solid state batteries (SSBs) have become a hot issue among battery researches because the use of the solid state ion conductors as electrolytes enables to improve the thermal stability as well as to achieve better performances. However, in composite electrodes for SSBs, three-dimensionally distributed active material (AM) /solid electrolyte (SE) particles form complicated Li-ion and electron pathways, leading to inhomogeneous reaction distribution in the electrode especially during high rate (dis)charging. As the reaction distribution can substantially deteriorate the battery performances of SSBs such as capacity, power output, rate capability, and cyclability, it is crucial to understand the mechanism of the reaction distribution formation for development of high-performance SSBs. In this study, we performed the *operando* 3D observation of reaction distribution in composite electrodes for SSBs during (dis)charge cycling by using CT-XAFS[1] to investigate the origins of the reaction distribution formation and the capacity degradation during cycling.

2. Experimental

We fabricated an SSB cell with a configuration of $Li_xNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC) and $Li_{3.75}Ge_{0.75}P_{0.25}O_4$-$Li_3BO_3$ (LGPBO314)[2] composite electrode|$Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ (LCBO) electrolyte|poly (ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolyte|Li metal electrode. The composite electrode comprised 5 mg of NMC and 5 mg of LGPBO314. The SSB cell was charged to 4.3 V and discharged to 2.0 V with a current of 60 μA (0.1 C) for 4 cycles at 100 °C. The reaction distribution in the composite electrode was observed every 20 minutes during (dis)charging using *operando* CT-XAFS. The CT-XAFS measurements were carried out in the energy range between 8346.4-8352.7 eV near Ni *K*-edge with an energy step of 0.1 eV under an exposure time of 20 ms per energy and projection angle from -65 to 65° with an angle step of 0.2°. The observation area was 527 × 527 × 43 μm. The spatial and time resolutions were 3.1 μm and 20 min..

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the (dis)charge curves of the SSB cell. The SSB cell exhibited the initial charge and discharge capacities of 115 and 83 $mAh \cdot g^{-1}$, respectively. Those degraded to 78 and 69 $mAh \cdot g^{-1}$ in the 2nd (dis)charge, 66 and 60 $mAh \cdot g^{-1}$ in the 3rd (dis)charge, and 56 and 52 $mAh \cdot g^{-1}$ in the 4th (dis)charge, respectively. Figures 2 shows the 3D charging state (Li content) maps of the composite electrode at the end of (a) 1st, (b) 2nd, (c) 3rd and (d) 4th charge, respectively. Colored/uncolored areas stand for the regions where the AMs exist or not, and the red/blue areas stand for the charged (x = 0.5) /discharged (x = 1.0) AMs, respectively. After the 1st charge, the AMs generally showed a high charging state (yellow - red). However, such regions with high charging state significantly decreased after the 2nd charge, and most of the AMs showed a charging state corresponding to x = 0.6 ~ 0.7 (green - yellow). After the 3rd and the 4th charge, the regions with high charging state further decreased and those with low charging state corresponding to x = 0.7 ~ 1.0 (green - blue) increased. Such a variation in reaction distribution corresponds to the capacity loss shown in the (dis)charge curves. We further discuss the origins of the reaction distribution formation and the capacity degradation during cycling based on the results of the CT-XAFS measurements in the presentation.

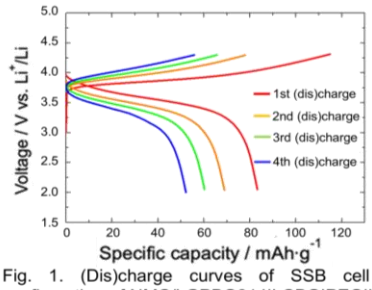
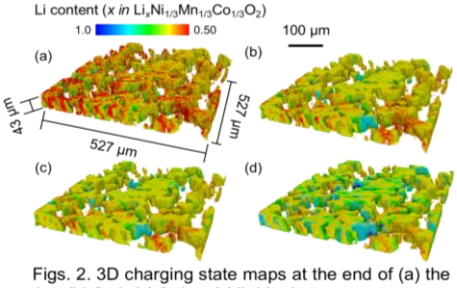


Fig. 1. (Dis)charge curves of SSB cell with configuration of NMC/LGPBO314|LCBO|PEO|Li.



Figs. 2. 3D charging state maps at the end of (a) the 1st, (b) 2nd, (c) 3rd and (d) 4th charge.

References: (1) Y. Kimura *et al, J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (2020) 3629. (2) T. Okumura *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3** (2020) 3220-3229.
Acknowledgement: We gratefully acknowledge the financial support of JST-ALCA SPRING.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション3（一般講演）

座長:倉谷 健太郎(産業技術総合研究所)

2021年3月22日(月) 10:45 ～ 11:30 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1H08(一般講演)] 硫化物系全固体 LIBのコンディショニング条件検討

○三輪 託也[1]、脇 栄一[1]、泉谷 茉莉[1]、川合 光幹[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）

11:00 ～ 11:15

[1H09(一般講演)] 硫化物全固体 LIBの発熱メカニズム検討

○杉浦 晃一[1]、三輪 託也[1]、川合 光幹[1]、嶋田 幹也[1]、齋藤 喜康[2] （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. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1H08

硫化物系全固体 LIB のコンディショニング条件検討

○三輪託也 [1]，脇栄一 [1]，泉谷茉莉 [1]，川合光幹 [1]（LIBTEC[1]）

Conditioning of all-solid-state battery with sulfide electrolyte

Takuya Miwa,[1] Eichi Waki,[1] Mari Izutani,[1] and Mitsumoto Kawai[1] (LIBTEC[1])

１．目的

現在、広範に使用されているリチウムイオン電池(液系 LIB)は電池製造時に電池の特性安定化、不良電池の排除を目的としてコンディショニング処理を行う。しかし、固体電解質を使用する全固体電池(全固体 LIB)ではコンディショニングに関する検討がほとんどなされていない。コンディショニング条件設定を進める中で、全固体電池正極に異物金属として Cu を正極に混入させると、充放電サイクル試験中に電池が短絡する現象が確認された。実用において電池が短絡してしまうと、発火等の危険な事故につながるため、異物金属が混入した電池は不良品として排除する必要がある。そのため、コンディショニング工程において不良電池を排除できる工程の確立を検討している。本検討では、全固体電池内の Cu の短絡メカニズムを解明することを目的として、XAFS 分析により短絡した電池の Cu の化学状態解析を実施した。

２．実験

全固体 LIB の正極として $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 正極活物質(住友金属鉱山製)、アルジロダイト型硫化物固体電解質(三井金属鉱業製)(SE)、導電助剤、バインダ、金属粉(< 230 mesh)を 66:33:3:1:0.5(重量比)で混合して作製した塗布電極を用いた。金属粉は、Cu, Al, Ni, Fe, SUS それぞれ単体を混入させた。また、負極として球形化天然黒鉛(三菱ケミカル)、SE、バインダを 53:45:2 で混合して作製した塗布電極、絶縁層として SE とバインダを 97:3 で混合したものを用いた。これらの電極と絶縁層を使用して 2cm 角のシート型の全固体 LIB を作製した。この全固体 LIB を用いて、60℃, 4.2V-3V, 1/3C, 300 サイクルの充放電試験を実施し、短絡が起こるかどうか確認した。

Cu を正極に混合した電池で短絡が見られたため、短絡箇所を可視化した。その後短絡した電池を Ar グローブボックス中で解体し、短絡箇所の断面サンプルを作製し、XAFS 分析を実施した。XAFS 分析によって正極、絶縁層、負極の Cu の化学状態解析を行った。

３．結果および考察

金属異物を混入させた電池の 60℃サイクル試験において、Cu を混入させた電池のみ、約 15 サイクルで短絡現象が確認された(Fig.1)。この電池の短絡箇所の XAFS 分析において、正極、絶縁層、負極層の Cu の化学状態解析結果から、すべての層で CuS の組成に近い状態のスペクトルが観察された。短絡した状態では、正極、負極共に約 3V の電位になっていると推定できる。J.-S. Chung らの報告 [1] を参考にすると、Cu は 3V の電位では CuS の状態で存在していると推定でき、本検討の解析結果は過去の研究事例とも一致する。短絡メカニズムの詳しい考察は発表の際に報告する。

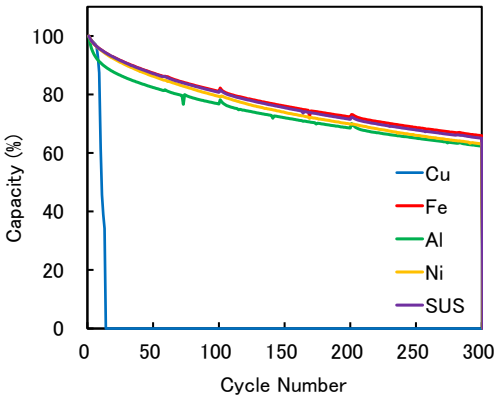


Fig.1 300 cycles test of all solid state batteries with metal foreign substance at 60℃

(1) J.-S Chung, H.-J. Sohn　*Journal of Power Sources.* **108**, 226-231 (2002).

４．謝辞

本研究は NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期) (SOLiD-EV)」の委託を受けて実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H09

硫化物全固体 LIB の発熱メカニズム検討

○杉浦晃一[1]，齋藤喜康[2]，　三輪託也[1]，嶋田幹也[1]，川合光幹[1]（LIBTEC[1]，産総研[2]）

Mechanism of heat evolution in sulfide-based all-solid-state battery

Koichi Sugiura[1], Yoshiyasu Saito[2], Takuya Miwa[1], Mikinari Shimada[1], Mitsutomo Kawai[1] (LIBTEC[1], AIST[2])

１．目的

既存の液系 LIB に対して全固体 LIB は液漏れしない，発火・発煙しにくいなど高い安全性を持つと期待されている．しかしながら全固体 LIB においても昇温すると発熱が確認されており[1]，その自己発熱メカニズムについての詳細は明らかでない．そこで本研究では昇温時の全固体 LIB の発熱原因を明らかにするため，各電極層および固体電解質（SE）層単体の発熱挙動を評価し，全固体 LIB での測定結果と比較した．なお，試料の全固体 LIB には 50℃付近から発熱が見いだされているが[2]，非常に微弱なため発火・発煙の原因になることは考えにくく，本研究では 100℃から 600℃の温度域の発熱について検討した．

２．実験

全固体 LIB の正極活物質として $LiNbO_3$ で被覆した $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（NCM523）正極活物質（住友金属鉱山製），固体電解質としてアルジロダイト型硫化物固体電解質（三井金属鉱業製），負極活物質として球形化天然黒鉛（三菱ケミカル製）を用い，これらを含む正極層，SE 層，負極層を積層・加圧して積層体を作製した．この積層体を SUS 集電箔で挟み，アルミラミネート包材に封止することで容量 2.5mAh の小型のラミネート型全固体 LIB を試作した．また，充放電後に正極層，SE 層，負極層を分離可能なセルの作製も行った．

電池の発熱挙動の評価は，試料電池を CC-CV 充電により SOC100%（≈ 4.1 V）とした後，Ar 雰囲気のグローブボックス中で解体し，回収した積層体をカプトンテープで絶縁してハステロイ製金属管に封入し，これをカルベ式熱量計（C600）に入れて室温から 600℃まで 1℃/min で昇温することにより行った．また充電後に分離した正極層，SE 層，負極層についてはそれぞれ SUS 製金属容器に密閉し，示差走査熱量計（DSC）により同条件で昇温することで，その発熱挙動を評価した．

３．結果および考察

図 1 に充電後の全固体 LIB，正極層，SE 層，負極層の熱分析結果をまとめて示す．熱流量は試料重量で規格化している．全固体 LIB では主に 4 つの発熱ピークが測定された．それらのうち 270℃付近にあるピークは正極層のピークとほぼ重なっており，正極層由来の可能性が高い．NCM523 を用いた液系 LIB でも同様なピークが昇温速度 5℃/min で 250-280℃付近に測定されており[3]，有機電解液を含まない全固体 LIB においても類似した反応が生じた可能性がある．本講演ではこの正極層における発熱ピークに着目し，昇温 XRD 分析等の結果も参照しながら正極層内で発生している反応について詳細に考察する予定である．

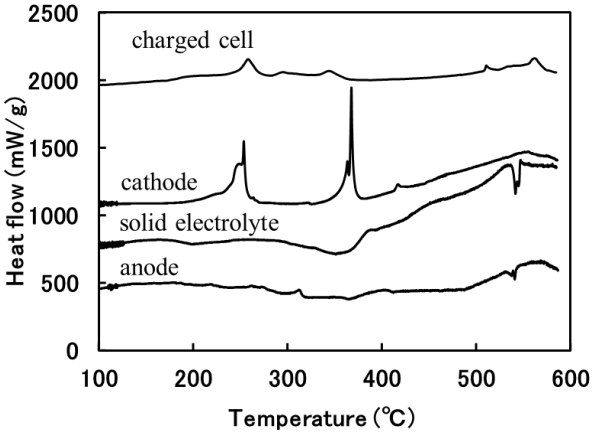


Fig. 1. Heat flow of an all-solid-state battery charged at ca. 4.1 V and those for each layer of cathode, solid electrolyte, and anode at a heating rate of 1 °C/min.

４．謝辞

本研究は NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期) (SOLiD-EV)」の委託を受けて実施された．ここに関係各位へ深甚な謝意を表する．

(1)　杉浦，齋藤，川合，石黒　第 61 回電池討論会，1F06 (2020).
(2)　齋藤，永井，反保，柴田，岡田，杉浦，川合　第 61 回電池討論会，1F07 (2020).
(3)　Yangyang Yu, Jing Wang, Peng Zhang, Jinbao Zhao, *Journal of Energy Storage* **12** (2017) 37–44.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション4（一般講演/学生講演）

座長:一杉 太郎(東京工業大学)

2021年3月22日(月) 11:30 ～ 12:15 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1H10(一般講演)] 全固体電池における Si負極のオペランド断面 SEM測定

○佐々木 勇治[1]、佐野 光[1]、古山 雅孝[1]、柴野 佑紀[1]、長谷川 裕一[1]、山本 祐輝[1]、田中 拓海[1]、福岡 歩[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）

11:30 ～　11:45

[1H11(一般講演)] 機械学習による硫化物系全固体電池 X線 CT像ならびに FIB-SEM像の3次元部材識別

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

11:45 ～　12:00

[1H12(学生講演)] リチウム金属全固体電池絶縁特性と X線 CT/窒素吸着構造計測

○高嶋 快[1]、兒玉 学[1]、平井 秀一郎[1] （1. 東京工業大学）

12:00 ～　12:15

©公益社団法人 電気化学会

1H10

全固体電池における Si 負極のオペランド断面 SEM 測定

○佐々木勇治，佐野　光，古山雅孝，柴野佑紀，長谷川裕一，山本祐輝，田中拓海，福岡　歩
（LIBTEC）

Operando Cross-sectional SEM Observation of Si-composite Electrode in All-solid-state Battery
Yuji Sasaki, Hikaru Sano, Masataka Furuyama, Yuki Shibano, Yuichi Hasegawa, Yuki Yamamoto, Takumi Tanaka, Ayumu Fukuoka (LIBTEC)

１．目的

NEDO 委託「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期)(SOLiD-EV)」では，全固体電池の高容量化における技術的課題について，メカニズム解明とその解決に取り組んでいる[1]．シリコン負極を用いた硫化物系全固体電池は高エネルギー密度が実現可能な電池として期待される．一方，膨張収縮による電子及びイオンの伝導ネットワークの低下が課題である．本研究では Si 負極内部における充放電挙動を明らかにすることを目的とし，SEM を用いたオペランド測定を行ったので報告する．

２．実験

負極は Si 粒子（平均粒径約 2μm）と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），VGCF®，バインダーを用いて，正極は $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (NCM；住友金属鉱山製)，VGCF®，バインダー，SE 層は SE，バインダーを用いて，それぞれ塗工シートを調製した．各層をプレスによって接合し，負極を重ねてシート型全固体電池を作製した[2]．断面加工はクロスセクションポリッシャーを用いた．外部圧力を加えた状態で，充放電を行いながら，Si 負極のオペランド断面観察を実施した．また，Si 粒子の結晶性を電子線後方散乱回折(EBSD)により評価した．

３．結果および考察

室温環境下，0.1C レートで充放電試験を行い，Si 負極のオペランド断面観察を実施した．Figure 1 に試験前，充電後，放電後における負極の断面 2 次電子像をそれぞれ示す．充電後の断面観察像より，Si 粒子の膨張や割れ，粒子間の空隙が観察された．試験前の EBSD 測定より，各粒子の内部に粒界は見られなかったことから，膨張時に割れが生じて，複数の結晶粒が生成されたと考えられる．また，反射電子像では，充放電中に Si 粒子の明暗が変化する様子が観察された．これは Si 粒子が Li 化合物に変化する挙動を示していると考えられる．放電後は粒子の収縮，空隙の減少が見られた．しかしながら，初期状態に戻らず，粒子割れや空隙が残った．試験片は電極で固定した方向のみ拘束力が掛かった状態のため，膨張収縮過程で，観察面(面内)に対して電極が広がり，そのまま変化した構造が残ったものと推察される．発表では充放電過程における Si 負極電極の挙動をタイムラプス撮影した動画を紹介する予定である．

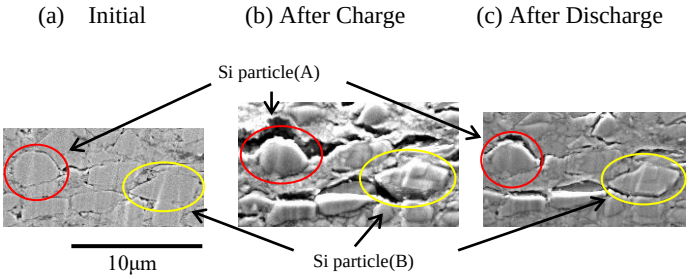


Figure 1 Cross-sectional SEM images of the Si-composite electrode during the first charge-discharge cycle.

参考文献
(1) 石黒，第 61 回電池討論会予稿集，2A02(2020).
(2) 山本，岩崎，菅原，福岡，石黒，第 61 回電池討論会予稿集，1F15 (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)」の委託を受けて実施された．ここに関係各位へ深甚な謝意を表する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H11

機械学習による硫化物系全固体電池 X 線 CT 像ならびに FIB-SEM 像の 3 次元部材識別

○兒玉　学[1]，大谷和史[2]，幸　琢寛[2]，蕪木智裕[2]，平井秀一郎[1]（東工大[1]，LIBTEC[2]）

Three-dimensional material identification in X-ray CT and FIB-SEM
of All-solid-state Lithium-ion Battery with Machine Learning
Manabu Kodama,[1] Kazufumi Otani,[2] Takuhiro Miyuki, [2] Tomohiro Kaburagi,[2] and Shuichiro Hirai[1]
(Tokyo tech.,[1] LIBTEC[2])

１．目的

硫化物系全固体電池において，高速充放電ならびに高エネルギー密度を実現するには，電極内の部材分布の最適化が必要であり，それと同時に電極構造の高精度 3 次元計測手法が求められる．電極の 3 次元計測手法は様々にあるが，そのうち，加圧拘束条件下で非破壊観察可能な X 線 CT と，高解像度像撮影が可能な FIB-SEM が代表的な手法である．X 線 CT ならびに FIB-SEM を用いて全固体電池の 3 次元計測を行う場合に，部材識別(3 次元像中でどの部分がいずれの部材であるかの判別)の問題がある．X 線 CT では X 線吸収率が 3 次元像の明度(CT 値)として現れることから， X 線吸収率に十分な差があれば明度により部材識別が可能だが，X 線吸収率の差が小さい場合や十分な S/N 比が得られない場合などでは明度による部材識別が困難である．FIB-SEM でも，特に形状感度が高い 2 次電子像を用いる場合には部材毎の明度差がつきにくく，明度による部材識別が困難である．以上のことから，X 線 CT 像ならびに FIB-SEM 像では，明度を用いた部材識別が困難であり，これにより，一般的な処理技法を用いるコンピューターによる部材識別の自動処理が困難となる．一方で，上述の明度による部材識別が困難な X 線 CT 像や FIB-SEM 像であっても，人力による部材識別が可能な場合が多くある．これは人が目と脳により，輪郭形状や分布などの明度以外の情報を複雑に連成した高度な処理が可能なことによる．しかしながら，人力により 3 次元像全体の部材識別を行うには各断面で部材の塗り分け作業を行うこととなり，1 断面あたりの処理には 1 時間程度を，3 次元像全体の処理には数ヶ月単位の時間を要する．故に，この人力による 3 次元部材識別は，高速な開発サイクルが求められる電池開発への適用は困難である．

以上の X 線 CT 像ならびに FIB-SEM 像の 3 次元部材識別処理の問題を背景として，本研究では，人力でなければ従来は行えなかった FIB-SEM 像ならびに X 線 CT 像の部材識別を，機械学習を用いることでコンピューターに人間と同等以上の部材識別能力を持たせ，高速かつ高精度に部材識別手法を開発した．

２．実験

硫化物系全固体電池を対象として X 線 CT 撮影ならびに FIB-SEM 撮影を実施した．X 線 CT は SPring-8 BL20XU ならびに BL47XU の CT システムを用いてボクセルサイズ 40nm で撮像した．FIB-SEM 撮像では，二次電子像を用いて 3 次元像を取得した. 機械学習には U-net をベースとしたニューラルネットワークを C++ ならびに Python を用いてコーディングし, GPU を用いて演算を行った. 教師データには処理対象とする 3 次元像のうち，ランダムで抽出した断面 10 枚を人力で部材識別した画像を用いた．

３．結果および考察

Fig.1 に機械学習を用いて X 線 CT 像を部材識別した全固体電池正極の 3 次元像を示す．当該 X 線 CT 像では，正極活物質と固体電解質の明度(CT 値)に重複があり，位相コントラスト法等の CT 技術や，既存画像処理技術では部材識別が困難であったが，機械学習を用いることにより，高精度(正答率 95%以上)で部材識別が実現できた．本解析では教師データの作成に 9 時間，学習＋推論に 35 分の計 10 時間弱で 3 次元部材識別像が得られた．人力で部材識別を行う場合には，1 枚 1 時間弱で計 1300 枚処理すると約 1000 時間を要することから，機械学習を用いることで 100 倍の高速化が達成された．また，同様の部材識別性能と速度が FIB-SEM 像を対象としても得られた．

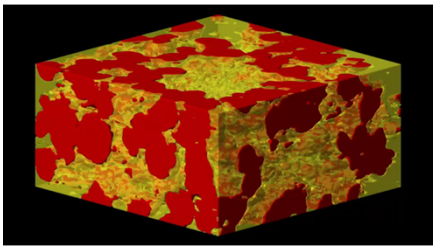


Fig.1 X-ray CT image of cathode with material identification by machine learning
(Red: Active material, Yellow: Solid electrolyte)

謝辞：本研究の一部は NEDO 事業「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期)」(JPNP18003)として実施されました．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H12

リチウム金属全固体電池絶縁特性と X 線 CT/窒素吸着構造計測

○髙嶋快[1]，兒玉学[1]，平井秀一郎[1]（東工大[1]）

Insulating Characteristics of Lithium Metal All-solid-state Battery and Structural Measurement by X-ray CT / Nitrogen Adsorption

Kai Takashima,[1] Manabu Kodama,[1] and Shuichiro Hirai[1] (Tokyo tech.[1])

1．目的

リチウム金属は高いエネルギー密度と低い標準電極電位を持つことから，高性能な全固体リチウム電池負極として期待されている．しかしながら，リチウム金属負極は充放電を繰り返すとセパレーター(固体電解質層)をリチウムが貫通することで内部短絡を引き起こし，電池機能を喪失させる．セパレーター中のリチウム金属の貫通メカニズムは多く提案されているが，その一つに，セパレーター内の空隙の金属リチウムの伝播がある．これが真であるとすれば，セパレーター中の空隙構造とセパレーターの短絡特性に相関があるはずである．酸化物系固体電解質については，セパレーター中の空隙構造と短絡特性に注目した研究は多くあるが，硫化物系固体電解質を用いたセパレーターを対象とした検討例は少ない．そこで本研究では，このセパレーター中の空隙構造と，短絡特性の解明を目的として，成型圧を変化させた(空隙構造を変化させた)セパレーターを対象として，窒素吸着による空隙計測と通電試験による短絡時間計測を実施した．

2．実験

ボールミルならびに焼成により作成したアルジロダイト型硫化物系固体電解質($Li_{5.5}PS_{4.5}Br_{1.5}$)を，油圧プレスにより圧粉整形することで作成したセパレーターを用いて，Li 対称セルを構築した．セパレーターの厚さは全ての条件で整形後に同一となるように，その重量を決定した．成型圧力ならびに固体電解質粒径を変化させ，①繰り返し負荷時の短絡時間の計測，②通電前後の X 線 CT 計測，③窒素吸着法によるナノスケール空隙計測を実施した．短絡時間計測では，1 時間毎に対称セルに印加する定電流密度を反転させ，短絡に要する時間を計測した．窒素吸着計測では，得られた吸脱着等温線から比表面積と細孔径分布を算出した．

3．結果および考察

Fig.1 に電流密度 0.6mA/cm^2 における短絡時間の成型圧力依存性を示す．50MPa から 200MPa では，成型圧力の増加と共に短絡時間は増加するが，300MPa では 200MPa と比較して短絡時間が短くなった．

Fig.2 に比表面積ならびに通電開始直後のセル電圧の成型圧力依存性を示す．成型圧力の増加に伴い比表面積が増加した．比表面積の増加はリチウム金属の析出面の増加を招くことから，セパレーター構造の観点からは，成型圧力の増加(比表面積の増加)は短絡時間の減少を招くと考えられる．一方で，成型圧力の増加に伴い過電圧は低下した．過電圧の増加は不均一な界面反応を誘起しうることから，過電圧の観点からは，成型圧力の増加(過電圧の低下)は短絡時間の増加を招くと考えられる．

以上の，成型圧増加に伴う比表面積増加による短絡時間減少と，過電圧減少による短絡時間増加がバランスした結果，Fig.1 に示すように，200MPa において短絡時間が最も長くなったと考えられる．

謝辞：本研究の一部は JKA 補助事業として実施されました．

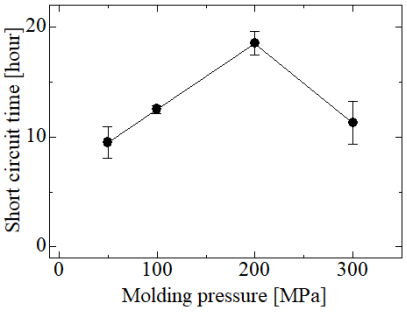


Fig.1 Short circuit time as a function of separator molding pressure

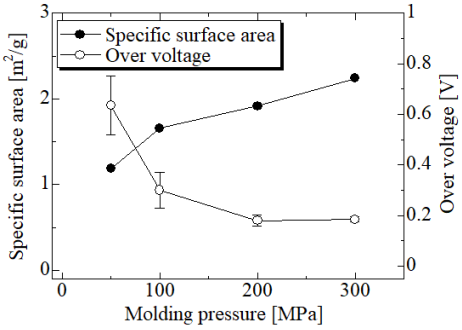


Fig.2 Specific surface area and over voltage as a function of separator molding pressure

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション5（一般講演）

座長:平山 雅章(東京工業大学)

2021年3月22日(月) 13:15 ～ 14:00 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1H13(一般講演)] 硫化物系全固体電池における正極の電極構造と電気化学特性

○金田 理史[1]、矢吹 明法[1]、森野 裕介[1]、大谷 和史[1]、古田 照実[1]、阿部 武志[1]、石黒 恭生[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）

13:15 ～ 13:30

[1H14(一般講演)] 硫化物固体電解質/正極活物質界面における電荷移動抵抗の解析

○森野 裕介[1]、金田 理史[1]、阿部 武志[1]、石黒 恭生[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））

13:30 ～ 13:45

[1H15(一般講演)] 硫化物系固体電解質薄膜を利用した5V級正極 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$全固体Li電池の高速充放電

○西尾 和記[1]、今関 大輔[1]、枝村 紅衣[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1,2]、一杉 太郎[1]（1. 東京工業大学、2. JST さきがけ）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1H13

硫化物系全固体電池における正極の電極構造と電気化学特性

○金田 理史，矢吹 明法，森野 裕介，大谷 和史，古田 照実，阿部 武志，石黒 恭生
（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））

Effect of Cathode Structure on Electrochemical Property of Sulfide-Based All-Solid-State Battery

Satoshi Kanada, Akinori Yabuki, Yusuke Morino, Kazufumi Otani, Terumi Furuta, Takeshi Abe, and Yasuo Ishiguro (Consortium for Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Center (LIBTEC))

１．目的

硫化物系全固体電池は高い安全性や高エネルギー密度が得られる等の期待から次世代の車載用電池としての開発が進められているが，高入出力化，エネルギー密度の向上，コスト低減等が現状の課題として挙げられる．その中で，高入出力化には各材料の接触や分布等が制御された電極構造の構築が必要である．そこで，本研究では高入出力化を目的として硫化物系全固体電池における正極内部の各材料の接触や分布が電気化学特性に与える影響を調べた．

２．実験

$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 正極活物質 (住友金属鉱山製)，アルジロダイト型硫化物固体電解質 (三井金属鉱業製)，導電助剤，バインダ，溶剤を混合してスラリー化し，これを集電箔上に塗布・乾燥後，プレス処理をすることで，硫化物固体電解質を含有する正極シートを作製した．この時，各材料の分散性を制御して，正極シート内部の各材料の分布が異なる正極シート (A), (B), (C) を作り分けた．

正極の電極構造を把握するために，各正極シート断面の SEM 観察を行い，その結果から正極活物質と固体電解質の接触面積等を算出し，シート間の相対比較を行った．電気化学特性については，In-Li 合金を対極とした全固体ハーフセルを作製し，定電流放電測定等によって，その評価を実施した．

３．結果および考察

Fig.1 に，正極シート断面の SEM 像より解析した正極活物質と固体電解質との接触面積の比較を示す．正極シート (A)，(B)，(C) の順に接触面積が増加しており，この順で正極シート内の正極活物質及び固体電解質の分散性が向上していると推定された．

Fig.2 に示すように，各正極シートを用いた全固体ハーフセルの放電容量は，前述の正極活物質と固体電解質の接触面積の増加と共に増加した．これらの結果から，正極活物質と固体電解質の接触面積が，硫化物系全固体電池の電気化学特性に大きな影響を与えていることが示唆される．当日は電極構造と電気化学特性に関して，より詳細な報告を行う．

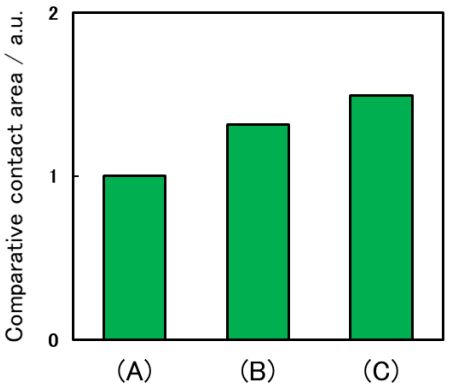


Fig. 1. Comparative contact areas of solid electrolyte and active material in cathode sheets.

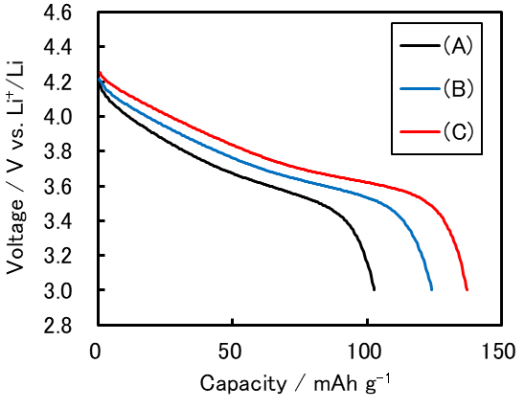


Fig. 2. Discharging curves at a rate of 1C at 25 °C.

謝辞

本研究は NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発 (第 2 期) (SOLiD-EV) 」の委託を受けて実施された．ここに関係各位へ深甚な謝意を表する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H14

硫化物固体電解質/正極活物質界面における電荷移動抵抗の解析

○森野 裕介，金田 理史，阿部 武志，石黒 恭生
（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））

Analyses of Charge Transfer Resistance at Sulfide-Based Solid Electrolyte/Cathode Active Material Interface

Yusuke Morino, Satoshi Kanada, Takeshi Abe, Yasuo Ishiguro
(Consortium for Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Center)

１．目的

硫化物系固体電解質を用いた全固体電池の実現に向けては数多くの課題があるが，それらうちの１つに，正極活物質/固体電解質界面での抵抗上昇がある．抵抗上昇の要因は界面での空間電荷層（空乏層）の形成や構成元素の相互拡散等によるという報告があり，それらの副反応を抑制する為に活物質表面に被覆処理を行うことが一般的に広く知られている．本研究においては，活物質表面被覆の有無による電池特性や電荷移動抵抗の挙動をより詳細に解析し，本電池系における被覆層の機能・役割について考察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（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%混合体を正極層として作用極，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 $LiNbO_3$ 均一被覆品を使用した[1]．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た．また，被覆品の電池に対しては，4.55 V *vs.* Li^+/Li で 60℃・120 時間の連続充電による耐久性評価[2]を実施し，EIS スペクトルの変化を取得，試験後セルの劣化分析を実施した．

３．結果および考察

未被覆および被覆品の各セルを，室温で 4.25 V *vs.* Li^+/Li まで充電した後，3.95 V *vs.* Li^+/Li まで放電した際の EIS スペクトルを Fig. 1.に示す．Nyquist plot（Fig. 1. (a)）に現れている抵抗の大小については被覆品で小さく，これまでに報告のある副反応抑制の挙動[1]と概ね一致している．一方で，Bode plot（Fig. 1. (b)）を比較すると，未被覆品では 10^3 – 10^1 Hz に，被覆品では 10^5 – 10^3 Hz に円弧成分を有しており，スペクトルの周波数特性が大きく異なることが分かった．より詳細に円弧成分について検討すべく，別の被覆品セルにおいて，測定電位を段階的に変化させた際のスペクトルを示す（Fig. 2.）．Z"軸はオフセット補正した．電位に応じてスペクトル変化があるが，周波数特性を見ると 10^5 – 10^3 Hz の成分は変化があまりなく，その一方で，10^3 – 10^1 Hz の成分は充電が進行するにつれてインピーダンスの実軸成分が顕著に小さくなる傾向が確認できた．

高周波数側成分は被覆品で顕著に確認でき，充電状態（State of Charge ; SOC）依存がほとんどないことから被覆層に由来し，低周波数側成分は未被覆時に顕著に確認でき，SOC 依存することから活物質への挿入脱離に由来すると推定される．当日は，これらに加えて，温度依存性測定の結果や劣化電池におけるスペクトル変化等について議論する．

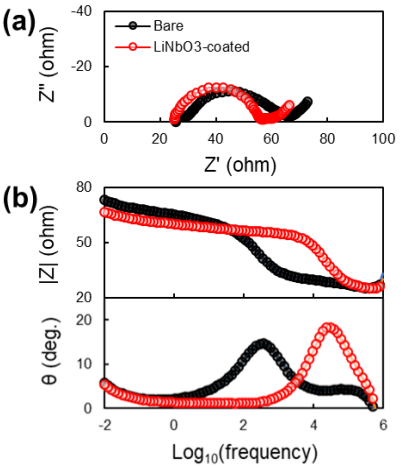


Fig. 1. Electrochemical impedance spectra of bare (●) and $LiNbO_3$-coated (○) NCM523 cells at 3.95 V *vs.* Li^+/Li, shown by Nyquist plot (a) and Bode plot (b).

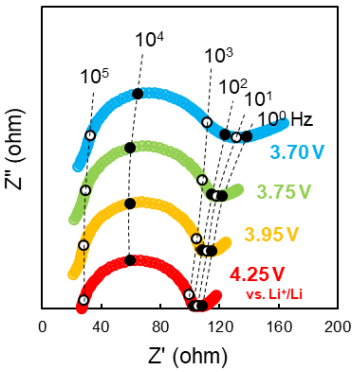


Fig. 2. Electrochemical impedance spectra of $LiNbO_3$-coated NCM523 at various potentials.

謝辞

本研究は NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発（第 2 期）（SOLiD-EV）」の委託を受けて実施された。ここに関係各位へ深甚な謝意を表する。

(1) N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, T. Sasaki, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1486 (2007).
(2) 森野 裕介，金田 理史，阿部 武志，石黒 恭生，第 61 回電池討論会, 1F14 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H15

硫化物系固体電解質薄膜を利用した 5 V 級正極 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 全固体 Li 電池の高速充放電

○西尾和記 [1]，今関大輔 [1]，枝村紅衣 [1]，中山亮 [1]，清水亮太 [1,2]，一杉太郎 [1]（東工大 [1]，さきがけ [2]）

Fast charge and discharge in all-solid-state Li batteries using 5 V class $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode and sulfide electrolyte thin films

Kazunori Nishio,[1] Daisuke Imazeki,[1] Kurei Edamura, [1] Ryo Nakamaya,[1] Ryota Shimizu,[1,2] and Taro Hitosugi[1] (Tokyo Tech.,[1] JST-PRESTO[2])

１．目的

全固体 Li 電池のさらなる高性能化に向け、高エネルギー密度化できる正極活物質の利用が強く望まれる。そのような中で、安価な遷移金属で構成される 5 V 級正極スピネル $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(LNMO)が期待されている。これまでに我々は、清浄な固体電解質/電極界面を形成することで、全固体 Li 電池において極めて低い界面抵抗を実証してきた [1)]。そして、LNMO においては清浄界面を形成することで全固体 Li 電池の容量を 2 倍にすることを見出した [2)]。さらに、酸化物系固体電解質と LNMO の清浄界面を形成して薄膜型全固体 Li 電池を作製することで、70℃において電流密度 14 mA/cm^2 (3600 C に相当)における高速充放電を達成してきた [3)]。この高速充放電は、極めて低い界面抵抗を実現したことによる。しかし、酸化物系固体電解質として Li_3PO_4(Li イオン伝導度~5×10^{-7} S/cm)薄膜を利用していることから、超イオン伝導体である硫化物系固体電解質を利用することで、全固体 Li 電池においてもさらなる高速充放電できることが期待できる。そこで、本研究では我々のこれまで培ってきた清浄界面を形成した薄膜型全固体 Li 電池作製に硫化物系固体電解質薄膜を応用し、高速充放電可能か検証した。

２．実験

図 1 (a)に示す LNMO 薄膜電池素子を全真空プロセスにより作製した [4)]。硫化物系固体電解質として Li_3PS_4 薄膜（Li イオン伝導度 1×10^{-4} S/cm）をパルスレーザー堆積法(ArF エキシマレーザー)により作製した。Li_3PS_4 固体電解質と LNMO 電極の界面にナノ緩衝層として Li_3PO_4 を導入した。

３．結果および考察

図 1(b)に作製した LNMO 薄膜電池素子における室温で試験した充放電特性の結果を示す。電流密度 20 mA/cm^2 (5000 C に相当)における高速充放電に成功した。この結果は、これまでに Li_3PO_4 単体を固体電解質として利用していた場合(500 nm 厚程度)では達成できなかった室温での高速充放電を実現している。当日は、界面抵抗の定量評価や電池特性の詳細を報告する。

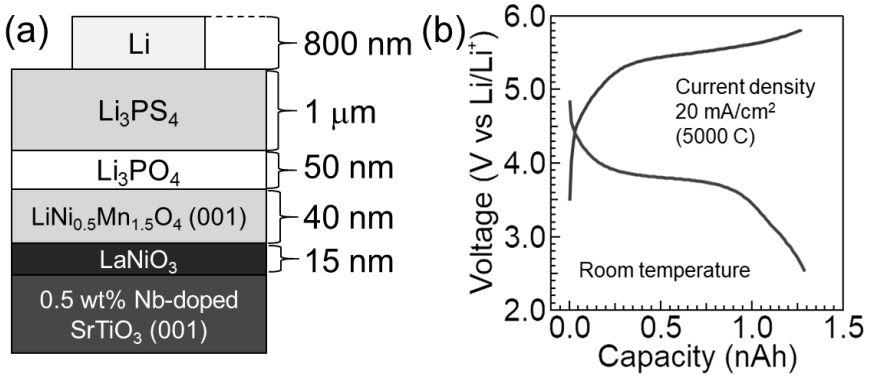


Fig. 1. (a) Schematically illustrated side view of a fabricated thin-film Li battery. (b) Charge and discharge curves performed with 20 mA/cm^2 at room temperature.

(1) M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, *Nano Lett.* **15**, 1498-1502 (2015).
(2) H. Kawasoko, T. Hitosugi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 5861-5865 (2021).
(3) H. Kawasoko, T. Hitosugi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 27498-27502 (2018).
(4) M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, *Solid State Ion.* **285**, 118-121 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション6（一般講演/学生講演）

座長:松田 厚範(豊橋技術科学大学)

2021年3月22日(月) 14:00 ～ 14:45 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1H16(学生講演)] 逆蛍石型 Li_3CuS_2の全固体電池における電極特性と反応機構

○川﨑 友輔[1]、阿山 知司[1]、塚崎 裕文[1]、森 茂生[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

14:00 ～ 14:15

[1H17(一般講演)] 高耐湿性と高イオン伝導度の両立に向けた硫化物固体電解質の作製

○乙山 美紗恵[1]、倉谷 健太郎[1]、小林 弘典[1] （1. 産業技術総合研究所）

14:15 ～ 14:30

[1H18(一般講演)] 硫化物系固体電解質の伝導度の湿分による劣化と加熱による回復

○佐野 光[1]、森野 裕介[1]、松村 安行[1]、阿部 武志[1]、石黒 恭生[1]、作田 敦[2]、佐藤 大輝[3]、今西 哲士[3]、福井 賢一[3]、高橋 司[4]、平野 武広[5]、堀 智[5]、菅野 了次[5] （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. 大阪府立大学、3. 大阪大学、4. 三井金属、5. 東京工業大学）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1H16

逆蛍石型 Li_3CuS_2 の全固体電池における電極特性と反応機構

○川﨑 友輔，阿山 知司，塚崎 裕文，森 茂生，作田 敦，辰巳砂 昌弘，林 晃敏 (阪府大院工)

Electrode performance and reaction mechanism of an anti-fluorite type Li_3CuS_2 positive electrode material for all-solid-state batteries

Yusuke Kawasaki, Tomoji Ayama, Hirofumi Tsukasaki, Sigeo Mori, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

全固体リチウム二次電池は、難燃性の固体電解質を用いているため、液漏れや引火の危険性が無く、高い安全性を有している。さらに従来の電解液を用いたリチウムイオン電池では使用困難な、硫化リチウムなどの電極活物質の使用による高エネルギー密度化が期待できる。ただし、硫化リチウムは絶縁体であるため、活物質として利用するためには、電子・イオン伝導パスの構築が必要である。我々はこれまでに、逆蛍石型硫化リチウム Li_2S の Li^+の一部を Cu^+に置換した Li_3CuS_2 活物質が高い電子伝導度と約 380 mAh g^{-1} の可逆容量を示すことを報告してきた[(1)]。本研究では、Li_3CuS_2 の充放電時における電子状態変化や構造変化を調査した。

２．実験

Li_2S, Cu 粉末および S を 3:2:1 のモル比で混合し、45 mL のジルコニアポットに 4 mmφ のジルコニアボールとともに封入した。遊星型ボールミル装置を用いて 370 rpm で 90 時間反応させることで正極活物質 Li_3CuS_2 を作製した。さらに、活物質と Li_3PS_4 ガラス電解質(LPS)を 70:30 の重量比で、160 rpm で 1 時間のボールミル混合することで正極複合体を作製した。得られた正極複合体と、Li-In 合金負極、LPS 層からなる全固体セルを構築した。このセルに対し、温度 25ºC、電流密度 0.13 mA cm^{-2}、cut-off 電位 1.0 - 1.9 V vs. Li-In で定電流充放電試験を行った。さらに充放電前後の正極複合体について、X 線光電子分光法、透過型電子顕微鏡観察、X 線回折測定および電子線回折測定によって解析した。

３．結果および考察

Fig. 1 に Li_3CuS_2-LPS 正極複合体の充放電後の XRD パターンを示す。充電前の複合体では、カチオンディスオーダーした逆蛍石型 Li_3CuS_2 活物質の回折ピークのみ見られた。初期充電後では、活物質由来の回折ピークはほとんど消失し、アモルファス化が示唆された。初期放電後では、逆蛍石型 Li_3CuS_2 に帰属可能な回折ピークが見られ、活物質の構造が初期状態に回復したことが示唆された。15 サイクル充電後では、帰属不明な回折ピークが見られた。透過型電子顕微鏡を用いた電子線回折による解析の結果、これらの帰属不明な回折ピークは空間群 *P63/mmc* の CuS 型結晶構造の存在に由来することが示唆された。15 サイクル放電後では、逆蛍石型 Li_3CuS_2 由来の回折ピークのみ見られ、充電によって生じる CuS 型結晶は放電によって逆蛍石型構造に戻ることが示唆された。当日は、充放電後の XPS 測定や正極複合体のサイクル特性向上にむけた検討結果についても議論する。

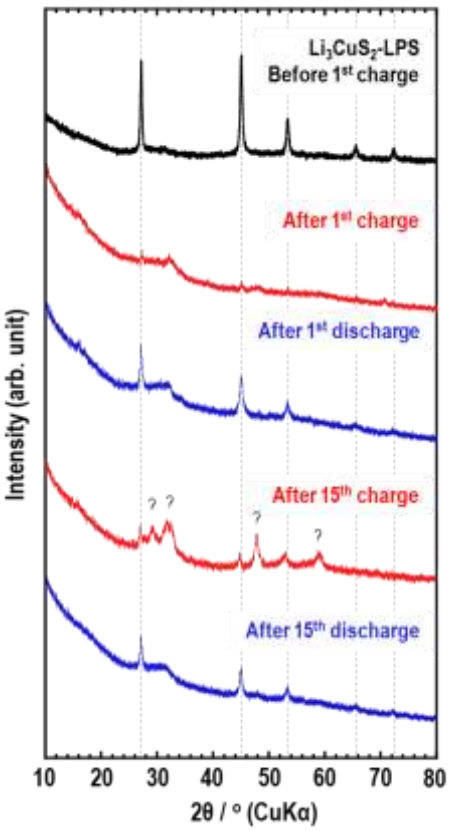


Fig. 1 *Ex-situ* XRD patterns of Li_3CuS_2-LPS as composite positive electrodes of the all-solid-state cells.

謝辞

本研究は JST ALCA-SPRING の一環として行われたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

(1) Y. Kawasaki, H. Tsukasaki, T. Ayama, S. Mori, M. Deguchi, M. Tatsumisago, A. Sakuda and A. Hayashi, *ACS Appl. Energy Mater.* **4**, 1, 20 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H17

高耐湿性と高イオン伝導度の両立に向けた硫化物固体電解質の作製

○乙山美紗恵，倉谷健太郎，小林弘典（産総研）

Sulfide Solid Electrolytes with High Air Stability and Ionic Conductivity

Misae Otoyama, Kentaro Kuratani, and Hironori Kobayashi (AIST)

１．目的

全固体リチウム電池に用いられる硫化物固体電解質は，現行のリチウムイオン電池に用いられる電解液に匹敵する高い Li^+イオン伝導度を示す．しかし，硫化物固体電解質は大気にさらすと H_2S ガスが発生するという課題があることから，高耐湿性電解質の開発が待望される．これまでの研究で，Li_2S–P_2S_5 系材料において Li_3PS_4 は最も耐湿性が高いこと [1]，大気中の水分に対する電解質の安定性は HSAB 則に従い [2]，P よりもよりやわらかいルイス酸である Sn を用いた Li_4SnS_4 は，Li_3PS_4 よりもさらに耐湿性が高いことが報告されている [3]．しかし，室温イオン伝導度を比較すると，六方晶 Li_4SnS_4 焼結体 (1.1×10^{-4} S cm^{-1})は [3]，Li_3PS_4(4×10^{-4} S cm^{-1}) よりも低いことが明らかになっている．また，最新の研究で，Zhao らは Li_3PS_4 の P の一部を Sn で置換した $Li_{3.2}P_{0.8}Sn_{0.2}S_4$ ガラスセラミックが，1.21×10^{-3} S cm^{-1} の室温伝導度を示し，Li_3PS_4 ガラスセラミックよりも耐湿性が高いことを報告している [4]．これらより，高耐湿性と高イオン伝導度を両立可能な固体電解質の設計に向けては，イオン伝導度・H_2S 発生量などの基礎物性と，電解質の構造との相関を系統的に検討し，その支配因子を明らかにすることが重要である．そこで本研究では，$Li_{3+x}P_{1-x}Sn_xS_4$ を例に，ガラスおよびガラスセラミックを作製し，イオン伝導度・H_2S 発生量と構造との相関について調べた．

２．実験

Li_2S, P_2S_5, SnS_2 のメカノケミカル処理により $Li_{3+x}P_{1-x}Sn_xS_4$ を作製した．X 線回折測定およびラマン分光分析により，得られた電解質の構造を評価した．ガラスに対しては，示差走査熱量測定により結晶化温度を調べ，熱処理によりガラスセラミックを作製した．得られた電解質を 360 MPa でペレット成形し，イオン伝導度を測定した．また，耐湿性を評価するために，相対湿度 50%に調湿した密閉空間内に電解質粉末を置いて，H_2S 発生量を調べた．

３．結果および考察

得られた電解質の X 線回折測定より，P の量が多い x = 0–0.5 ではガラス化し，Sn の量が多い x = 0.6–1 では六方晶 Li_4SnS_4 由来のブロードな回折ピークが得られた．また，ラマン分光分析より，x = 0 から P の量が減少するにつれて，PS_4^{3-}ユニットに由来するラマンバンドの強度が低下し，SnS_4^{4-}ユニットに由来するバンド強度が増加した．さらに，x = 0.4–0.6 では SnS_4^{4-}ユニットに由来するバンドがわずかに低波数側にシフトすることがわかった．Fig. 1 に，各組成での室温イオン伝導度を示す．x = 1 から P の量を増やすにつれて，伝導度は向上していくが，x = 0–0.5 のガラスの範囲では，伝導度は線形に変化しなかった．特に x = 0.1 では，x = 0 (Li_3PS_4)よりも伝導度が高いことがわかった．x = 0 および 0.1 に対して，熱処理を行い，ガラスセラミックを作製したところ，x = 0.1 の組成では，30°C で 8.8×10^{-4} S cm^{-1} を示し，x = 0 よりも伝導度が高くなることが明らかになった．また，得られた電解質に対して耐湿性を評価したところ，P の量が多いガラス状態の組成よりも，Sn の量が多い組成のほうが，H_2S 発生量が少ない傾向にあることがわかった．

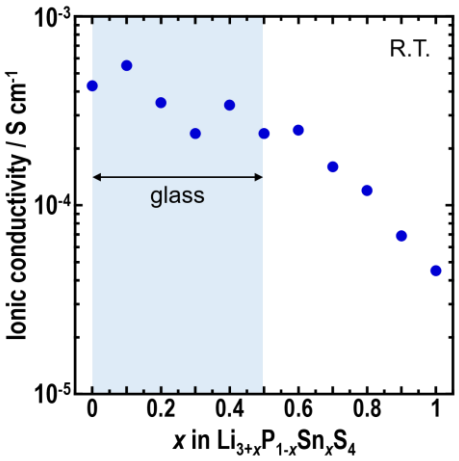


Fig. 1. Ionic conductivity of $Li_{3+x}P_{1-x}Sn_xS_4$ at room temperature.

謝辞

本研究は JSPS 科研費 20K22558 の助成を受けて行われました．

(1) H. Muramatsu *et al.*, *Solid State Ionics*, **182,** 116 (2011).
(2) G. Sahu *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **7,** 1053 (2014).
(3) K. Kanazawa *et al.*, *Inorg. Chem.*, **57,** 9925 (2018).
(4) F. Zhao *et al.*, *Adv. Mater.* 2006577 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H18
硫化物系固体電解質の伝導度の湿分による劣化と加熱による回復

○佐野光[1]，森野裕介[1]，松村安行[1]，阿部武志[1]，石黒恭生[1]，作田敦[2]，佐藤大輝[3]，今西哲士[3]，福井賢一[3]，高橋司[4]，平野武広[5]，堀智[5]，菅野了次[5]（LIBTEC[1]，大阪府大[2]，大阪大[3]，三井金属鉱業[4]，東工大[5]，）

Conductivity Degradation of Sulfide-Based Solid Electrolyte under Low-Humidity Environment and Its Recovery by Heat Treatment

Hikaru Sano,[1] Yusuke Morino,[1] Yasuyuki Matsumura,[1] Takeshi Abe,[1] Yasuo Ishiguro,[1] Atsushi Sakuda,[2] Taiki Sato,[3] Akihito Imanishi,[3] Ken-ichi Fukui,[3] Tsukasa Takahashi,[4] Takehiro Hirano,[5] Satoshi Hori,[5] and Ryoji Kanno[5] (LIBTEC,[1] Osaka Prefecture Univ.,[2] Osaka Univ.,[3] Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd.,[4] Tokyo Inst. Tech.[5])

１．目的

硫化物系固体電解質は湿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湿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，電池製造の実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）での報告例は少ない．また，加熱などによる伝導度の回復(1)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，露点温度 -20°C 環境で水分暴露処理する前後と，その後に真空加熱処理する前後のアルジロダイト型硫化物固体電解質について，イオン伝導度の変化を調べるとともに加熱ガス分析によって放出される水分の量を確認することによって，その状態変化のメカニズムを明らかにすることを目的とした．

２．実験

硫化物系固体電解質としてアルジロダイト型硫化物系固体電解質（三井金属鉱業製，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．吹付けの方法は参考文献(2)の方法に準じた．また，このように水分暴露処理を行った後でこの固体電解質をガラスチューブオーブン中 170°C で 12 h 真空加熱処理に供した．このようにして得られた固体電解質の粉末を，金で挟み加圧してペレットとして，電気化学インピーダンス測定を行った．また，上記処理を行った粉末サンプルに対して，加熱発生ガス分析（TPD-MS），XRD 測定，XPS 測定，TOF-SIMS 測定を行った．

３．結果および考察

水分暴露処理前後および暴露後真空加熱処理後の固体電解質のインピーダンス測定でのナイキストプロットには，バルク抵抗と粒界抵抗に起因する２つの半円弧成分が高周波側に重なって現れ，低周波側にはブロッキング電極に由来する直線的な形が現れた.(3) また，伝導度は水分暴露により低下したが真空加熱により回復した．温度を変えてのインピーダンス測定によりバルク抵抗および粒界抵抗の活性化エネルギーを調べたところ，各処理によるバルク部分の変化はなく，粒界部分に変化があった．このことは粒子表面のみで水分暴露および加熱処理による変化が生じることを示唆している．XRD 測定ではサンプルによる差異は見られず，ごくわずかな表面部分のみの変化であることを支持している．また，XPS，TOF-SIMS から粒子表面で炭酸リチウムおよび塩化リチウムの増加が見られた．Fig. 1 に露点温度 -20°C の空気に暴露したサンプルの(a)昇温過程および(b)170°C 等温保持における水分放出の TPD-MS のプロファイルを示す．昇温過程では110°Cおよび170°C付近で水分脱離が見られ, 170°C 等温保持では 1 h 程度で水分脱離が完了することがわかる．湿分暴露および真空加熱処理による試料変化の詳細は, 当日述べる．

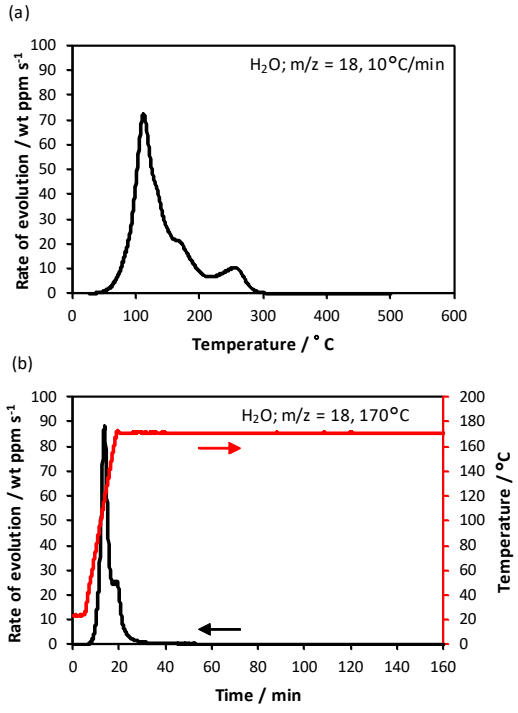


Fig. 1. Rate of H_2O evolution from solid electrolyte powder pre-treated under atmosphere at a dew point of -20 °C. (a) Temperature increase to 600 °C at a rate of 10 °C/min and (b) isothermal process at 170 °C.

(1) 井上ら，特許第 5772747 号.
(2) 佐藤ら，特開 2020-75855.
(3) 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)」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

S8.電池の新しい展開

セッション7（一般講演/学生講演）

座長:作田 敦(大阪府立大学)

2021年3月22日(月) 15:15 ～ 16:00 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1H19(一般講演)] 硫黄正極複合体の高エネルギー密度化と電気化学特性

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

15:15 ～ 15:30

[1H20(学生講演)] 全固体 Li-S電池用 Li_2S正極材料の CaX_2 (X = Cl, Br, I)添加による電気化学活性の改善

○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）

15:30 ～ 15:45

[1H21(一般講演)] 全固体硫黄電池の実現に向けた硫化物固体電解質複合材料内の輸送評価

○大野 真之[1] （1. 九州大学）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1H19

硫黄正極複合体の高エネルギー密度化と電気化学特性

鈴木耕太[1]，○Cui Jinan[1]，堀智[1]，平山雅章[1]，菅野了次[1]（東工大[1]）

High energy density sulfur-carbon replica composite for all-solid-state lithium-sulfur batteries

Kota Suzuki,[1] Jinan Cui,[1] Satoshi Hori,[1] Masaaki Hirayama,[1] and Ryoji Kanno[1] (Tokyo Tech.[1])

１．目的

高性能な全固体リチウム硫黄電池を実現するため、三次元規則配列した球形細孔を有する炭素材料-カーボンレプリカ（CR）に着目し、硫黄（S）-CR-固体電解質（SE）複合体の作製を行ってきた。気相蒸着方法でCR 細孔内に硫黄を導入し、液相混合による SE の細孔内導入を行うことで、硫黄利用率とサイクル特性に優れた複合体を実現した[1,2]。一方、複合体中の硫黄含有量は 9 wt.%と小さく、エネルギー密度の向上が必要である。CR は大きな細孔容積（~2-3 cm^3/g）を有するため、多量な硫黄を細孔内に導入することが可能である。本研究では、真空下での溶融含浸法により、CR 対して 400 wt.%の硫黄を導入した。また、CR および SE の粒径を制御することで、高い硫黄充填率とサイクル特性を兼ね備えた、高エネルギー密度の電極複合体の作製と評価を行った。また、インピーダンス測定と *in-situ* SEM を用いて正極複合体の容量劣化メカニズムについて調べた。

２．実験

固相法で固体電解質 $Li_{10}GeP_2S_{12}$（LGPS）を合成し[3]、10 μm のメッシュを用いて乾式分級した。異なる CR 細孔径（10 nm-CR10, 100 nm-CR100）を有する CR と S を混合し、溶融含浸法[4]で S-CR 複合体（S: CR= 80:20 wt.%）を作製した。CR, S-CR および LGPS は、X 線回折法、走査型電子顕微鏡、熱重量示差熱分析装置、ガス吸着量測定装置、粒度分布計測装置で評価した。S-CR 複合体（40 wt.%）と LGPS（60 wt.%）を機械混合し、S-CR-LGPS（32:8:60 wt.%）正極複合体を得た。正極複合体 （5 mg）／LGPS／Li-In 負極からなるペレット型電池を作製し、定電流充放電試験で電池性能を評価した。電池内部の抵抗成分を調べるため、インピーダンス測定を印加電圧 10 mV、周波数範囲 0.1 Hz-7 MHz で行った。

３．結果および考察

細孔径の異なる CR を用いた正極複合体を評価し、適切な細孔径を選定した。また、常圧下での溶融含浸において、残ガスにより硫黄の充填が抑制されることを防止するため、真空封入後に溶融含浸を行うプロセスも検討した。LGPS に加えて、CR に対しても分級処理（~10 μm）を行い、材料の粒径が性能に与える影響を議論した。最終的に以下の 4 種類の S-CR を作製し、電池性能を比較した。溶融含浸法による S-CR100 (i), S-CR10 (ii); 真空溶融含浸法による S-CR10 (iii), S-CR10（~10 μm）(iv)。作製した正極複合体は、25°C, 0.05C の充放電条件で評価した（Fig. 1）。

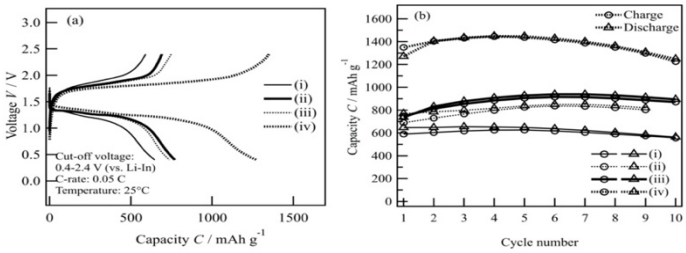


Fig.1: First charge and discharge curves (a) and capacity retention (b) of the lithium-sulfur batteries.

硫黄と CR の複合化プロセスにおいて、真空封入した状態で溶融含浸法を行うと、硫黄を CR の細孔に充満できることが分かった。CR 細孔全体に硫黄を充填させることで、硫黄占有率の向上と充放電の不可逆容量が抑制できることを確認した。正極複合体重量あたりの実際のエネルギー密度は 768 mWh/g 程度であり、これまでの報告（328 mWh/g）[2]の 2.3 倍程度に向上させることができた。また、硫黄正極複合体の劣化メカニズムについて、インピーダンス測定から充放電につれて内部抵抗が増加することを確認した。さらに、*in-situ* SEM から、抵抗成分の増加は正極複合体の不可逆な構造変化によるクラックやボイドに由来することが確認できた。正極複合体中の LGPS 質量分率の低減、適切な混合手法の確立、添加剤の導入、などにより、さらなる硫黄利用率の向上および、高エネルギー密度化が期待される。

(1) M. Nagao, et al, *J. Power Sources*, **330**, 120-126 (2016).
(2) K. Suzuki, et al, *ACS Applied Energy Materials*, **1(6)**, 2373-2377 (2018).
(3) N. Kamaya, et al, *Nat. Mater*, **10**, 682-686 (2011).
(4) A. Sakuda, et al, *Energy Technology*, **0**, 1900077 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H20

全固体 Li-S 電池用 Li_2S 正極材料の CaX_2 (X = Cl, Br, I)添加による電気化学活性の改善

○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）

Improvement of electrochemical activity of Li_2S cathodic material for all-solid-state Li-S batteries with addition of CaX_2 (X = Cl, Br, I)

Hirotada Gamo, Phuc Nguyen Huy Huu, Kazuhiro Hikima, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda (Toyohashi Univ. of Tech.)

１．目的

全固体 Li-S 電池は従来の Li イオン二次電池の 5 倍以上の高エネルギー密度を有するため、次世代電池として期待されている．また、固体電解質を用いるため、高い信頼性が実現可能である．しかしながら、全固体 Li-S 電池に用いられる正極材料(S または Li_2S)は電子・イオン伝導性が低いため、高い活物質利用率の達成が困難である．我々のグループでは、Li_2S に第二成分として多価カチオン(Mg^{2+}, Ca^{2+})を添加することでイオン伝導性が改善され、サイクル性能が向上することを見出した．[1] 加えて、Ca とハロゲン化物イオンを同時に添加することで電池特性がさらに向上し、10 mol%の CaI_2 を添加した Li_2S では C レート 0.5C で 50 サイクルにわたり 700 mAh g^{-1} 以上の高い放電容量を示すことを報告した．[2] しかしながら、CaX_2 (X = Cl, Br, I)の添加が正極材料 Li_2S の電極反応に及ぼす効果については不明瞭である．本研究では、CaX_2 (X = Cl, Br, I)の添加が正極材料 Li_2S の電気化学的活性に与える影響を調査するために、正極材料 Li_2S-CaX_2 (X = Cl, Br, I)を全固体 Li-S 電池に適用し、CV 測定などから電気化学特性を評価した．

２．実験方法

正極材料 Li_2S-CaX_2 (X = Cl, Br, I)は、Li_2S と CaX_2 (X = Cl, Br, I)を所定のモル比で混合した粉末をミリング処理することで調製した．正極複合体は、各系で最も高いイオン導電率を示した組成比の Li_2S-CaX_2 (X = Cl, Br, I)、固体電解質 $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$、導電助剤 VGCF を重量比 50：40：10 となるように秤量し、160 個の ZrO_2 ボール(直径 4 mm)と共に ZrO_2 ポットに入れ、ミリング処理を行うことで作製した．全固体 Li-S 電池は Li-In 負極、$Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$(~80 mg)と作製した正極複合体(~5 mg)で構成し、一軸プレスすることによって作製した．作製した全固体 Li-S 電池について、カットオフ電圧 0.6-3.0 V、動作温度 30 ºC で充放電試験を行い、サイクル特性および C レート特性を評価した．また、電圧範囲 0.6 – 3.0 V で CV 測定を行い、電圧掃引速度を 0.1 – 0.5 mV s^{-1} の間で変化させたときの酸化還元電流 I_p を調査した．得られた酸化還元電流 I_p を Randles-Sevick 式に適用することでリチウム拡散係数を算出した．Randles-Sevick 式は $I_p = 268600n^{1.5}AD^{0.5}Cv^{0.5}$ で表され、I_p はピーク電流(A)、n は電子数(Li_2S の場合 2)、A は電極面積、D はリチウム拡散係数、C は電極のリチウム濃度(mol cm^{-3})、v は電圧掃引速度である．

３．結果および考察

Fig.1 に CV 測定の電圧掃引速度 $v^{0.5}$ に対する酸化還元ピーク電流 I_p を示す．ピーク電流 I_p と電圧掃引速度の平方根が比例関係を示しており、この傾きからリチウム拡散係数を算出した．算出したリチウム拡散係数と各電池の初期充放電容量を Table1 にまとめる．全ての正極材料において、還元反応に比べて酸化反応でより低いリチウム拡散係数を示したが、これは Li と S の強い結合力によって酸化反応が進行しづらいことを示唆していると考えられる．また、CaX_2 を添加した正極材料は、添加なしの Li_2S と比較して、酸化・還元いずれの反応においてもリチウム拡散係数が向上した．$85Li_2S$-$15CaCl_2$ では、還元反応におけるリチウム拡散係数がより向上したが、これは Cl の高い電気陰性度が影響している可能性がある．$90Li_2S$-$10CaI_2$ を用いた電池において、最も高いリチウム拡散係数が得られた．これらの結果から、正極材料 Li_2S への CaX_2 の添加はリチウム拡散の増大をもたらし、Li_2S の電気化学的活性を改善することが示唆された．したがって、Table1 で示されるように $90Li_2S$-$10CaI_2$ は、その高いリチウム拡散係数により、高い充放電容量を示したと考えられる．

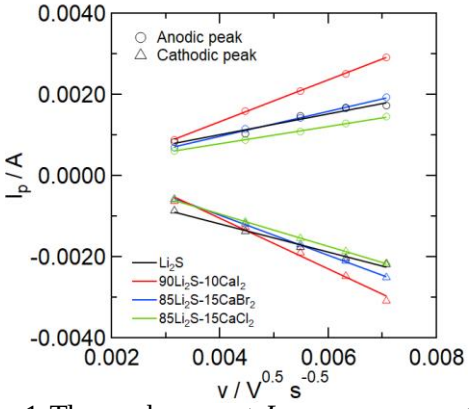


Fig.1 The peak current I_p versus scan rate $v^{0.5}$ in all-solid-state Li-S batteries using Li_2S-CaX_2 (X = Cl, Br, I) cathodic materials.

Table1 Lithium diffusion coefficient and initial charge/discharge capacity of each cathodic material.

Cathodic materials	Li ion diffusion coefficient ($\times 10^{-11}$ cm^2 s^{-1})	Initial charge / discharge capacity (mAh $g^{-1}_{(Li2S)}$)
Li_2S	Anodic : 3.6 Cathodic : 6.8	486 / 440
$85Li_2S$-$15CaCl_2$	Anodic : 5.7 Cathodic : 20	771 / 732
$85Li_2S$-$15CaBr_2$	Anodic : 12 Cathodic : 32	1051 / 908
$90Li_2S$-$10CaI_2$	Anodic : 26 Cathodic : 39	1072 / 971

謝辞

本研究は JST 先端的低炭素化技術開発特別重点技術領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING, JPMJAL1301) の支援を受けて行われました．

(1) 前田隆貴, Nguyen Huu Huy Phuc, 武藤浩行, 松田厚範, 第 60 回　電池討論会, 2D15.
(2) 蒲生浩忠，Nguyen Huu Huy Phuc，引間和浩，武藤浩行，松田厚範，第 61 回電池討論会, 3F11.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H21

全固体リチウム硫黄電池の実現に向けた硫化物固体電解質複合材料内の輸送評価

○大野真之 [1], Carolin Rosenbach,[2] Georg F. Dewald[3], Jürgen Janek[3], and Wolfgang G. Zeier[2]
(九大 [1], Univ. of Münster[2], Justus Liebig Univ. Giessen[3])

Linking Solid Electrolyte Degradation to Charge Carrier Transport in the Thiophosphate-Based Composite Cathode toward Solid-State Lithium-Sulfur Batteries

Saneyuki Ohno,[1] Carolin Rosenbach,[2] Georg F. Dewald[3], Jürgen Janek[3], and Wolfgang G. Zeier[2]
(Kyushu Univ.,[1] Univ. of Münster[2], Justus Liebig Univ. Giessen[3])

１．目的

次世代蓄電デバイスの筆頭候補として注目される全固体電池だが、飛躍的なエネルギー密度の向上には現行の電極材料からの脱却が必要となる。数ある正極材料候補の中でも、1672 mAh g^{-1} という大きな理論容量を持つ硫黄の利用は検討に値する。全固体化により、これまでリチウム硫黄電池の商業化を阻んできた反応中間体の電解液への溶出にともなう電池特性の劣化を完全に防ぐことができる。一方で、体積変化に伴う接触不良等、全固体リチウム硫黄電池で顕在化する問題もある。[1]

素早いイオン輸送は優れた電池に必須の物性であるが、少なくとも三種の材料（活物質、電解質、伝導助剤）を混合する全固体リチウム硫黄電池向けの電極複合材料中では、各キャリアの伝導を担う相量が限定され、それゆえ伝導も制限される。[2] また、特に硫化物固体電解質は、サイクル中に電解質/助剤界面で分解され、生成物の伝導への影響が無視できない。[3] そこで本研究では交流インピーダンス測定と直流分極測定を用いて、複合体中の有効キャリア伝導度を、伝導相の量、複合材料の積載量、温度、電圧の関数として観測し、実際に全固体リチウム硫黄電池を動作させる指針とした。[4]

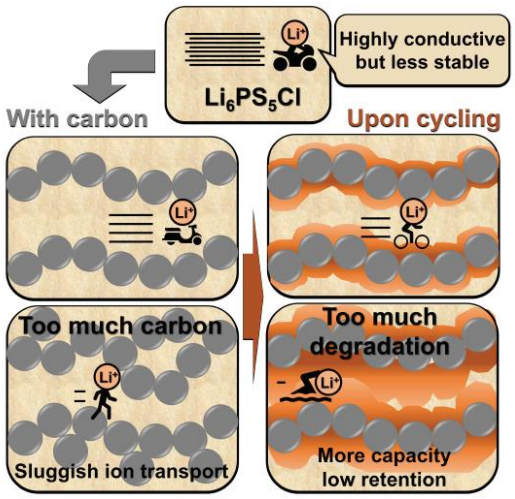


Fig. 1. Schematic of lithium ion transport in composites. Although conductive additives are required for electronic conduction, they hinder ion transport with increased tortuosity. Electrolyte degradation and low ionic conductivity of interphases further prevent fast ion transport within the composite upon cycling.

２．実験

高イオン伝導度を誇る Li_6PS_5Cl を用いたリチウム硫黄電池向け複合正極中のキャリア輸送の理解に向け、Li_6PS_5Cl と炭素の複合材料をモデル正極としてボールミルで作製し、有効キャリア電導度を測定した。交流インピーダンスは分布定数型の等価回路を用いて解析し、直流測定との比較でその整合性を確認した。全固体リチウム硫黄電池は Li_6PS_5Cl:C:S = 3:1:2 の質量比で作製した複合正極を 10.2mg cm^{-2} 用いて構築した。

３．結果および考察

Li_6PS_5Cl と炭素の複合体は、炭素添加量が 10wt%を超えるとすでにイオン伝導律速となり、電極の厚みの増加に伴い複合材料由来の抵抗値が予測通り線形に増加した。一方、炭素添加量を増やしていくと、有効イオン伝導度は一般的な Bruggeman モデルにより予測される値を大きく下回った。一定の電圧をかけ界面での反応を引き起こしたのちに測定を行うと、特に電解質の酸化に伴いイオン輸送が急激に鈍化した。この過程で、Li_6PS_5Cl の電気化学的な分解が顕著になる電圧と、伝導が急峻に劣化し始める電圧には差があることもわかった。つまり、Li_6PS_5Cl の“電気化学的安定性の電位窓”と“有効イオン伝導の電位窓”には差が認められた。この知見を電池の動作に応用することでサイクル特性が向上し、100 サイクル後に初期サイクルの 81.8%の容量（3.68mAh cm^{-2}）を保持する全固体リチウム硫黄電池を実現した。

[1] S. Ohno, R. Koerver, G. Dewald, C. Rosenbach, P. Titscher, D. Steckermeier, A. Kwade, J. J. Janek, and W. G. Zeier, Chem. Mater. **31**, 2930 (2019).
[2] G. F. Dewald, S. Ohno, J. G. C. Hering, J. Janek, and W. G. Zeier, Batter. Supercaps **4**, 183 (2021).
[3] G. F. Dewald, S. Ohno, M. A. Kraft, R. Koerver, P. Till, N. M. Vargas-Barbosa, J. Janek, and W. G. Zeier, Chem. Mater. **31**, 8328 (2019).
[4] S. Ohno, C. Rosenbach, G. F. Dewald, J. Janek, and W. G. Zeier, Adv. Funct. Mater. **accepted**, (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション8（一般講演）

座長:菅野 了次(東京工業大学)

2021年3月22日(月) 16:00 ～ 17:00 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1H22(一般講演)] 高出力 LiS電池向け硫黄正極材

○藤本 美咲[1]、小野 正樹[1]、伊藤 淳史[1]、荻原 航[1]、諸岡 正浩[1]、ロゼロ　ナバロ ナタリー　カロリーナ[2]、忠永 清治[2] （1. 日産自動車株式会社、2. 北海道大学）

16:00 ～　16:15

[1H23(一般講演)] 硫化物固体電解質の溶解-再析出によるイオン伝導度低下要因解析

○小野 正樹[1]、藤本 美咲[1]、伊藤 淳史[1]、荻原 航[1]、諸岡 正浩[1] （1. 日産自動車株式会社）

16:15 ～　16:30

[1H24(一般講演)] シート型全固体電池の層間抵抗の解析

○山本 祐輝[1]、伊藤 宏[1]、田中 拓海[1]、菅原 亮[1]、福岡 歩[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）

16:30 ～　16:45

[1H25(一般講演)] 硫化物系全固体電池の短絡時におけるリチウム金属の析出挙動

○長谷川 裕一[1]、幸 琢寛[1]、牟田 隆寿[1]、山本 祐輝[1]、松村 安行[1]、佐々木 勇治[1]、菅原 亮[1]、安田 博文[1]、福岡 歩[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）

16:45 ～　17:00

©公益社団法人 電気化学会

1H22

高出力 LiS 電池向け硫黄正極材

○藤本 美咲[1], 小野 正樹[1], 伊藤 淳史[1], 荻原 航[1], 諸岡 正浩[1], ロゼロ ナバロ ナタリー カロリーナ[2], 忠永 清治[2]（日産自動車株式会社[1], 北海道大学[2]）

Sulfur Cathode Material for High Output LiS Battery
Misaki Fujimoto[1], Masaki Ono[1], Atsushi Itou[1], Wataru Ogihara[1], Masahiro Morooka[1], Nataly Carolina Rosero Navarro[2], Kiyoharu Tadanaga[2] (Nissan Motor Co., Ltd.[1], Hokkaido University[2])

１．目的

安全性, 高エネルギー密度, 低コストを実現する次世代電池として, 全固体リチウム硫黄（LiS）電池に期待が寄せられている．車載用に用いるには急速充電時や加速時に必要な入出力特性がさらに必要であるが, 絶縁体である硫黄は電極材として抵抗が高いため、硫黄の反応性向上が課題である．これまでに, 電解液を用いた系において加熱により硫黄を溶融させることでカーボンとの接触性が向上し, レート特性が改善した例が報告されている[1]．しかしながら，全固体電池においては硫黄とカーボンだけでなく, 固体電解質までを含めた伝導パスの形成が重要である．本研究では硫黄，固体電解質，カーボンが接する 3 相界面形成のために, 固体電解質をアルコールに溶解させてカーボンと固体電解質の接触界面を増やした硫黄正極から構成される電池としてレート特性が改善した内容を報告する．

２．実験

超脱水エタノールに溶解したアルジロダイト型硫化物固体電解質 Li_6PS_5Cl と活性炭を混合し，減圧によりエタノールを除去後，減圧下 150℃で熱処理することにより固体電解質含浸カーボンを調製した．固体電解質の分散度を確認するために, 薄片化した固体電解質含浸カーボンを TEM-EDX で観察した．さらに，固体電解質含浸カーボンと単体硫黄をオートクレーブ容器で 185℃に加熱して硫黄・固体電解質含浸カーボンを調製し，これと固体電解質をボールミルで機械混合した正極合剤を，固体電解質，Li-In 負極と積層して加圧成形した全固体セルを作製し，25℃でレート特性を評価した．

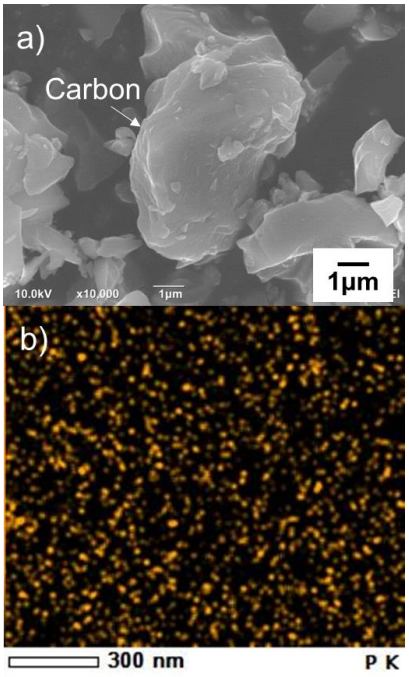


Fig.1a) SEM image of solid electrolyte impregnated carbon and b) TEM-EDX cross section mapping of phosphorus element of solid electrolyte impregnated carbon

３．結果および考察

固体電解質含浸カーボンの SEM 画像及び粒子内の TEM-EDX によるリンのマッピングを Fig.1 に示す．カーボン粒子の外表面に固体電解質粒子は確認されず，カーボン粒子内に固体電解質に含まれるリンの均一分布を確認した．この硫黄・固体電解質含浸カーボンのレート特性を Fig.2 示す．同比率の硫黄，固体電解質，活性炭を機械混合した正極合剤を使用したものと比較してレート特性が大幅に改善した．これらの結果より，固体電解質溶液を用いた含浸により，固体電解質がカーボン全体に分散したことで界面が多く形成し，これに硫黄を熱含浸することで硫黄，固体電解質，カーボンの 3 相界面が形成され，レート特性が向上したと考える．

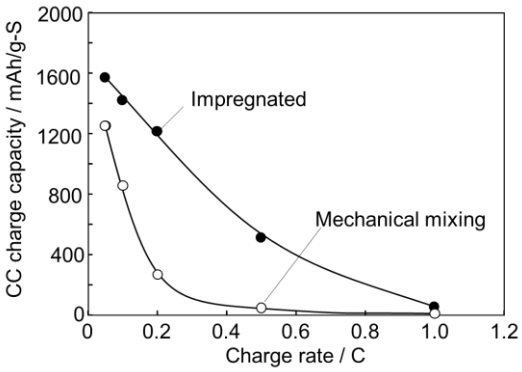


Fig.2 Rate capability of sulfur and solid electrolyte impregnated carbon and mechanical mixing

(1) S. Xin et al., *J. Am. Chem. Soc.* 134, 18510 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H23

硫化物固体電解質の溶解-再析出によるイオン伝導度低下要因解析

○小野 正樹，藤本 美咲，伊藤 淳史，荻原 航，諸岡 正浩（日産自動車）

Analysis on Decreasing Ionic Conductivity of Sulfide Solid Electrolytes by Dissolution-Precipitation
Masaki Ono, Misaki Fujimoto, Atsushi Ito, Wataru Ogihara and Masahiro Morooka (Nissan Motor Co., Ltd.)

１．目的

全固体リチウムイオン電池は従来の有機電解液を用いたリチウムイオン電池と比較して高エネルギ密度化や安全性向上が期待されている．全固体電池は活物質、導電助剤と電解質のすべてが固体であり，合剤電極中においては，これら固体同士の接合によって電極反応界面が形成される．車載用電池として求められる高い充放電容量と入出力特性を有する全固体電池を得るためには，合剤電極中の十分な電子やイオン伝導パスと低抵抗の固体-固体接合による 3 相界面を形成する必要がある．

これまでに，有機溶媒に溶解した硫化物固体電解質を用いて，正極活物質の表面に固体電解質をコートして活物質/固体電解質接合界面を増大することにより、充放電容量が改善したことが報告されている [1]．しかしながら，このような溶解-再析出法により得られる硫化物固体電解質は，析出後に高温で熱処理を加えないと高いイオン伝導度が得られない [1,2]．本研究では，溶解-再析出により硫化物固体電解質のイオン伝導度が低下する要因について検討を行った．

２．実験

アルジロダイト型硫化物固体電解質 Li_6PS_5Cl を超脱水エタノールで溶解した後，溶液を 50°C で加熱することによりエタノールを除去し，さらに減圧下 150°C で熱処理することにより再析出固体電解質を調製した．イオン伝導度は各固体電解質粉末を 300 MPa で 1 軸加圧成形し，交流インピーダンス法により 25°C で測定を行った．

３．結果および考察

溶解-再析出前後の Li_6PS_5Cl の交流インピーダンスプロットと伝導度を図 1 に示す．再析出後の固体電解質のイオン伝導度は溶解前と比較して約 1 桁低下した．再析出固体電解質の交流インピーダンスプロットにおいて高周波側に溶解前の固体電解質には見られなかった半円弧が観察されたことから，再析出固体電解質は粒界抵抗が高いことが示唆された．図 2 に溶解-再析出前後の Li_6PS_5Cl の X 線回折スペクトルを示す．再析出後にも溶解前のアルジロダイト型 Li_6PS_5Cl に同定される回折ピークが主として観察されたが，溶解前には見られなかった不明な回折ピークも観察された．

以上の結果から，エタノールによる Li_6PS_5Cl の溶解-再析出過程で生成するイオン伝導性の低い副生成物が粒界相を形成し，粒界抵抗が増大することにより，再析出固体電解質のイオン伝導度が低い値になったと考えられる。講演では，溶解-再析出過程で生成する副生成物に関する分析結果についても議論する．

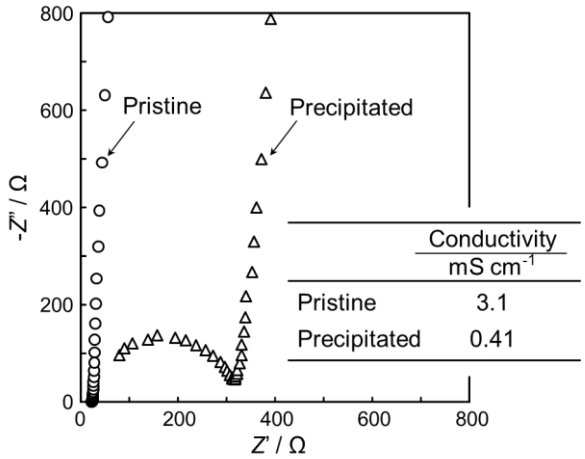


Fig. 1 Complex impedance plots of pristine and precipitated Li_6PS_5Cl at 25°C.

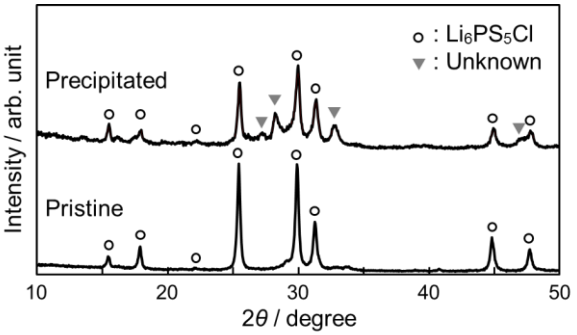


Fig. 2 XRD patterns of pristine and precipitated Li_6PS_5Cl.

(1) S. Yubuchi et al., *J. Mater. Chem. A*, **7**, 558 (2019).
(2) A. Miura et al., *Nat. Rev. Chem.*, **3**, 189 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H24

シート型全固体電池の層間抵抗の解析

○山本 祐輝，伊藤 宏，田中 拓海，菅原 亮，福岡 歩（LIBTEC）

Analysis on interlayer resistance of sheet-type all-solid-state battery

Yuki Yamamoto, Hiroshi Ito, Takumi Tanaka, Ryo Sugawara, and Ayumu Fukuoka (LIBTEC)

１．目的

全固体電池の抵抗を低減するには構成要素の固体材料同士を十分に接触させる必要がある．塗工電極を用いる場合，電極層内の粒子同士の接触に加えて正極層/固体電解質層/負極層の各層間の接触を考慮した接合プロセスも重要になると考えられるが，接合界面の密着性の異なりによって生じる電池特性の変化についてはよく知られていない．そこで，本研究では正極層/固体電解質層と負極層/固体電解質層の層間に着目し，参照極を有するシート型全固体電池を用いることによって界面の密着性が電池特性に及ぼす影響を検討した．

２．実験

正極層には $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（NCM：住友金属鉱山製），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），VGCF®，バインダーを，負極層には球形化天然黒鉛（三菱ケミカル製），SE，バインダーを，SE 層には SE とバインダーをそれぞれ用いて，塗工シートを調製した．図 1 に作製したセル構造を示す．この構造を有するセルとして正極層/固体電解質層と負極層/固体電解質層の三層をプレス接合したセルの他に，正極層と SE 層あるいは負極層と SE 層をプレス接合しないセルの計 3 種を製作した [1]．

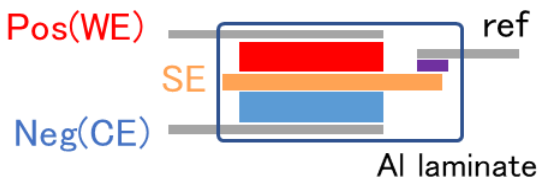


Fig. 1. Schematic diagram of a sheet type all-solid-state battery with a reference electrode.

プレス接合していない界面は，セルを金属板で拘束して，拘束圧力をプレス接合時の約 1/50 とすることで，弱い力で密着させた．また，参照電極にはリチウムドープを行ったチタン酸リチウム(R-LTO)を用いた [2]．R-LTO 粉末を PVdF の NMP 溶液（KF ポリマー、クラレ製）と混合し，得られたスラリーを金属箔に塗布することで参照電極とした．参照電極を固体電解質層に接触させることにより三極式セルを構築し，電池特性評価を実施した．

３．結果および考察

三極式セルの採用によって，充放電中の正極と負極の電位を分離することが可能となった．正極層/固体電解質層/負極層の三層をプレス接合したセルと，正極層と SE 層あるいは負極層と SE 層をプレス接合しないセルの計 3 種に対して DC-IR 測定を実施した．その結果，三層接合セルに対して，プレス接合しないセルの抵抗が大きくなった．そこで，三極式セルにより正極側，負極側の抵抗を分離し解析を実施した。正極層と SE 層を接合しないセルの場合は正極側の抵抗が，負極層と SE 層を接合しないセルの場合は負極側の抵抗が増加していることが明らかとなった．発表では，急速充電試験等の電池特性評価も結果も踏まえて，接合界面の影響について考察した結果を報告する．

参考

(1) 山本，岩崎，菅原，福岡，石黒，第 61 回電池討論会 1F15 (2020)
(2) 伊藤，竹原，池澤，福西，荒井，阿部，石黒，第 61 回電池討論会 2F02 (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)」の委託を受けて実施された．ここに関係各位へ深甚な謝意を表する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H25

硫化物系全固体電池の短絡時におけるリチウム金属の析出挙動

○長谷川 裕一，幸 琢寛，牟田 隆寿，山本 祐輝，松村 安行，佐々木 勇治，菅原 亮，
安田 博文，福岡 歩（LIBTEC）

Deposition of lithium metal causing short circuit in sulfide-based all-solid-state battery

Yuichi Hasegawa, Takuhiro Miyuki, Takahisa Muta, Yuki Yamamoto, Yasuyuki Matsumura, Yuji Sasaki, Ryo Sugawara, Hirofumi Yasuda, and Ayumu Fukuoka (LIBTEC)

1．目的

車載用全固体電池の実用化には急速充電特性の向上が要求されるが，高レート充電時の短絡が問題であり，その解決には短絡時に起こる挙動やメカニズムの解明が求められる．液系リチウムイオン電池の短絡原因として負極でのリチウム金属析出が知られているが，フルセルの全固体電池についての報告は数少ない．そこで本研究では，全固体電池短絡時のリチウム金属析出挙動を調べることを目的とした．また，リチウム金属析出の非破壊検査法を検討するために，高レート充電における短絡時の電池厚み変位を調べた．

2．実験

実験には，$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (住友金属鉱山製)と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)，VGCF®，バインダーからなる正極層，球形化天然黒鉛 (三菱ケミカル製) と SE，バインダーを用いた負極層，および SE とバインダーを用いた SE 層の塗工シートで構成された電池を用いた．ここではプレス接合した正極層と SE 層を単独プレスした負極層に重ねて，意図的に SE/負極界面の接合性を弱めたシート型全固体電池を作製した．短絡した電池の外観調査後，堆積物を SEM-EDS，XRD によって定性分析した．また，電池断面における短絡時の挙動をリアルカラー共焦点顕微鏡で観察し，シート電池の短絡時の厚み変位を当組合で構築した厚み測定装置 [1]によって調べた．

3．結果および考察

電池の充放電を行うと 6C レート充電時に充電カーブに短絡の挙動が見られた．原因を調べるために短絡した電池を解体したところ，SE 層と負極層の界面や SE 層の断面に赤褐色の堆積物が認められ，SEM-EDS および XRD によってこれが窒化リチウムであることがわかった．これが析出したリチウム金属に由来すると考え、意図的に固体電解質層と負極層の接合を弱めたモデルセルの電池断面をリアルカラー共焦点顕微鏡でオペランド観察を行ったところ，高レート充電時に SE 層/負極層界面にリチウム金属が析出した [2]．これらのことからリチウム金属の析出に伴い電池が短絡し，電池解体時に認められた窒化リチウムは、解体雰囲気中の窒素と反応したリチウム金属の痕跡と考えられる．さらに厚み測定装置を用いて，シート電池の充放電を行い，セル厚みの変位を調べたところ (Fig. 1) ，1 サイクル目では 4.2 V に充電するまでセル厚みが増加，放電時に減少するが，2 サイクル目では充電途中において充放電カーブに微小短絡と推定される電圧変化が観察される．そして，それと同期してセル厚みの変動が認められたことからリチウム金属の析出が検出できたと考えられる．さらにセル厚みの異常変動は充放電カーブの異常よりも早く出現しており，短絡前にリチウム金属析出を検知する有効な手段として期待される．

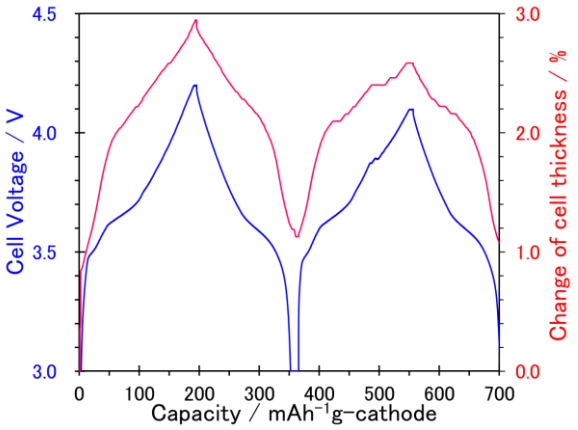


Fig. 1. Thickness change of the cell during charging and discharging (0.1C).

参考

(1) 牟田，幸，大谷，古田，安田，蕪木，石黒，電気化学会第 88 回大会, 3H13 (2021).
(2) 長谷川，山本，幸，松村，佐々木，菅原，岩崎，福岡，石黒，第 61 回電池討論会, 1F16 (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)」の委託を受けて実施された．ここに関係各位へ深甚な謝意を表する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション9（一般講演/学生講演）

座長:獨古 薫(横浜国立大学)

2021年3月23日(火) 09:00 ～ 09:45 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[2H01(学生講演)] スクシノニトリル系分子結晶電解質の高速リチウムイオン伝導機構の分子動力学解析

○佐々木 遼馬[1,2]、守谷 誠[3]、渡邊 佑紀[1]、西尾 和記[1]、一杉 太郎[1]、館山 佳尚[1,2] （1. 東京工業大学、2. 物質・材料研究機構、3. 静岡大学）

09:00 ～ 09:15

[2H02(学生講演)] $Li(FSI)(SN)_2$有機結晶電解質を用いた薄膜型電池の作製と電池特性評価

○渡邊 佑紀[1]、田中 健二郎[2]、西尾 和記[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1,3]、守谷 誠[2]、一杉 太郎[1]（1. 東工大物質理工、2. 静岡大、3. JSTさきがけ）

09:15 ～ 09:30

[2H03(一般講演)] 金属リチウムの溶解析出の可逆性に及ぼすポリイミドセパレータの厚みの影響

○大賀 慎之輔[1]、武吉 潤也[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

2H01

スクシノニトリル系分子結晶電解質の高速リチウムイオン伝導機構の分子動力学解析

○佐々木遼馬[1,2]，守谷誠[3]，渡邊佑紀[1]，西尾和記[1]，一杉太郎[1]，館山佳尚[1,2]
（東工大[1]，物材機構[2]，静岡大[3]）

Unravelling Fast Li-ion Conduction Mechanism in a Succinonitrile-Based Molecular Crystal Electrolyte : A Molecular Dynamics Study

Ryoma Sasaki,[1,2] Makoto Moriya,[3] Yuki Watanabe,[1] Kazunori Nishio,[1] Taro Hitosugi,[1] Yoshitaka Tateyama[1,2]
(Tokyo Tech,[1] NIMS,[2] Shizuoka Univ.[3])

1．目的

全固体電池の電解質材料として、有機分子結晶は、無機結晶性電解質同様に秩序構造に基づくイオン伝導経路の構築ができる点に加えて、その高い柔軟性により電極との良好な界面形成も期待できる点で有望である。しかし、高イオン伝導な分子結晶電解質の報告例は、ほとんどなかった。そこで近年、我々は、$Li\{N(SO_2F)_2\}(NCCH_2CH_2CN)_2$ ($Li(FSA)(SN)_2$)分子結晶が室温で高イオン伝導度(1.1×10^{-4} S cm^{-1})、並外れて低い活性化エネルギー(E_a = 28 kJ mol^{-1})をもつことを報告した[1]。しかし、$Li(FSA)(SN)_2$分子結晶のE_aがここまで低い原因は以下の理由により説明がついていなかった。(1) Li^+サイト間の最短距離（5.03 Å; Fig. 1）が従来の高伝導無機結晶性電解質（e.g., LGPS; E_a = 24 kJ mol^{-1}）[2]に比べ約 2 倍も長い。(2) 全ての Li^+が SN と配位し、結晶構造の構築に関与しており、不安定な Li^+サイトが存在しない。そこで本研究では、古典分子動力学法(古典 MD)を用いて、$Li(FSA)(SN)_2$ 分子結晶のこの特異な高速イオン伝導機構の微視的解明に取り組んだ。

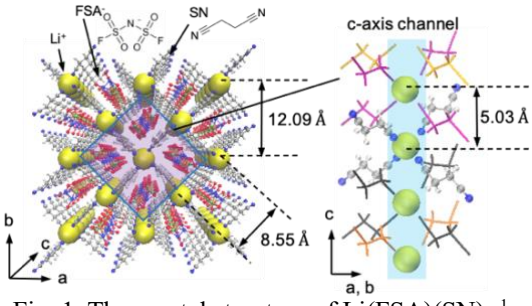


Fig. 1. The crystal structure of $Li(FSA)(SN)_2$.[1]

2．計算手法

古典 MD を GROMACS 2016.6、点電荷の計算を Gaussian 16 で行った。力場には GAFF2 を用いた。点電荷は RESP 電荷を使用し、イオンの点電荷は 0.8 倍した[3]。初期構造として、X 線回折測定により得られた結晶構造[1]を 3 × 3 × 6 に複製した完全結晶モデル（108 Li^+ + 108 FSA^- + 216 SN）と、Li^+を一つ取り除いた Li 空孔モデル（107 Li^+ + 108 FSA^- + 216 SN）を用いた。Li 空孔モデルでは、系全体の電荷中性を満たすように、FSA^-の電荷を調整した。*NpT* アンサンブルで得られた平衡密度にて、*NVT* アンサンブルでサンプリングを行った。

3．結果および考察

完全結晶モデルと Li^+空孔モデルで *NpT* 計算を行ったところ、融点がそれぞれ約 370 K、325 K と見積もられ、ともに実験で得られた融点(約 335 K)[1]と同程度であった。これは結晶構造を構築する Li^+を一つ取り除いても結晶構造が安定に保たれることを意味している。更に、Li 空孔モデルと完全結晶モデルにおける Li^+の平均二乗変位を算出した（Fig. 2）。その結果、Li 空孔モデルの Li^+は、*c* 軸方向に高い拡散性をもつことが示された。これは、*c* 軸チャネル（Fig 1.）内に Li^+空孔が存在することで、Li^+のホッピング伝導が可能になるためである。また、トラジェクトリの解析から、欠陥周りのスクシノニトリル(SN)の運動が Li^+のホッピングを促していることが示された。以上より、$Li(FSA)(SN)_2$ 分子結晶では、結晶構造を構築している Li^+が伝導キャリアとして Li 空孔へホッピング伝導すること、そしてこのホッピング伝導が周囲のスクシノニトリルの運動に促されることで低い活性化エネルギーを発現することが示された。

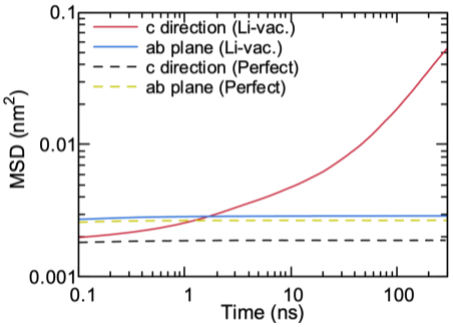


Fig. 2. MSDs of Li^+ in Li-vacancy model and perfect-crystal model.

(1) K. Tanaka, Y. Tago, M. Kondo, Y. Watanabe, K. Nishio, T. Hitosugi, M. Moriya, *Nano Lett.*, **20**, 8200 (2020).
(2) N. Kamaya, K. Homma, M. Hirayama, R. Kanno *et al.*, *Nat. Mater.*, **10**, 682 (2011).
(3) K. Sprenger, V. Jaeger, J. Pfaendtner, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 5882 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H02

Li(FSA)(SN)$_2$ 有機結晶電解質を用いた薄膜型電池の作製と電池特性評価

○渡邊 佑紀[1]、田中 健二郎[2]、西尾 和記[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1,3]、守谷 誠[2]、一杉 太郎[1]
(東工大物質理工[1]、静岡大[2]、JST さきがけ[3])

Fabrication of thin-film batteries using Li(FSA)(SN)$_2$ organic crystalline electrolyte and evaluation of battery characteristics
Yuki Watanabe,[1] Kenjiro Tanaka,[2] Kazunori Nishio,[1] Ryo Nakayama,[1] Ryota Shimizu,[1,3] Makoto Moriya,[2] and Taro Hitosugi[1]
(Tokyotech,[1] Shizuoka Univ.,[2] JST-PRESTO[3])

1．目的

全固体 Li 電池は高出力かつ高容量な次世代蓄電デバイスとして期待されている。高性能なバルク型電池の実用化には固体電解質等の材料開発に加えて、固体粉末同士の物理的な固–固界面接合を制御し、できるだけ密な界面接合を実現する必要がある。この課題解決に向けて、有機物特有の物理的柔軟性を活かした有機結晶電解質が開発されている[1]。中でも、リチウムビス(フルオロスルホニル)アミド(Li{N(SO$_2$F)$_2$}: 以下、LiFSA)とスクシノニトリル(NCCH$_2$CH$_2$CN: 以下、SN)から構成される Li(FSA)(SN)$_2$ 有機結晶は 30 ºC で~10^{-4} S cm^{-1} の高い Li イオン伝導度を有しており、全固体 Li 電池への応用が期待されている。そこで本研究では、Li(FSA)(SN)$_2$ 有機結晶を用いた電池の動作を目的として、Li(FSA)(SN)$_2$ を固体電解質に用いた薄膜型全固体 Li 電池を作製し、その電池特性評価を行った。

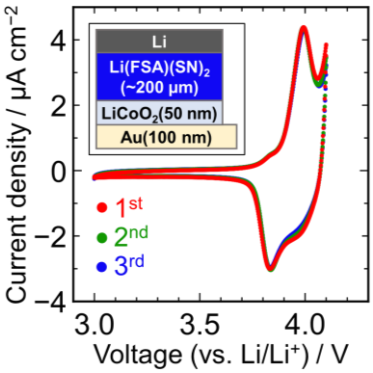


Fig. 1: Cyclic voltammogram. (Inset: schematic illustration of the fabricated battery structure

2．実験

電池の作製及び評価は、試料を一度も大気に曝露せず行った[2]。作製した電池構造は、Li 負極/Li(FSA)(SN)$_2$/LiCoO$_2$ 正極/Au 集電体という積層構造である(Fig. 1 挿図)。具体的には、Al$_2$O$_3$(0001)基板上に DC マグネトロンスパッタ法にて Au 薄膜、RF マグネトロンスパッタ法にて LiCoO$_2$ 薄膜を堆積した。Ar 雰囲気のグローブボックスに搬送した後、90 ºC に加熱して融解させた Li(FSA)(SN)$_2$ を塗布し、Li 箔を載せて室温まで放冷させた。その後、Li を対極及び参照極として電池特性評価を行った。

3．結果および考察

Figure 1 に 3.0 – 4.1 V(vs. Li/Li$^+$)の範囲におけるサイクリックボルタンメトリー測定(掃引速度: 0.1 mV s^{-1})の結果を示す。LiCoO$_2$ の反応電位に相当する 3.9 V 前後に観測された酸化還元電流ピークから、LiCoO$_2$ への Li イオンの脱挿入が起きていることを確認した。

Figure 2 に 3.0 – 4.0 V(vs. Li/Li$^+$)の範囲における定電流(1 μA cm^{-2})での(a)充放電試験の結果と(b)サイクル毎の放電容量とクーロン効率を示す。100 サイクル後における放電容量は、初回放電容量の 90%を維持し(図中青点)、各サイクルにおけるクーロン効率は~95%であった(図中赤点)。このように、本研究では Li(FSA)(SN)$_2$ を用いた薄膜型全固体 Li 電池において、高いサイクル安定性と高効率な電池動作を実現した[3]。

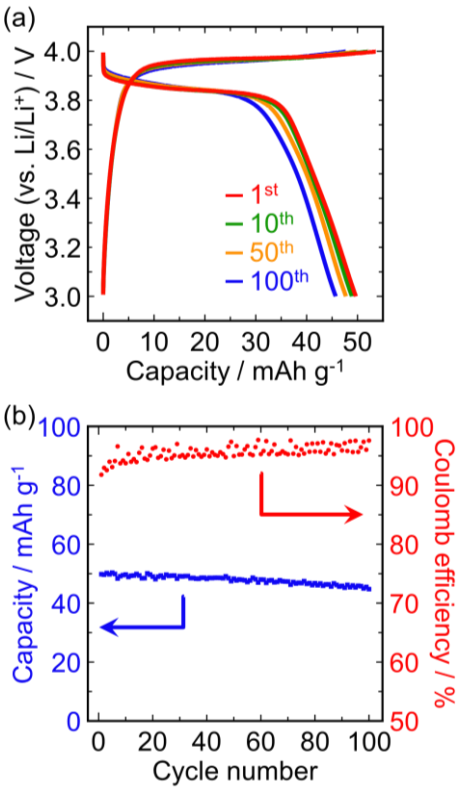


Fig. 2: (a) Charge/discharge curves. (b) Discharge capacity (blue) and Coulomb efficiency (red) for cycles.

(1) Moriya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **18**, 634 (2017).
(2) Haruta, Hitosugi *et al.*, *Solid State Ion.*, **285**, 118 (2016).
(3) Tanaka, Watanabe *et al.*, *Nano Lett.*, **20**, 8200 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H03

金属リチウムの溶解析出の可逆性に及ぼすポリイミドセパレータの厚みの影響

○大賀 慎之輔，武吉 潤也，棟方 裕一，金村 聖志（東京都立大）

Effect of thickness of polyimide separator on reversibility of lithium metal dissolution/deposition

Shinnosuke Ooga, Junya Takeyoshi, Hirokazu Munakata, and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

電気自動車など大型機器への応用が進められる中、更なるエネルギー密度や安全性を有したリチウム二次電池が求められている．Li 金属は重量当たりの容量密度が高く（3861 mA h g^{-1}）、標準電極電位も低い（−3.045 V vs. SHE）ため、リチウム二次電池の高容量化において理想的な負極材料である．しかし、Li 金属を二次電池に用いた場合、電池の充電過程においてその表面上に樹枝（デンドライト）状の Li が析出し、電池の安定性や安全性が大きく損なわれる．我々はこれまでに、3 次元規則配列多孔構造を有するポリイミド膜（3DOM PI）を作製し、これをセパレータとすることで、Li デンドライトの析出を抑制できることを報告してきた [1,2]．本研究では、厚さの異なる 3DOM PI セパレータを作製し、Li の溶解析出の可逆性に及ぼす影響を調査した．

２．実験

ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸を孔の鋳型となる SiO_2 粒子（300 nm）と混合しスラリーを調製した．このスラリーをブレードギャップの異なるドクターブレードを用いて基板上に塗工し、乾燥、熱処理後に SiO_2 粒子を溶解除去し、3DOM PI セパレータを得た．この PI セパレータを用いて、作用極に金を蒸着した銅箔、対極に Li 金属、電解液に lithium bis (fluorosulfonyl) imide (LiFSI) : ethylene carbonate (EC) = 1 : 2（in mol）を使用してコインセルを作製し、Li の溶解析出試験を行った．電流密度を 1.0 mA cm^{-2} に、カットオフ電圧を 0.5 V（vs.Li / Li^+）に設定した．

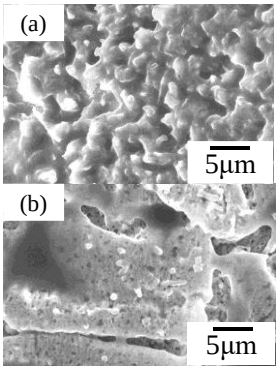


Fig. 1 SEM images of deposited Li on Au-sputtered Cu substrate after 1st deposition test via (a) 15μm, (b) 60μm 3DOM PI separators.

３．結果および考察

金蒸着銅箔上に析出したリチウムの SEM 像を Fig. 1 に示す.どの厚さのセパレータを用いた場合も、粒状のリチウムが箔上全体に析出していることが確認され、リチウムデンドライトの形成は認められなかった．また、セパレータの厚さが増すことで、リチウムの析出が平滑化することが確認された．15μm および 60μm のセパレータを用いたセルのクーロン効率の変化を Fig. 2 に示す．60μm のセパレータを用いたセルの方が、より高いクーロン効率を示した．これは薄いセパレータほどピンホールが増加し、リチウムイオンの拡散に影響を及ぼしたためと考えられる．しかし、高性能のセルには内部抵抗の低さが求められ、そのためにはセパレータの薄膜化が必要とされる．

(1) 笹島慶二 他，第 50 回電池討論会要旨集, p.55 (2009).
(2) 笹島慶二 他，第 51 回電池討論会要旨集, p.33 (2010).

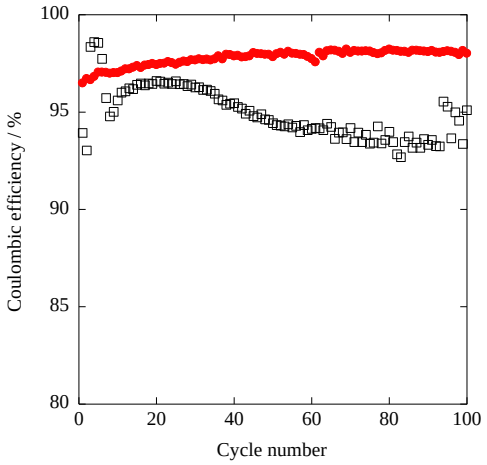


Fig. 2 Coulombic efficiency of Li/AuCu half cells using prepared 3DOM-PI separators.

謝辞

本研究は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション10（学生講演）

座長:片山 祐(山口大学)

2021年3月23日(火) 09:45 ～ 10:30 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[2H04(学生講演)] Nylon11ナノファイバーを基盤とした高塩濃度固体高分子電解質のリチウム伝導特性

○横田 のはら[1]、田中 学[1]、川上 浩良[1] （1. 東京都立大学）

09:45 ～ 10:00

[2H05(学生講演)] 均一高分子網目構造を有する Li塩含有 TetraPEG電解質の物性およびイオン配位構造

○池田 奈美恵[1]、藤井 健太[1] （1. 山口大学）

10:00 ～ 10:15

[2H06(学生講演)] 高分子均一網目からなる高 Li塩濃度ゲル電解質の物性と電池適用

○田崎 菜摘[1]、橋本 慧[2]、宇賀田 洋介[1]、藤城 美希[1]、上野 和英[1]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[1]
（1. 横浜国大院工、2. 横浜国大IAS）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2H04

Nylon11 ナノファイバーを基盤とした高塩濃度固体高分子電解質のリチウム伝導特性

○横田のはら [1]，田中学 [1]，川上浩良 [1]（都立大院）

Lithium Conductivity of Nylon 11 Nanofiber-based Solid Polymer Electrolytes with High Salt Concentration

Nohara Yokota,[1] Manabu Tanaka,[1] and Hiroyoshi Kawakami[1] (Tokyo Metropolitan Univ.[1])

【目的】

固体高分子電解質(SPE) は、全固体電池の電解質材料として、高い安全性と軽量・フレキシブルである点から注目されているが、リチウムイオン伝導度とリチウムイオン輸率が低い問題がある。代表的な SPE である、ポリエチレンオキシド(PEO) /リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド(LiTFSI) 電解質は、高塩濃度領域(例えば[EO]/[Li]≧4)でリチウムイオン輸率の向上を示すが、依然として低いイオン伝導度が課題である。

本研究では、リチウムイオン伝導性の向上を目指し、高塩濃度 PEO 電解質に分極性 Nylon11 ナノファイバー(Nf) を複合した Nylon11-PEO 電解質を作製した(**Fig. 1**)。Nylon11 の分極が、PEO および高塩濃度領域で生じる LiTFSI 由来のクラスター($Li^{n+}TFSI^{m-}$) に及ぼす影響を検討したので報告する。

【実験】

Nylon11 Nf はエレクトロスピニング法により作製した。当研究室の知見[1]に基づき、PEO のエーテル酸素に対しモル比 1/4 等量の LiTFSI を加えた高塩濃度となる PEO マトリクス([EO]/[Li]=4) を Nylon11 Nf マットに含浸させ、Nylon11-PEO4 電解質を得た。また、比較としては Nf を導入していない PEO4 単独電解質を作製した。両電解質の TFSI アニオンの構造を、ラマン分光法により解析した。電解質のイオン伝導度はインピーダンス分光法、リチウムイオン輸率は Bruce-Vincent 法により算出した。Li 対称セルを用いて定電流サイクル試験を行い、Li 溶解析出反応の安定性評価した。

【結果および考察】

Fig. 2 には電解質のラマンスペクトルを示す。スペクトルを既報[2][3]に基づいて分析した結果、Nf の導入により電解質中のフリーアニオンが減少し、クラスター割合が増加したことが明らかとなった。**Fig. 3** にはイオン伝導度およびリチウムイオン輸率(t^+) を示す。Nylon11-PEO4 は、PEO4 単独電解質と活性化エネルギーが同等である一方で、イオン伝導度およびリチウムイオン輸率の向上を示した。ラマンスペクトルの結果より、フリーアニオンが減少し、移動度の高い Li^+キャリア数が増加したことが示唆される。Li 対称セルを用いて定電流サイクル試験を行った結果、Nylon11-PEO4 は PEO4 よりも小さな分極と界面抵抗を示した(Data not shown)。

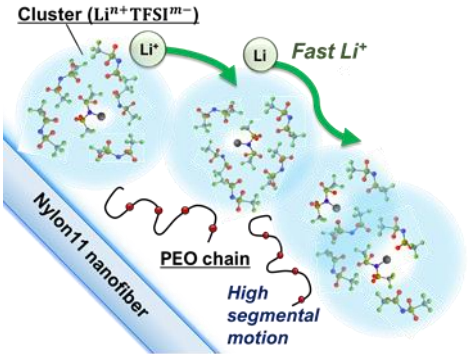


Fig. 1 A plausible Li^+ conduction mechanism of Nylon11-PEO4.

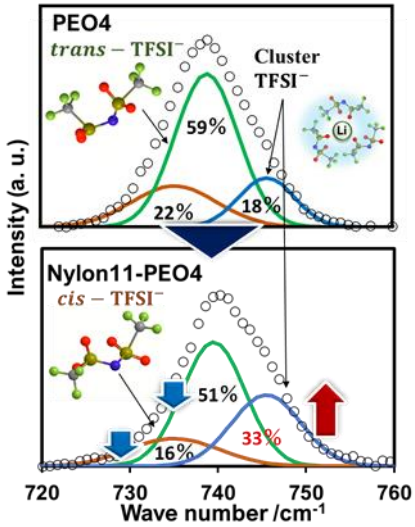


Fig.2 Raman spectra of PEO4 and Nylon11-PEO4 electrolytes.

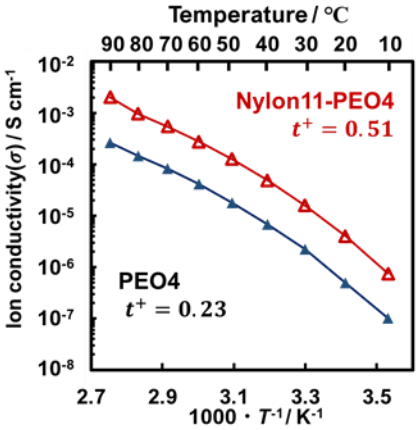


Fig. 3 Ion conductivity and transference number(t^+) of electrolytes.

【参考文献】
[1] T. Watanabe, Y. Inafune, M. Tanaka, Y. Mochizuki, F. Matsumoto, H. Kawakami, *J. Power Sources*, **423**, 255-262 (2019).
[2] T. Watkins, D. A. Buttry, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 7003 (2015)
[3] S.-T. Hsu , B. T. Tran , R. Subramani, *Power Sources*, **449**, 227518 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H05

均一高分子網目構造を有する Li 塩含有 TetraPEG 電解質の物性およびイオン配位構造

○池田奈美恵 [1]，藤井健太 [1]（山口大 [1]）

TetraPEG-based Solid Electrolytes with a Homogeneous Polymer Network for Lithium Batteries

Namie Ikeda,[1] and Kenta Fujii[1] (Yamaguchi Univ.[1])

１．目的

発火や爆発等の原因となる有機溶媒を含まない高分子固体電解質は、安全・軽量で成形加工性に優れた新規機能性材料として注目されている。一方で、イオン輸送特性に乏しく、延伸性に欠けることから、実用化に向けた課題点も多い。我々の研究グループでは、四分岐ポリエチレングリコール（TetraPEG）を、Li イオン電池用電解液中で直接架橋反応させた「均一網目ゲル電解質」の開発に成功しており、僅かな高分子量（<5 wt%）で均一な高分子ネットワークを形成し、かつ、大量の電解液を含むことから、高い延伸性と高イオン伝導性を示す。本研究では、この均一 TetraPEG 網目を全固体高分子電解質系に適用し、その材料特性およびイオン配位構造を評価した。

２．実験

マレイミドおよびチオール末端を有する TetraPEG（10 wt%）を LiTFSA/ブチロニトリル電解液中に溶解し、これら２液を直接混合することでゲル化反応を進行させた。Li 塩と PEG の酸素原子の比率は、Li/O_{PEG} = 1:1、1:4 および 1:10 となるように調節した。得られたゲル電解質を 60℃で減圧乾燥することで、溶媒成分を全く含まない TetraPEG 固体電解質を作製した。この固体電解質の力学特性、電気化学特性を評価し、高分子網目中のイオンの局所構造を定量的に調べた。

３．結果および考察

TetraPEG 固体電解質に対して引っ張り試験を行ったところ、高分子濃度の増加とともに力学特性が向上し、最も高濃度の Li/O_{PEG} = 1:10 系では、優れた力学特性（延伸倍率 11 倍、最大破断応力 0.95 MPa）を示した。イオン伝導度の Li 塩濃度依存性を測定した結果を Fig. 1 に示す。Li 塩濃度の減少（Li/O_{PEG} = 1:1 から 1:10 系）とともに、イオン伝導度は向上し、最も Li 塩濃度の低い Li/O_{PEG} = 1:10 系では、298 K で 10^{-1} mS/cm を示した。Raman スペクトルの定量解析により Li イオンの局所構造を解析したところ、Li/O_{PEG} = 1:10 系では、Li イオンは PEG 鎖と優先的に配位することで Li-PEG 錯体を形成すること、対アニオンである TFSA$^-$は遊離 TFSA$^-$としてバルク中に多く存在することがわかった。これに対して、Li/O_{PEG} = 1:1 系では、遊離 TFSA$^-$は消失し、TFSA$^-$に対して複数の Li イオンが配位した会合体(aggregate TFSA)を形成することがわかった。すなわち、Li-PEG の優先的相互作用による遊離 TFSA$^-$の存在が、イオン伝導度の向上に寄与したと考えられる。サイクリックボルタンメトリー測定（試験極: Ni, 参照極・対極: Li）により電極反応特性を調べたところ、333K において可逆的な Li イオンの析出/溶解反応が確認でき、電流密度は高分子濃度に強く依存した。

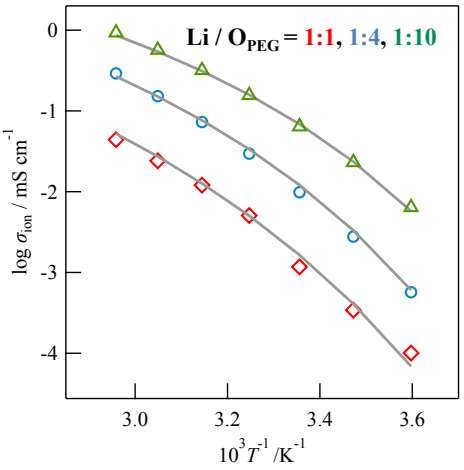


Fig. 1 Ionic Conductivities obtained for the TetraPEG electrolytes with Li/O_{PEG} = 1:1, 1:4, and 1:10

[1] Tosa et al., *Soft Matter*, **16**, 4290-4298（2020）.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H06

高分子均一網目からなる高 Li 塩濃度ゲル電解質の物性と電池適用

○田崎 菜摘[1]，橋本 慧[2]，宇賀田 洋介[1]，藤城 美希[1]，上野 和英[1,2]，渡邉 正義[2]，獨古 薫[1,2]
(1. 横浜国大院工、2. 横浜国大 IAS)

TetraPEG Gel Electrolyte Containing High Concentration Li Salt: Fundamental Properties and Application to Lithium Batteries

Natsumi Tasaki,[1] Kei Hashimoto,[2] Yosuke Ugata,[1] Miki Fujishiro,[1] Kazuhide Ueno,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kaoru Dokko[1,2] (Graduate School of Engineering Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Science Yokohama National Univ.[2])

１．目的

高分子ゲル電解質は高分子網目に電解液を保持させた半固体材料であり、優れた柔軟性や良好な電極/電解質の界面接触、電解液由来の輸送特性（高いイオン伝導性及びLi$^+$イオン輸率）を示すという特徴を有する。当研究室では、スルホラン（SL）を溶媒に用いたLi塩濃厚電解液がLi$^+$イオンのホッピング伝導機構を発現し、高いLi$^+$イオン輸率(> 0.6)を示すことを報告している[1, 2]。本研究では、四分岐ポリエチレングリコール(TetraPEG)を支持体に用い、スルホラン系濃厚電解液を保持させた新規ゲル電解質を開発した。TetraPEGは、均一網目構造を有することから低い高分子濃度でも高強度のゲル電解質の作製を可能にするという特徴を有する[3]。このゲル電解質の基礎物性と電池適用について検討を行なったので報告する。

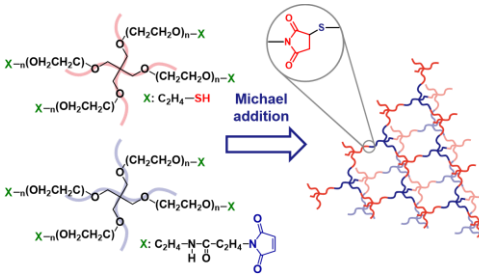


Fig. 1 Schematic illustration of the gelation reaction of thiol- and maleimide-terminated TetraPEGs.

２．実験

チオール末端及びマレイミド末端を有する TetraPEG(分子量 10 kDa)と LiTFSA を[O]/[Li] = 5 のモル比となるようにアセトニトリルに溶解させ、60 ºC 真空下で 24 時間乾燥させることで溶媒を除き、LiTFSA-PEO 複合体（LS-TetraPEG と表記する）を調製した。これをアルゴン雰囲気グローブボックス内で、高分子濃度が 5 wt%になるように[Li(SL)$_2$][TFSA]電解液に溶解させることで、プレポリマー溶液を調製した。TetraPEG の末端官能基が異なる 2 種類のプレポリマー溶液を混合し、シリコン製の型にキャストし、60 °C で 4 日間静置することで、Michael 付加反応(**Fig. 1**)を進行させ、ゲル電解質(LS-TetraPEG/[Li(SL)$_2$][TFSA])を得た。電気化学測定には、ゲル電解質を円盤状に打ち抜いたものを使用した。

３．結果および考察

TetraPEG にあらかじめ高濃度の LiTFSA をドープすることで、濃厚電解液([Li(SL)$_2$][TFSA])中の Li$^+$イオンが PEG 鎖に奪われることを防ぎ、濃厚電解液中の特異な溶媒和構造を維持することができる。**Table 1** に 30 °C における[Li(SL)$_2$][TFSA]電解液と LS-TetraPEG/[Li(SL)$_2$][TFSA]ゲル電解質のイオン輸送特性（イオン伝導度及び直流分極法によって見積もった Li$^+$イオン輸率）を示す。ゲル電解質のイオン伝導度は濃厚電解液と同等の値を示し、Li$^+$イオン輸率は 0.66 と比較的高い値となった。これは、ゲル電解質中の高分子濃度が 5 wt%と非常に低いために濃厚電解液の輸送特性を維持できていることを示している。**Fig. 2** にサイクリックボルタモグラム（CV）とリニアスウィープボルタモグラム（LSV）を示す。CV では Li 金属の析出/溶解に対応する可逆的な酸化還元電流が観測された。また、LSV では 4.5 V vs Li/Li$^+$までは酸化電流の立ち上がりが観測されないことから、比較的高い酸化安定性を有することが分かった。発表当日は、このゲル電解質を電池適用した結果についても報告する。

Table 1. Ionic conductivity (σ) and Li$^+$ ion transference number (t_{Li^+}) at 30 °C.

	σ / mS cm^{-1}	t_{Li^+} (-)
[Li(SL)$_2$][TFSA]	0.42 [2]	0.68 [4]
LS-TetraPEG gel	0.27	0.66

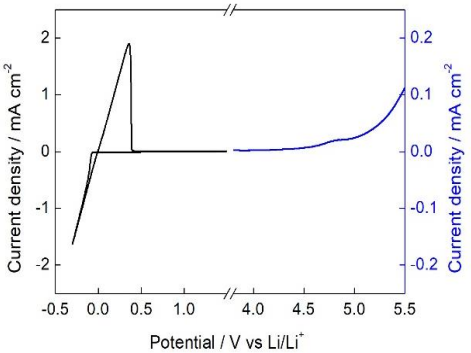


Fig. 2 Cyclic voltammogram and linear sweep voltammogram of LS-TetraPEG/[Li(SL)$_2$][TFSA] at 30 °C.

参考文献
[1] Dokko, K et al., *J. Phys. Chem. B*, **2018**, 122, 47, 10736-10745.
[2] Nakanishi, A et al., *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 23, 14229-14238.
[3] Shioiri, R et al., *Electrochim. Acta*, **2019**, 298, 866-873.
[4] Shigenobu, K et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 15214-15221.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション11（特別講演/受賞講演）

座長:今西 誠之(三重大学)

2021年3月23日(火) 10:45 〜 11:45 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[2H07(特別講演)] 硫化物固体電解質を用いた全固体電池の開発

○林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

10:45 〜 11:15

[2H08(受賞講演)] リチウムイオン電池向け高耐熱電解質の研究開発

○奥村 壮文[1]、川治 純[1] （1. (株)日立製作所　研究開発グループ）

11:15 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2H07

硫化物固体電解質を用いた全固体電池の開発

○林　晃敏（大阪府立大学）

Development of All-Solid-State Batteries with Sulfide Solid Electrolytes

Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture University)

１．目的

すべて無機材料から構成される全固体電池は，安全性と高エネルギー密度を兼ね備えた蓄電池として，その実用化が切望されている．この電池を実現するためには，リチウムイオンやナトリウムイオンなどの 1 価のアルカリ金属イオンが固体中を高速に伝導可能な固体電解質の開発と，電極活物質との広く密着した固体界面の形成が重要である(1)．その候補材料として硫化物固体電解質が挙げられる．例えば，LGPS 型結晶である $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ は室温において 2.5×10^{-2} S cm^{-1} の高いリチウムイオン伝導度を示し(2)，この観点でリチウムイオン電池に用いられている有機電解液を上回る固体電解質がすでに見出されている．我々は図 1 に示すように，Na_3SbS_4 の Sb の一部を W で置換した $Na_{2.88}Sb_{0.88}W_{0.12}S_4$ 電解質が 25℃で 3.2×10^{-2} S cm^{-1} のナトリウムイオン伝導度を示すことを見いだし，本質的に高いナトリウムイオン伝導度をもつ硫化物電解質が得られることを実験的に示した(3)．本講演では，リチウムイオンおよびナトリウムイオン伝導性を示す硫化物電解質の開発経緯や合成手法に加えて，全固体電池における電極－電解質固体界面の形成プロセスとキャラクタリゼーションについて述べる．

２．実験，結果および考察

遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法により，溶融急冷法では合成が困難なアルカリ金属含有量の高い組成の硫化物ガラス電解質微粒子が作製可能であり，例えばオルト組成の Li_3PS_4 ガラスを得ることができる．硫化物ガラス電解質は優れた成形性をもち，室温プレス成形のみで常温加圧焼結が生じて緻密化するため，電極活物質粒子との界面接合も比較的容易である(4)．例えば，室温，360 MPa で一軸成形して得られた Na_3PS_4 ガラスの粉末成形体の相対密度は 94%に達し，Li_3PS_4 ガラス(90%)よりも優れた成形性を示す(5)．硫化物ガラスの結晶化によって，高温相を含む準安定相を析出させることによって，イオン伝導性に優れる様々なガラスセラミックスが得られている(6, 7)．硫化物電解質の弱点として，一般的には大気中での安定性が低いことが挙げられるが，Na_3SbS_4 ベース電解質は水分にさらしても硫化水素を発生しないため，安全性の高い電解質としての応用が期待できる(3)．HSAB 則に基づき，硫黄と強く結合する Sb や Sn などを中心元素に据えることによって，加水分解を生じにくい硫化物が得られる．

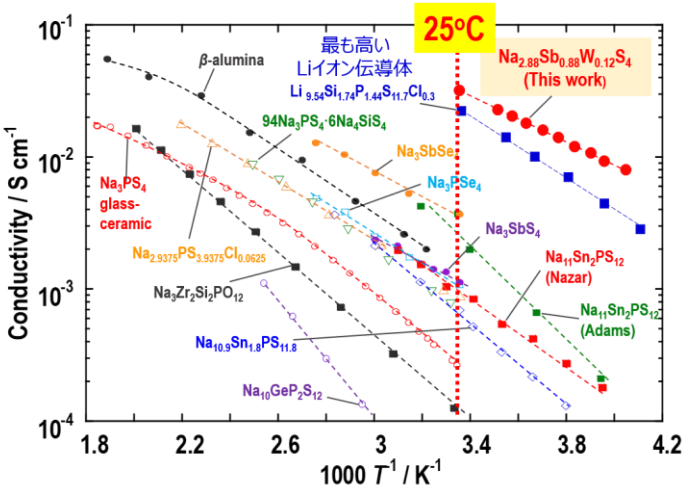


図 1. ナトリウムイオン伝導性硫化物電解質の導電率

最近では，大量合成や電極活物質粒子との界面接合に有利な液相法を用いた硫化物電解質の合成プロセスが検討されている(8, 9)．目的の硫化物電解質に適した溶媒の選択が重要となるが，例えば Na_3SbS_4 ベース電解質は水溶液からの合成が可能である．この電解質の水溶液を用いて表面コーティングした硫黄正極を用いた全固体 Na/S 電池は室温で作動し，大きな可逆容量と優れたサイクル特性を示す(10)．

参考文献：(1) A. Hayashi *et al.*, *Front. Energy Res.*, **4**, 25 (2016); (2) Y. Kato *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 16030 (2016); (3) A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **10**, 5266 (2019); (4) A. Sakuda *et al.*, *Sci. Rep.*, **3**, 2261 (2013); (5) M. Nose *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 22061 (2015); (6) A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **3**, 856 (2012); (7) Y. Seino *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 627 (2014); (8) A. Miura *et al.*, *Nat. Rev. Chem.*, **3**, 189 (2019); (9) S. Yubuchi *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 1947 (2020); (10) T. Ando *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **116**, 106741 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H08

リチウムイオン電池向け高耐熱電解質の研究開発

○奥村壮文，川治純（日立製作所 研究開発グループ）

Research and Development of Thermally Durable Electrolyte for Lithium Ion Battery
Takefumi Okumura, and Jun Kawaji (Hitachi, Ltd. Research & Development Group)

１．目的

脱炭素化社会の実現に向け、電力グリッドや環境対応車両用電源に用いられるリチウムイオン電池(LIB)システムには、特に高エネルギー密度化が求められている。LIB システムでは、セルの安全性を担保するために冷却機構や安全部材が数多く用いられており、エネルギー密度低下の一因となっている。そのため、LIB システムの高密度化には、セルレベルでの耐熱性および安全性の担保が必要となる。以上の背景の下、我々は、セルの安全性を高めるため、耐熱性に優れる電解質材料の研究開発を精力的に継続してきた(1-5)。本講演では、開発電解質のひとつとして有機固体電解質(3-5)の研究開発概要について報告する。

２．結果および考察

図 1 に開発した有機固体電解質の構成と特長を示す。この電解質コンセプトは本間らによって提唱され(3)、難揮発性のリチウム伝導性液体(Li(G4)TFSA)と酸化物粒子からなる。固-液界面で生じる特異的な相互作用により液体成分が疑似的に固体化され、これをフッ素系樹脂で結着することで、半透明な自立膜になる。局所的には、液体成分がリチウムイオン伝導を担うために高イオン伝導性を示す。すなわち、固体が持つ高い安全性と液体が持つ高いイオン伝導特性を併せ持つ電解質となる。我々は、本電解質と正極および負極間の副反応を抑制する界面制御技術を開発することで、高エネルギー密度セルの開発に成功した。さらに、セルサイズを 260 倍化する大型化プロセスを開発し、120Wh セル(エネルギー密度 363Wh/L)を作製した。このセルの安全性を検証するため、満充電後のセルに対し釘さし試験を実施した(図 2)。同じ電極仕様に対して難燃化対策を施さない比較電池(有機電解液適用)では、釘侵入に伴いジュール熱が発生し、有機電解液の燃焼により熱暴走した(図 2(a))。一方、開発した電池では、固体電解質層が釘侵入による短絡を抑制することで、不燃化し、安全性が担保されることを明確化した(図 2(b))。さらに、大容量高安全開発セルを 84 セル使用し試作した 10kWh 級パックを小型 EV に適用し、走行試験を実施した。研究所敷地内にて時速 35 km での走行を実証し、得られた電池電圧-電流データから、適用 EV 仕様の時速 80km での安定走行見通しを得るに至った。以上より、開発電解質の LIB システム適合性を実証した(3)。

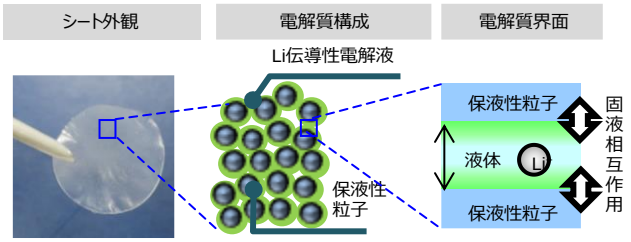


図 1 有機固体電解質の開発コンセプト

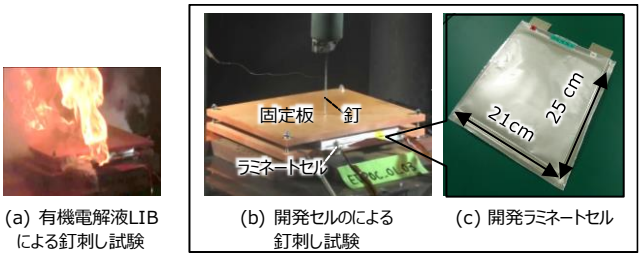


図 2 (a)有機電解液 LIB, および(b)高安全電解質を用いた LIB の釘さし試験結果

本電解質の特長のひとつとして揮発温度が 100℃と高いことが挙げられ、難揮発性を活かしてシール部分を簡素化した新規ラミネートセルを開発し、高エネルギ密度(600Wh/L)セルの安全実証に至った(4)。さらに、Li 伝導性電解液に Li イオン輸率の高いスルホラン化合物を適用し、充放電レートおよびサイクル特性が向上することを明らかにした(5)。以上のように、開発中の有機固体電解質は、高安全かつ LIB 基本性能が向上可能な材料であり、脱炭素化社会実現のキーマテリアルとして、今後の進展が期待される。

(1) T. Okumura, *et al.*, Solid State Ionics, 267, 68(2014). (2) S. Suzuki, *et. al.*, J. Power Sources 359,97 (2017). (3) A. Unemoto, *et al.*, Electrochemistry,87(1), 100 (2019). (4)A. Unemoto, *et al.*, Electrochemistry, 88(4), 321 (2020). (5)川治他、第 61 回電池討論会, 1D01 (2020).

謝辞：本研究は、東北大学 本間格教授他、多くの関係者のご指導、ご支援を受け進めた。また本研究の一部は、防衛装備庁安全保障技術研究推進制度委託事業の一環として実施された。厚く御礼申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション12（一般講演）

座長:館山 佳尚(物質・材料研究機構)

2021年3月24日(水) 09:00 ～ 09:45 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3H01(一般講演)] 難黒鉛化性炭素電極/固体電解質界面におけるナトリウムイオン移動抵抗の解析

○吉田 恭輔[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部）

09:00 ～ 09:15

[3H02(一般講演)] 酸化物型全固体ナトリウム電池の充放電特性

○小林 剛[1]、沓澤 大[1]、小宮 世紀[1]、大沼 敏治[1] （1. (一財)電力中央研究所）

09:15 ～ 09:30

[3H03(一般講演)] NASICON型固体電解質における Mg置換効果

○小宮 世紀[1]、小林 剛[1] （1. 電力中央研究所）

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

3H01

難黒鉛化性炭素電極/固体電解質界面におけるナトリウムイオン移動抵抗の解析

○吉田 恭輔[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2]
(1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部)

Sodium-ion transfer at interface between non-graphitizable carbon electrode and solid electrolyte

Kyosuke Yoshida[1], Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[3], Yuto Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1,2], Takeshi Abe[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University, 2. Hall of Global Environmental Research, Kyoto University, 3. Office of Society Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University)

1．目的

リチウムイオン電池は長寿命かつ高いエネルギー密度を有し，現在最も普及した二次電池であるが，リチウム塩の低埋蔵量と需要の増加に伴うコストの増加は将来的に課題となることが予想される．そこで，資源量が豊富で低コストなだけでなく，そのキャリアイオンの低いルイス酸性により高レート特性が期待できるナトリウムイオン電池（SIB）が有力な代替候補として期待されている[1]. また, 高エネルギー密度と安全性を備えた次世代エネルギー貯蔵デバイスとして全固体電池（ASSB）に対する研究関心が高まりつつあるが, 固体電解質と電極材料の間の非常に大きな界面抵抗は ASSB の最大の問題である．その界面抵抗の解析は全固体 SIB の実用化にとって極めて重要である[2]が, それらを解析した研究例は少ない. そこで本研究では硫化物系と比較して高い安全性を有する酸化物系およびポリアニオン系固体電解質に着目し，その中でも室温で比較的高い導電性を示すナトリウムイオン伝導性固体電解質として知られる Na-β″-Al_2O_3 と Na^+超イオン伝導体（NASICON）である $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ を用いた. また，SIB の負極材料として容量が大きく，サイクル安定性も比較的高く，優れたレート性能を有することが知られている難黒鉛化性炭素[3]を電極材料に使用し，固体電解質／電極界面に加える圧力や測定温度を変化させた際の充放電特性と界面抵抗の挙動の違いを調べることを目的とした.

2．実験

$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$(NASICON)ペレットは固相法により合成した粉末を成型することで作製した．Na-β″-Al_2O_3 ペレットは市販品（Ionotec）を用いた．難黒鉛化性炭素として粒径 9 μm の Carbotron P S(f)（クレハ）を用い，ポリフッ化ビニリデン（クレハ）と質量比を 90 : 10 として混合したスラリーを出来上がり厚みが約 20 μm となるように銅箔上に塗布し，乾燥させることで合剤電極を作製した．これを作用極に用い，対極にはナトリウム金属，電解質には上記二種の固体電解質を用い，15 MPa もしくは 25 MPa の拘束圧を印加して，合計 4 種類の全固体二極式セルを作製した. 充放電測定 (60 ℃) はカットオフ電圧を 2.0 V および 0 V とし, 3.0 mA g^{-1} の電流密度を用いて行った．充放電測定を 3 サイクル行った後，0.1 V で定電圧保持した後に，周波数範囲を 100 kHz-100 mHz, 印加交流電圧を 10 mV として温度を変化させながら交流インピーダンス測定を行った.

3．結果および考察

充放電測定の結果から, 固体電解質に Na-β″-Al_2O_3 を用いた際の 3 サイクル目の放電容量は拘束圧が約 15 MPa の場合では 43 mAh g^{-1} であるのに対し，25 MPa の場合では 67 mAh g^{-1} であった．NASICON を用いた場合では，それぞれ 43 mAh g^{-1}，73 mAh g^{-1} であった．また交流インピーダンス測定の結果から印加する圧力を約1.6倍に増大させることで界面抵抗値が大きく低減したことが分かった．これらの結果は固体電解質と電極間の接触状態が改善され，電極材料の利用率が上がったためと考えられる．次に Fig. 1 にそれぞれの印加圧力における電荷移動抵抗値の温度依存性を示す. 抵抗値の減少は主に固体電解質／電極界面の接触状態が改善されたことに起因すると考えられる．また，この界面電荷移動には炭素電極由来の律速段階が生じている可能性が示唆された.

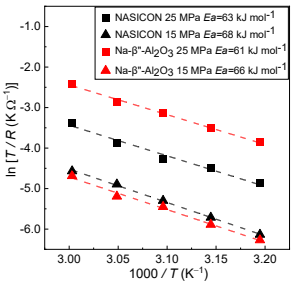


Fig. 1 Temperature dependences of each interfacial resistance between solid electrolytes and carbon electrodes.

(1) S. Komaba *et al*., *Adv. Funct. Mater*. **21**, 3859 (2011).
(2) Y. Uchida *et al*., *ACS Appl. Energy Mater*. **2**, 2913 (2019).
(3) G. Hasegawa *et al., ChemElectroChem*. **2**, 1917 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H02

酸化物型全固体ナトリウム電池の充放電特性

○小林剛[1]，沓澤大[1]，小宮世紀[1]，大沼敏治[1]（電中研[1]）

Charge-discharge performance of oxide-typed all-solid-state sodium battery
Takeshi Kobayashi,[1] Dai Kutsuzawa,[1] Seiki Komiya,[1] and Toshiharu Ohnuma[1] (CRIEPI[1])

1．目的

電力貯蔵用電池として利用されているナトリウム硫黄(NAS)電池やリチウムイオン電池(LIB)は，可燃性や反応性の高い材料を含むため，安全対策が必要であり，その設置場所も制約される．安全対策を簡素化し設置場所の制約を受けない次世代電池の一つとして，全固体電池が挙げられる．これまで我々は，酸化物型全固体ナトリウム電池の新しい作製方法とその充放電性能を報告してきたが[1]，$Na_4Co_3P_4O_{15}$ を正極活物質に用いた電池の充放電回数は数十回であり[1]，さらなるサイクル特性の向上が必要である[2]．そこで本発表では，全固体電池にとって高いサイクル特性を有する電極活物質 $Na_3V_2P_3O_{12}$ (NVP)[3] を用いて，我々が提案している作製方法で全固体型対称セルを作製し、サイクル特性を含む充放電性能を調べた結果を報告する．

2．実験

固体電解質には豊島製作所製 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$（NZSP）を用い，正負極活物質には NVP を用いた[3].電極には，NVP，NZSP，カーボンを混合した複合電極を用い[3]，固体電解質層には NZSP を用いた．これらの材料を用いて，放電プラズマ焼結(SPS)装置により電極層と固体電解質層を 900℃で焼結した．その後，複合電極層とは反対側の NZSP 層上にホウ酸水溶液を塗布し，乾燥した．ホウ酸をのせた NZSP 層同士を，500-600℃にて SPS により接合して，全固体型対称セルを作製した．200℃、0-2.5 V，C/20 から 2C にて充放電試験を行った．

3．結果および考察

作製した全固体型対称セルの充放電曲線を Fig. 1 に示す．放電容量は正極活物質量あたり 100 mAh/g であった．次に C/20 から 2C までのレート特性，および 2C でのサイクル特性を調べた結果，150 回以上の充放電が可能であることが分かった(Fig. 2)。一方，1C までは今回の作製方法で良好なサイクル特性が得られたが，2C でサイクル試験を 100 回以上行うと，放電容量がサイクルごとに低下した．サイクル試験の終了後に再度レート試験を行い，サイクル試験前後での容量を確認した．サイクル試験後の容量は，各レートにおいてサイクル試験前より低下していた．この原因について、発表当日考察する予定である．

(1) T. Kobayashi, *et al.*, *J. Power Sources* **450**, 227597 (2020).
(2) 小林ほか，第 61 回電池討論会概要集，2E07 (2020).
(3) F. Lalère, *et al., J. Power Sources* **247**, 975 (2014).

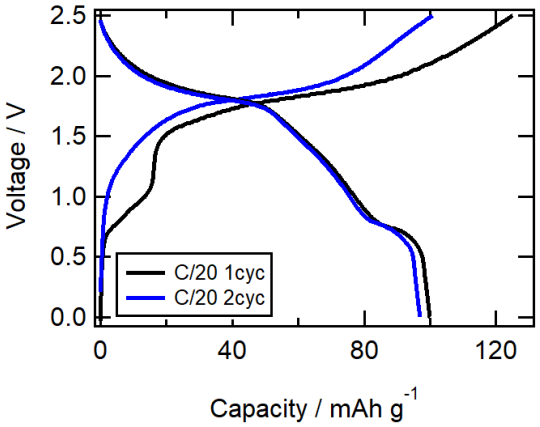


Fig. 1 Charge-discharge curves symmetric cell.

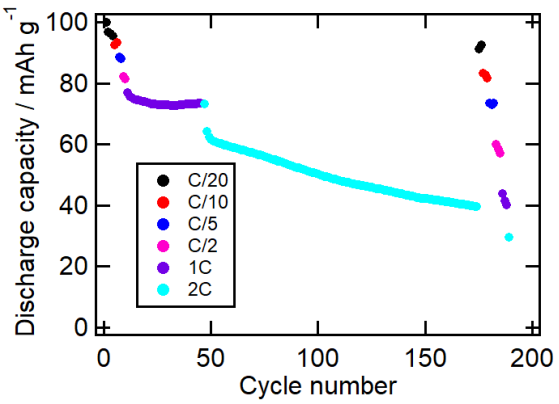


Fig. 2 Cycling performance of discharge capacity of symmetric cell.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H03

NASICON 型固体電解質における Mg 置換効果

○小宮世紀[1]，小林剛[1]（電中研[1]）

Mg substitution effects of NASICON type solid electrolytes
Seiki Komiya,[1] and Takeshi Kobayashi[1] (CRIEPI[1])

１．目的

電力貯蔵用途にはより安全性の高い電池の開発が求められており，室温で動作する酸化物全固体電池の実現を目指して研究を行っている．これまでに NASICON 型固体電解質 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$（NZSP）を用いた全固体電池において 200 °C での動作が確認できたが[1-3]，動作温度を下げるために Mg による置換を行い[4]，固体電解質のイオン伝導率，および電池性能の評価を行う．

２．実験

固体電解質 $Na_{3+2x}Zr_{2-x}Mg_xSi_2PO_{12}$（NZMSP，x = 0，0.05，0.1，0.2）は原料に $NaNO_3$，$ZrO(NO_3)_2{-}2H_2O$，$Mg(NO_3)_2{-}6H_2O$，$Si(OC_2H_5)_4$，$(NH_4)_2HPO_4$ を用いたゾルゲル法で合成した．生成したゲルを乾燥した後に 800 °C で仮焼し，ペレットに成形して 1150 °C で焼結，再び粉砕して 900 °C で放電プラズマ焼結（SPS）を行った。イオン伝導率は交流インピーダンス法によって評価し，また両極に $Na_3V_2P_3O_{12}$ を用いた対称セルを SPS で一体焼結して作製し，60℃にて充放電特性を測定した．

３．結果および考察

作製した固体電解質の交流インピーダンスを室温から 200 °C 程度まで測定し，求めたイオン伝導率を Fig.1 にプロットした．Mg 置換しない NZSP では，イオン伝導率が室温で 10^{-4} S/cm に満たないが，Zr サイトを Mg で置換することにより，室温で 10^{-3} S/cm オーダーのイオン伝導率を示す固体電解質が得られた．100 °C で 10^{-2} S/cm に達するものもあるため，各組成の NZMSP を用いて対称セルを作製し，60 °C で充放電を行なった結果を Fig.2 に示す．NZMSP（x = 0.2）を用いた対称セルではサイクル劣化が激しいが，Mg 置換量が増えるほど不純物相の割合が増えることが X 線構造解析から分かったため，何らかの副反応が起きているのではないかと考えられる．Mg 置換量 0.05，0.1 でのサイクル特性は良好であるため，固体電解質層を薄くすることで，さらに動作温度を下げることができると期待できる．

(1) F. Lalère, *et al., J. Power Sources* **247**, 975 (2014).
(2) T. Kobayashi, *et al*., *J. Power Sources* **450**, 227597 (2020).
(3) 小林ほか，第 61 回電池討論会概要集，2E07 (2020).
(4) S.N. He, *et al*., ChemElectrochem **7**, 2087 (2020).

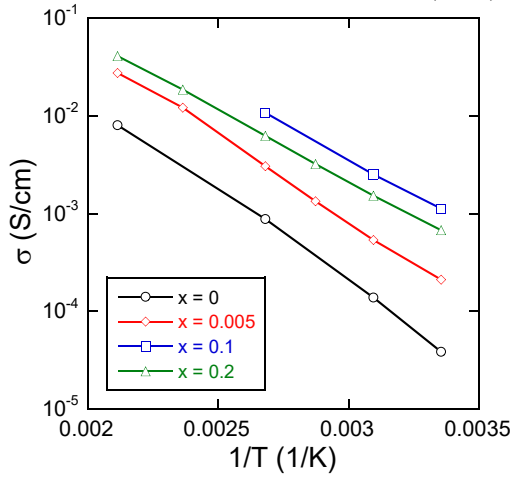


Fig.1. Conductivity of NZMSP with 0 ≤ x ≤ 0.2.

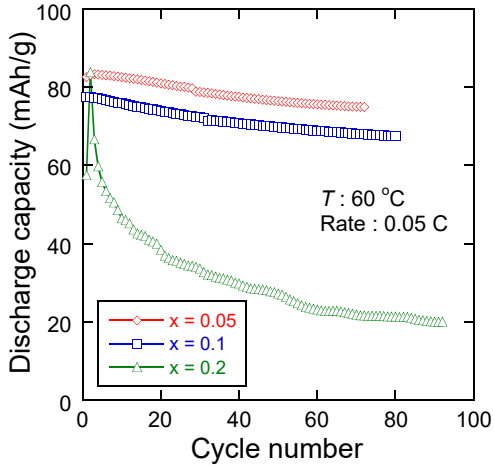


Fig.2. Cycling performance of discharge capacity of symmetric cells.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション13（一般講演/学生講演）

座長:棟方 裕一(東京都立大学)

2021年3月24日(水) 09:45 ～ 10:30 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3H04(一般講演)] 全固体 Li電池における電気分極層の導入による電極/集電体界面抵抗低減

○西尾 和記[1]、今関 大輔[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1,2]、一杉 太郎[1] （1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ）

09:45 ～ 10:00

[3H05(学生講演)] 硫化物系固体電解質を用いた薄膜型モデル全固体 Li電池の作製

○武田 祐希[1]、今関 大輔[1]、枝村 紅衣[1]、西尾 和記[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1,2]、一杉 太郎[1] （1. 東工大物質理工 、2. JSTさきがけ）

10:00 ～ 10:15

[3H06(一般講演)] Anatase型 TiO_2エピタキシャル膜電極/固体電解質モデル界面の構築とリチウム脱挿入反応解析

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

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

3H04

全固体 Li 電池における電気分極層の導入による電極/集電体界面抵抗低減

○西尾和記[1]，今関大輔[1]，中山亮[1]，清水亮太[1,2]，一杉太郎[1]（東工大[1]，さきがけ[2]）

Reducing interface resistance at cathode/current collector by electric polarization layer in all-solid-state Li batteries
Kazunori Nishio,[1] Daisuke Imazeki,[1] Ryo Nakamaya,[1] Ryota Shimizu,[1,2] and Taro Hitosugi[1] (Tokyo Tech.,[1] JST-PRESTO[2])

１．目的

全固体 Li 電池のさらなる高出力化に向け、電池部材間の界面抵抗低減が極めて重要である。我々はこれまで、正極材料と固体電解質間の界面抵抗に加え、正極と集電体間の界面抵抗に着目してきた。具体的には、$LiCoO_2$ 薄膜正極と Nb ドープ $SrTiO_3$ 集電体の界面に着目し、その界面に 4 ユニットセルの $LaAlO_3$ 絶縁体を挿入して全固体 Li 電池の正常動作に成功した [1)]。この結果は、仕事関数が大きな正極材料($LiCoO_2$)と、仕事関数が小さい集電体材料(Nb:$SrTiO_3$)間に生じるショットキー障壁(SBH ≈ 1.6 eV[2)])が界面抵抗の起源であり、半導体物理に基づくバンドオフセット制御により界面抵抗が低減したと考えられる。この界面設計指針から、$LiCoO_2$ より起電力(仕事関数)が高い 5 V 級正極材料と Nb:$SrTiO_3$ 集電体の界面(SBH > 1.6 eV)は、極めて高い界面抵抗を有していることが示唆される。そこで本研究では 5 V 級正極 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ に着目し、Nb:$SrTiO_3$ 集電体との間に $LaAlO_3$ を挿入する効果を検証した。その結果、$LaAlO_3$ 挿入によって界面抵抗を低減して電池動作に成功した。

２．実験

図 1 (a)に示す $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 薄膜電池素子を全真空プロセスにより作製した [3)]。(001)配向 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ エピタキシャル薄膜と Nb:$SrTiO_3$(001)基板間に 4 ユニットセル(1.6 nm)の $LaAlO_3$ を挿入して電池素子を作製した。

３．結果および考察

図 1(b)に作製した電池素子におけるサイクリックボルタンメトリー（掃引速度 3 mV/s）の結果を示す。$LaAlO_3$ を挿入しない場合、電池は全く動作しなかった。それに対して、$LaAlO_3$ を 4 ユニットセル挿入した電池素子は、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の $Mn^{3+/4+}$(約 4 V vs Li/Li^+)、$Ni^{2+/4+}$(4.7 V vs Li/Li^+ 近辺)に対応する酸化還元ピークをそれぞれ観測した。以上より、$LaAlO_3$ を挿入することにより正極/集電体界面抵抗を低減し、電池動作に成功した。しかし、正極/集電体界面抵抗の低減はできたが、$LiCoO_2$ の場合と比較してこの界面抵抗は高いことが明らかとなった。

上記結果は、集電体材料の選び方や、正極材料と形成する界面の電子状態制御が電池動作に極めて重要であることを示している。

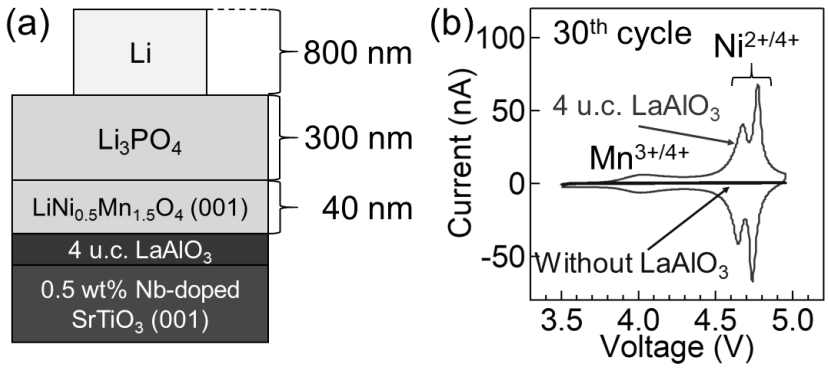


Fig. 1. (a) Schematically illustrated side view of a fabricated thin-film Li battery. (b) Cyclic voltammogram.

(1) 2018 年電気化学会第 86 回大会、講演番号 3P-03、西尾発表.
(2) D. Ensling *et al.*, Phys. Rev. B, **82**, 195431 (2010).
(3) M. Haruta, T. Hitosugi *et al*., Solid State Ion. **285**, 118 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H05

硫化物系固体電解質を用いた薄膜型モデル全固体 Li 電池の作製

○武田祐希[1], 西尾和記[1], 今関大輔[1], 枝村紅依[1], 中山亮[1], 清水亮太[1,2], 一杉太郎[1]
（東工大物質理工[1], JST さきがけ[2]）

Fabrication of thin-film type all-solid-state Li batteries using sulfide electrolyte

Yuki Takeda,[1] Kazunori Nishio[1], Daisuke Imazeki,[1] Kurei Edamura[1], Ryo Nakayama[1], Ryota Shimizu[1,2], Taro Hitosugi[1]
(Tokyo Institute of Technology[1], JST-PRESTO[2])

１．目的

実用化が期待される全固体 Li 電池を高速充放電させるために、固体電解質/電極界面抵抗を低減することが極めて重要である。特に、高い Li イオン伝導度を示す硫化物系固体電解質と電極が形成する界面において、電気化学的に安定で Li イオンがスムーズに伝導する緩衝層を導入し、電池を高性能化させる界面設計が不可欠である[1,2]。そのような中、我々はこれまでに、清浄な界面を形成した薄膜型 Li 電池を作製し、界面抵抗起源解明に向けて定量的な研究を進めてきた。そして、極めて低い酸化物系固体電解質/電極界面抵抗を達成した[3]。本研究では、その清浄界面形成技術を硫化物系固体電解質/電極界面に展開した。そして、界面抵抗の定量評価や原子スケールの構造解析を目指し、硫化物系固体電解質薄膜を利用した薄膜型 Li 電池を作製した。

２．実験

Figure 1(a)に示す構造を有する薄膜電池素子を、一度も大気に曝さない全真空プロセスにより作製した[4]。Al_2O_3(0001)単結晶基板上に Au(111)集電体薄膜を DC マグネトロンスパッタ法で堆積した。その後、Au 薄膜上に $LiCoO_2$ 薄膜電極をパルスレーザー堆積法(PLD 法、KrF エキシマレーザー)で作製した。硫化物系固体電解質として Li_3PS_4 薄膜を PLD 法(ArF エキシマレーザー)で作製した。この Li_3PS_4 と $LiCoO_2$ の間に緩衝層として Li_3PO_4 薄膜(PLD 法、ArF エキシマレーザー)を導入した。対極として Li 薄膜を抵抗加熱蒸着法により Li_3PS_4 上に堆積した。薄膜電池素子の電池特性評価を室温で高真空下(~2×10^{-7} Torr)のもと行った。

３．結果および考察

作製した薄膜電池素子のサイクリックボルタンメトリーの結果を Fig. 1(b, c)に示す。緩衝層を導入しない素子では電池動作をしなかった(Fig. 1(b))。しかし、Li_3PO_4 を緩衝層として導入した素子では、$LiCoO_2$ における Co^{3+}/Co^{4+}の電気化学反応に由来する急峻な酸化還元電流ピークを 3.9 V vs. Li/Li^+で観測した(Fig. 1(c))。この結果は、硫化物系固体電解質と $LiCoO_2$ 正極から構成される電池動作において、Li_3PO_4 緩衝層が極めて重要な役割を果たしていることを示している。当日は、硫化物系固体電解質/正極界面抵抗の定量評価と電池動作の詳細を報告する。

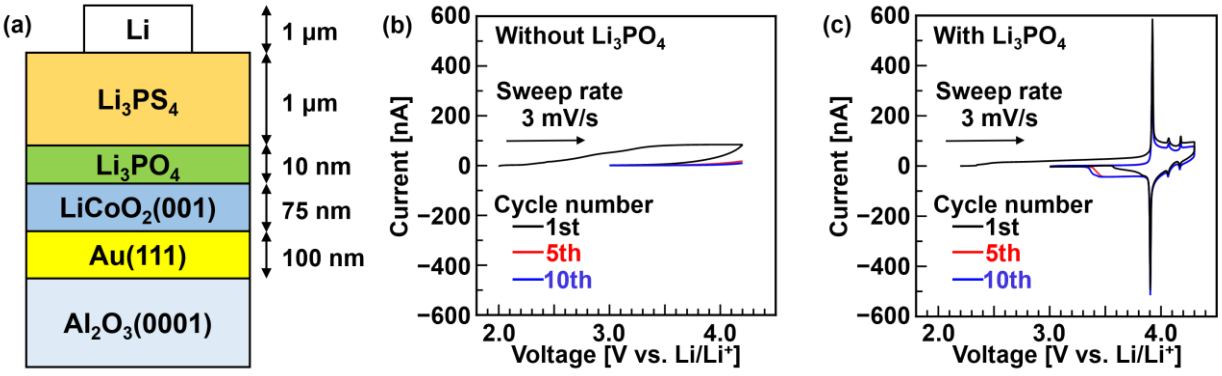


Figure 1. (a) Schematic side view of a thin-film battery. Cyclic voltammograms for thin-film batteries (b) without and (c) with Li_3PO_4 buffer layer.

(1) N. Ohta *et al.*, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2226-2229.
(2) A. Sakuda *et al.*, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 949.
(3) M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, *Nano Lett.* **15** (2015) 1498-1502.
(4) M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, *Solid State Ion.* **285** (2016) 118.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H06

Anatase 型 TiO_2 エピタキシャル膜電極/固体電解質モデル界面の構築とリチウム脱挿入反応解析

○吉本 将隆[1]，平山 雅章[1]，鈴木 耕太[1]，菅野 了次[1]（東工大[1]）

Characterization of anatase TiO_2 epitaxial film electrode/solid electrolyte model interfaces for photo-assisted Li-ion desertion

Masataka Yoshimoto[1], Masaaki Hirayama[1], Kota Suzuki[1], Ryoji Kanno[1] (Tokyo Tech[1])

1．目的

リチウム電池負極である anatase 型 TiO_2 は[1]，n 型半導体電極として光電気化学的なリチウム脱挿入も報告されている[2]．光照射で液体電解質が分解することが，詳細な反応解析やデバイス応用を妨げている．我々はこれまでに電位窓の広い Li_3PO_4 固体電解質を用いて多結晶 TiO_2/非晶質 Li_3PO_4 界面を作製し，光照射時の副反応を抑制できることを見いだした[3]．界面領域で進行する光電気化学 Li 脱挿入を詳細に解析するには，均一性に優れた界面を構築し，結晶構造を観察する必要がある．本研究では，Nb:TiO_2(001)エピタキシャル膜電極と Li_3PO_4 薄膜でモデル界面を作製し，固体固体界面における Li 脱挿入反応と光電気化学活性を調べた．

2．実験

パルスレーザー堆積法で $CaRuO_3$/$LaSrAlO_4$(001)上に anatase 型 Nb:TiO_2 エピタキシャル膜を合成した．X 線回折測定から TiO_2 膜の配向を調べた．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 金属負極を積層することで薄膜電池を作製した．充放電特性は定電流定電圧（CCCV）充放電測定および交流インピーダンス測定で評価した．光電気化学実験では，得られた薄膜電池の $LaSrAlO_4$ 基板側から波長 365 nm の LED 光を照射した．照射前後の温度上昇変化は 1 °C 以下であった．非照射下の電流と区別するために，CCCV 充電後に酸化電流が減衰したのち，電圧保持したまま光照射することで（CV_{photo}）光充電活性を調べた．充電カットオフ電圧は 2 V から 4.5 V まで変化させた．

3．結果および考察

XRD 測定から面直方向に anatase 型 TiO_2 に帰属される 004 反射のみを観測し，$CaRuO_3$/$LaSrAlO_4$(001)上でのエピタキシャル成長を確認した．$CaRuO_3$/$LaSrAlO_4$(001)上作製した Li/Li_3PO_4/TiO_2(004)電池は，非照射下で TiO_2 への Li 挿入・脱離に対応する可逆的な充放電反応を示した．Fig. 1a に CC-CV-CV_{photo} 充電・CV 放電時における電流値の時間変化を示す．ここで光照射時を 0 s として表示している．充電電圧 2.5 V 以上で光照射すると酸化電流が観測され，光充電容量を得た．光充電容量は充電電圧が高いほど増大し，電極電位に依存した．Fig. 1b に 1a の結果を充放電曲線で示す．光充電後の放電 3.0-1.8 V 付近に光充電容量に対応した新たな放電反応域が現れた．高い充放電効率を示したことから，光充電容量を可逆的に取り出すことができた．放電時 3.0-1.8 V 付近の容量は，非照射下で 6.0 V 以上まで充電した場合にもが現れたことから，光照射で高電位域で進行するリチウム脱離反応が進行したことがわかった．以上より，固体固体界面で光 Li 脱離反応が可逆的に進行することを明らかにした．

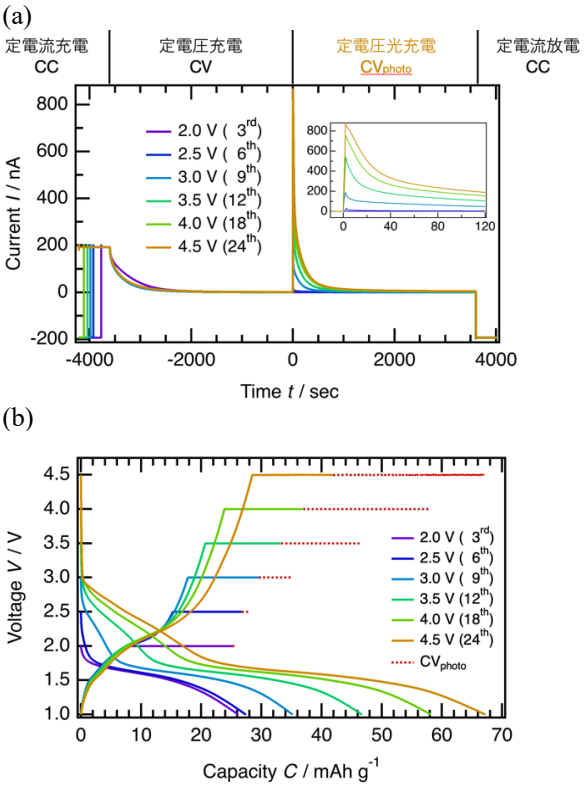


Fig.1 (a) Current change during CC-CV-CV_{photo} charge – CC discharge process and (b) CC-CV-CV_{photo} charge – CC discharge curves.

(1) M. Wagemaker et al., *J Am. Chem. Soc.*, **129**, 4327 (2007).
(2) X. Zou et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **62**, 133 (2000).
(3) 吉本ら，*電気化学会第 87 回大会*, 1G18 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション14（学生講演）

座長:忠永 清治(北海道大学)

2021年3月24日(水) 10:45 ～ 11:15 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3H07(学生講演)] ナノ電気化学セル顕微鏡解析による全固体 Liイオン電池用固体電解質表面の評価

○立野 佑太[1]、熊谷 明哉[2,3,1]、井田 大貴[4,1,5]、高橋 康史[6,5]、末永 智一[1]、珠玖 仁[1] （1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 東北大学材料化学高等研究所、3. 物質材料研究機構、4. 東北大学学際フロンティア研究所、5. 科学技術振興機構さきがけ、6. 金沢大学ナノ生命科学研究所）

10:45 ～ 11:00

[3H08(学生講演)] 水素化物 $Mg(BH_4)_2$負極のリシエーション過程における固体電解質自己生成反応

○佐藤 寛基[1]、猪石 篤[2,3]、坂本 遼[1]、南 浩成[4]、泉 博章[4]、出田 圭子[2]、岡田 重人[2,3] （1. 九州大学 総合理工学府、2. 九州大学 先導物質化学研究所、3. 京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット、4. スズキ株式会社）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

3H07

ナノ電気化学セル顕微鏡解析による全固体 Li イオン電池用固体電解質表面の評価

○立野佑太[1], 熊谷明哉[2,3,1], 井田大貴[4,1,5], 高橋康史[6,5], 末永智一[1], 珠玖仁[1]（東北大院環境[1], 東北大 WPI-AIMR[2], 物材研 WPI-MANA[3], 東北大 FRIS[4], JST-PRESTO[5], 金沢大 WPI-NanoLSI[6]）

Electrochemical Imaging of Lithium-ion Conduction via Solid State Electrolyte for All-Solid-State Lithium-ion Battery

Yuta Tateno[1], Akichika Kumatani[2,3,1], hiroki ida[4,1,5], Yasufumi Takahashi[6,5], tomokazu matue[1], hitoshi shiku[1] (1. Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, 2. WPI-AIMR, Tohoku University, 3. WPI-MANA, NIMS, 4. FRIS, Tohoku University, 5. JST PRESTO, 6. WPI-NanoLSI, Kanazawa University)

１．目的

全固体 Li イオン電池は、通常の有機溶媒などの液系電解質の代替として難燃性の固体電解質を用いる。そのため安全性が高く、車載用次世代電池として研究開発が盛んに行われている。一方で、固体電解質を用いることで、電極・電解質の界面抵抗や固体電解質内の Li イオンの伝導経路、固体電解質内の電気化学ポテンシャル分布など新たな固体界面科学に関する議論が重要となっている。そこで本研究では、固体電解質内における Li イオン伝導の可視化を電気化学イメージングにより試みた。実験には電解液と参照極が充填されたナノピペットを探針とし、電気化学反応を電流応答として可視化するナノ電気化学セル顕微鏡（SECCM）を用いた。測定試料である固体電解質の背面に Li 金属を塗布し、SECCM の探針を試料表面で走査可能な電子ブロッキング電極として用いた。

２．実験

本研究では、Li 線と有機溶媒（1 M $LiPF_6$ in EC：DEC = 1：1 vol. %　ゲル化）を充填したガラスピペットを電子ブロッキング可能な SECCM の探針とした。また、対照実験として Li 線の代替に銅線を使用した探針を用いた。測定試料には、固体電解質 $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ を用い、背面に Li 金属を塗布した。測定手法として、初めに測定試料と参照極に電圧を印加し、プローブ先端にできる微小液滴と試料を接触させ、その微小液滴を介して電流－電圧特性を各参照極のプローブで評価した。次に、Li 金属を挿入したプローブを試料表面上で電圧（1.0 V vs Li/Li^+）を印加しつつ走査し、試料表面における電流応答のイメージングを行った。

３．結果および考察

各参照極を使用した SECCM 探針と試料間の電流－電圧特性を Fig.1 に示す。銅線を用いた探針を使用した場合は、イオンブロッキング電極となり電流応答はほぼ計測できなかった。一方で、Li 線を用いた探針は電流応答が計測された。この結果から、Li 線を用いた探針では、プローブ－基板間を Li イオンが伝導可能なイオン伝導電極として機能したことが分かる。更に、同一プローブで異なる電流応答も計測されたことから固体電解質内における Li イオン伝導に不均一性が計測できた（Fig. 1 赤及び青）。次に、Li 線プローブを用い、印加電圧 1.0 V vs Li/Li^+において、試料表面の電流応答を可視化した（Fig. 2）。イメージング結果から、試料表面の Li イオン伝導に低伝導部位が存在することが確認できた。この活性の差は試料表面における結晶方位や粒界の違いに起因すると考えられる。以上の結果から、SECCM の探針を電子ブロッキング電極として用いることで固体電解質表面の評価へ応用可能であることが示唆された。

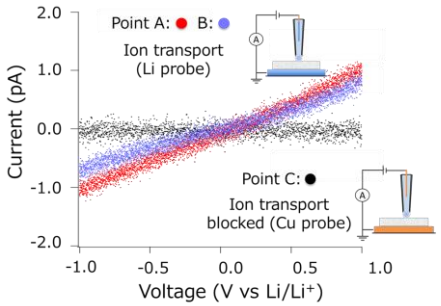


Fig.1 本計測の模式図（挿入図）と同一プローブ径を用いて得られた電流－電圧特性： Li 線（赤及び青）、銅 （黒）

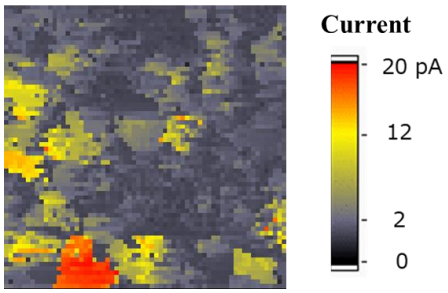


Fig.2 試料表面における電流応答イメージング結果（印加電圧= 1.0 V、15×15 μm）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H08

水素化物 $Mg(BH_4)_2$ 負極のリシエーション過程における固体電解質自己生成反応

○佐藤寛基[1]，猪石篤[2,3]，坂本遼[1]，南浩成[4]，泉博章[4]，出田圭子[2]，岡田重人[2,3]
（九大院総理工[1]，九大先導研[2]，京大触媒・元素戦略[3]，スズキ株式会社[4]）

Solid electrolyte self-generation reaction in lithiation process of $Mg(BH_4)_2$ anode

Hiroki Sato,[1] Atsushi Inoishi,[2,3] Ryo Sakamoto,[1] Hironari Minami,[4] Hiroaki Izumi,[4] Keiko Ideta,[2] and Shigeto Okada[2,3]
(IGSES, Kyushu Univ.,[1] IMCE, Kyushu Univ.,[2] ESICB, Kyoto Univ.,[3] Suzuki Motor Co.[4])

１．目的

近年、積層しても液絡しない全固体電池は、安全面だけでなく、エネルギー密度の観点からも、高エネルギー密度化に有利な電池系として期待されている。しかし、結局電池のエネルギー密度は、電池内に含有される両極活物質の担持量で決まるため、固体電解質／電極間の界面抵抗を低減し、両極内に混合している固体電解質量をどこまで低減できるかが鍵となる。そこで、全固体電池の界面抵抗低減と容量向上の課題を同時に解決するため、電極に Li^+が挿入した際に Li 塩として固体電解質を電解生成する自己生成型電極反応に着目した。「自己生成固体電解質」が実現できれば電極中に固体電解質をあらかじめ混合不要であるため、活物質重量割合を増やした電極構成をとりつつ、理想的な固体電解質／電極界面が形成可能と期待されるためである。また、電極に Li^+が挿入する際に電極自体が膨張するが、柔らかい材料系であれば体積変化による電池劣化が緩和されることが期待できる。これまで、充放電過程で電極活物質を自己生成する固体電解質 [1]や固体電解質が正負極活物質の機能をかねる単一組成全固体電池 [2]の報告はあるものの、固体電解質を自己生成する電極活物質に関する報告は我々の知る限りなかった。そこで、本研究では以下のコンバージョン反応式で固体電解質の $LiBH_4$[3]を生成すると期待される $Mg(BH_4)_2$ に注目し、導電助剤のアセチレンブラック(AB)との混合のみで充放電試験を試みたのでその結果を報告する。

$$Mg(BH_4)_2 + 2Li^+ + 2e^- \leftrightarrows 2LiBH_4 + Mg \quad (2\text{ 電子、}993\text{ mAh/g})$$

２．実験

以下 2 種類の負極合材を 400 rpm、30 分の条件下、遊星ボールミル装置によるメカニカルミリング法で合成した。固体電解質を含まない $Mg(BH_4)_2$+AB 合材は重量比 70:30、比較用の固体電解質を含む $Mg(BH_4)_2$+$LiBH_4$+AB 合材は 40:30:30 の重量比で作製した。充放電試験は、PEEK の管中で対極に Li 金属、固体電解質に $LiBH_4$ を用いて一軸加圧で作製したセルにて 120 ºC の条件で行った。また、$Mg(BH_4)_2$ の充放電機構は固体電解質層に Li_2S-P_2S_5(80:20)を用いたセルで *ex-situ* XRD および固体 ^6Li、^{11}B MAS-NMR 測定により調査した。上記作業はすべて Ar 雰囲気下で行った。

３．結果および考察

図 1 に $Mg(BH_4)_2$ の(a)固体電解質入りの電極合材、(b)固体電解質抜きの電極合材における充放電曲線を示す。図 1 (a)、(b)より、$Mg(BH_4)_2$ は全固体電池用の負極として初めて動作が確認され、0.8 V vs Li/Li^+付近に平坦なプラトー部位を有することが分かった。図 1 (b)に注目すると、$Mg(BH_4)_2$ は電極中に固体電解質が含まれていないにも関わらず、563 mAh/g-$Mg(BH_4)_2$ の初回可逆容量を示し、過電圧も 0.1 V 程度と非常に低い値であった。さらに、充放電前後の *ex-situ* XRD と MAS-NMR 測定結果から、放電(Li^+挿入)後では Mg および $LiBH_4$ の生成が確認された。以上の結果から、$Mg(BH_4)_2$ は放電過程にて固体電解質である $LiBH_4$ を自己生成する負極活物質であることが明らかになった。

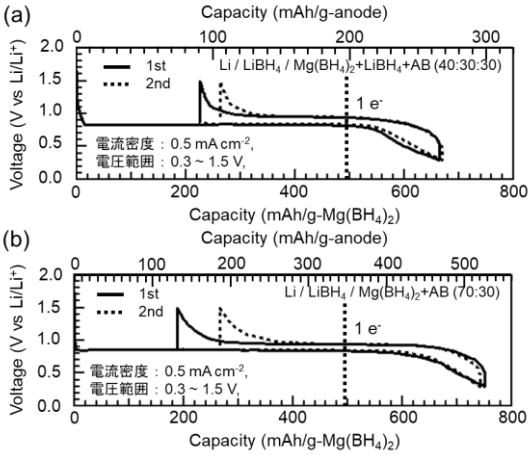


図 1. $Mg(BH_4)_2$ の充放電曲線、
(a) $Mg(BH_4)_2$+$LiBH_4$+AB(40:40:30)合材、
(b) $Mg(BH_4)_2$+AB (70:30)合材

1) D. H. S. Tan, *et al., ACS Energy Lett.*, **4** 2418 (2019).
2) A. Inoishi, *et al., Adv. Mater. Interfaces*, **4** 1600942 (2017).
3) H. Maekawa, *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **131** 894 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション15（特別講演）

座長:岡田 重人(九州大学)

2021年3月24日(水) 11:15 ～ 12:15 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3H09(特別講演)] チタン酸化物系負極を用いた大型リチウムイオン電池

○高見 則雄[1]（1. (株)東芝）

11:15 ～ 11:45

[3H10(特別講演)] リチウム・ナトリウム・カリウム層状酸化物における固体化学と電気化学

○久保田 圭[1]（1. 東京理科大学）

11:45 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

3H09

チタン酸化物系負極を用いた大型リチウムイオン電池

○高見則雄（東芝　研究開発センター）

Large-Size Lithium-Ion Batteries Using Titanium Oxide-Based Anodes

Norio Takami (Toshiba R&D Center)

１．緒言

持続可能な循環型社会を実現するために、CO_2 排出削減や資源・エネルギー枯渇問題の対策として、電動車や再生エネルギー向けの大型リチウムイオン電池の導入が進んでいる。東芝は、このような大型リチウムイオン電池として従来の黒鉛負極に替わってリチウムチタン酸化物（LTO）負極を用いた大型リチウムイオン電池「SCiB™」を開発、 2008 年から量産製造を開始した。現在、高エネルギー型 SCiB™ は、耐久寿命と急速充電を活かした無人搬送車、EV バス、鉄道車両、定置用蓄電池システム等への採用が拡大している。高出入力型 SCiB™ は、マイルド HEV などに採用が拡大している。さらに、次世代負極として高容量なチタン酸化物系材料の中でチタンニオブ酸化物($TiNb_2O_7$:TNO)を開発することで、高エネルギー、急速充電、耐久寿命に優れた次世代二次電池を実現した。本報告では、循環型社会に適合する大型リチウムイオン電池としてチタン酸化物系負極を用いた次世代二次電池について紹介する。

２．チタン酸化物系負極材料の特徴と次世代二次電池

大型リチウムイオン電池は、長寿命と高い安全性を確保するために、急速充電、高入力、低温下などの使用で大きな制約を受ける。このような課題を解決するために、黒鉛負極に代わってスピネル結晶構造の LTO 負極を用いることで急速充電、長寿命、高安全な大型二次電池を実現した。これは高品質な LTO を微粒子化することで急速充電と長寿命を可能とした。また、LTO は Li イオンの放出反応（放電時）において良導体相から絶縁体相へ変化する二相共存反応で進行する。そのため内部短絡異常時に短絡電流を防止することができるため大型二次電池の高い安全性を確立できた[(1)]。一方、LTO 負極は、黒鉛負極に比べ容量が小さく、電池電圧は低下するため理論エネルギー密度が小さい課題がある。そのためチタン酸化物系材料の中で TiO_2(B)や TNO は、高容量な負極（表 1 参照）として魅力的である。特に TNO の理論体積比容量は、黒鉛の 2 倍と大きいため開発を進めた[(2)]。図 1 に容量 49Ah の大型ラミネート TNO/$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_4$ 試作セルの概観写真と充放電曲線を示す。体積エネルギー密度は、350 Wh/L となり、10C の急速充電（6 分間充電）で、定格容量の 90%まで充電できた。また、1C の充放電サイクル試験では 7000 サイクル後に 86%の容量維持率を示した。同体積エネルギー密度の黒鉛系リチウムイオン電池に比べて 2 倍以上の長寿命性能を示した。急速充電と長寿命を兼ね備えた高エネルギー密度な TNO 負極系次世代二次電池を実現した。耐久性に優れ、急速充電と生涯走行距離の伸長が求められる EV 等への適用が期待される。

Table 1. Electrochemical properties of titanium oxide-based materials and graphite as anode for Li-ion battery.

Anode materials	LTO	TiO_2(B)	$TiNb_2O_7$(TNO)	Graphite
Crystal structure	Spinel	monoclinic (C2/m)	monoclinic	Hexagonal
Redox couples	Ti^{4+}/Ti^{3+}	Ti^{4+}/Ti^{3+}	Ti^{4+}/Ti^{3+} Nb^{5+}/Nb^{3+}	C_6/C_6^-
Density (g/cm³)	3.48	3.73	4.34	2.25
Capacity* (mAh/g)	175	335	387	372
Capacity* (mAh/cm³)	609	1250	1680	837
Potential (V vs. Li)	1.55	1.6	1.6	0.2

* Theoretical capacity

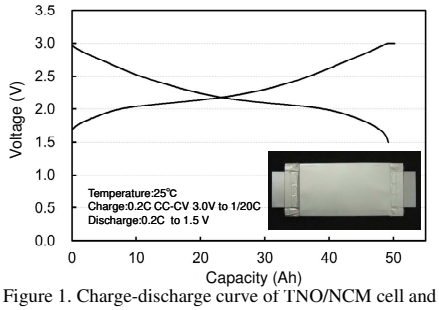


Figure 1. Charge-discharge curve of TNO/NCM cell and overview of the cell.

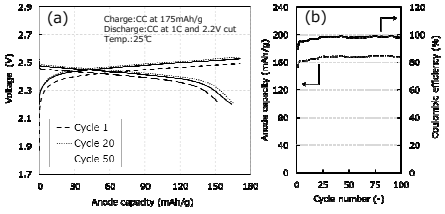


Figure 2. Voltage curves (a) , the anode capacity and coulombic efficiency (b) of the aqueous LTO/$LiMn_2O_4$ cell during cycles.

次に、定置用大型蓄電池に求められる高い安全性と低コスト化を目指すため LTO 負極を用いた水系リチウムイオン電池を検討した。技術課題は LTO 負極からの水の還元分解による水素発生の抑制である。H_2 発生を抑制するためセパレータに固体電解質を用いることで、H^+の移動防止と負極側に pH13 の 12mol/L LiCl 水溶液、正極側に pH4 の 2mol/L Li_2SO_4 水溶液に分離した LTO/$LiMn_2O_4$ 小型セルを試作した。その結果、負極からの H_2 発生量が約 1/40 に抑制され、図 2 に示すような平均電圧 2.4V の安定な充放電サイクル作動が可能となった[(3)]。今後、さらに実用化に向けた技術開発を進める。

(1)N.Takami, H.Inagaki, T.Kishi, Y.Harada, Y.Fujita, K.Hoshina, *J. Electrochem. Soc.,* **156(2)**, A128 (2014).
(2)N.Takami, K.Ise, Y.Harada, T.Iwasaki, T.Kishi, K.Hoshina, *J.Power Sources,***396**,429(2018)
(3)H.Seki, K.Yoshima, Y.Yamashita, S.Matsuno, N.Takami, *J.Power Sources*,**482**,228950(2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H10

リチウム・ナトリウム・カリウム層状酸化物における固体化学と電気化学

○久保田 圭[1,2]（東京理科大[1]，京大 ESICB[2]）

Electrochemistry and Solid-State Chemistry of Layered $AMeO_2$ (A = Li, Na, K, Me = 3d transition metal)

Kei Kubota,[1,2] (Tokyo Univ. Sci.,[1] ESICB, Kyoto Univ.[2])

１．背景

1980 年に Goodenough 教授と水島氏が $LiCoO_2$ の電気化学的リチウムインターカレーション特性を報告して以来 [1]，リチウムイオン電池の正極材料には主に層状酸化物が使用されている．近年注目されているナトリウムイオン電池の正極材料の研究も，1980 年頃の層状 Na_xCoO_2 のナトリウムインターカレーション特性の研究から始まっている [2]．そして，層状 K_xCoO_2 の電気化学的カリウムインターカレーション特性は我々が 2017 年に初めて報告し [3]，一連のアルカリ金属の電気化学的インターカレーション特性と層状構造との関係が分かりつつある [4]．本講演では，層状遷移金属酸化物の結晶構造とリチウム・ナトリウム・カリウムインターカレーション特性を基にした，層状酸化物の系統的な固体化学・電気化学的特徴を紹介する．

２．層状酸化物の結晶構造

$LiCoO_2$ は α-$NaFeO_2$ 型（O3 型）の層状岩塩型構造を有しており（Fig. 1(a)）コバルトとリチウムが酸素層の間に交互に積層した構造を形成している．電池反応としては，充放電によってリチウムイオンが層間を二次元に拡散して可逆的に脱挿入する．$LiTiO_2$ や $LiMnO_2$, $LiFeO_2$ はリチウムと遷移金属とのイオン半径が近いため，不規則型岩塩型構造 (Fig. 1(b))や β-$NaMnO_2$ 型のジグザグ層状構造，γ-$LiFeO_2$ 型構造 (Fig. 1(c))といった α-$NaFeO_2$ 型とは異なる構造で安定であり，電気化学的リチウムインターカレーションには不向きな構造を有している．一方，イオン半径の大きなナトリウムやカリウムでは α-$NaFeO_2$ 型構造を有する酸化物が多く（Fig. 1(d)），ナトリウムおよびカリウム含有酸化物では層状構造が安定であることがわかる [4]．

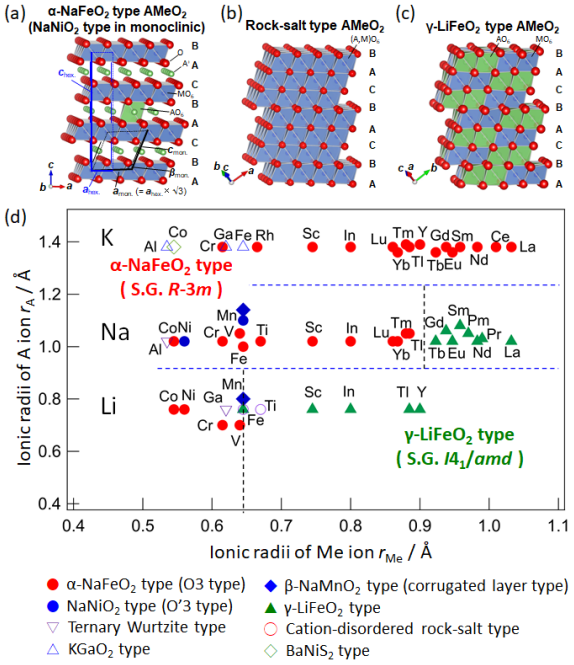


Fig. 1 (a-c) Typical structural types and (d) structure field map of $AMeO_2$ compounds[4].

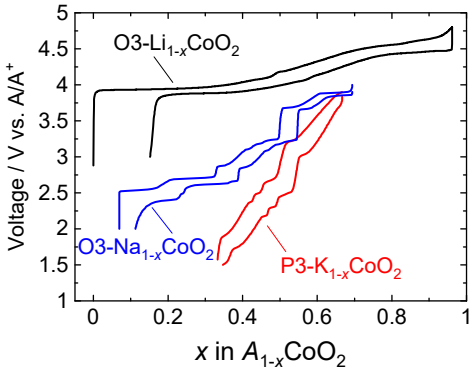


Fig. 2 Voltage curves of $ACoO_2$ (A=Li, Na, K)[4].

３．層状酸化物のアルカリ金属インターカレーション挙動

層状 $LiCoO_2$, Na_xCoO_2, K_xCoO_2 の各アルカリ金属二次電池での充放電曲線を Fig. 2 に示す．充放電曲線の傾斜や曲線形状に明確な違いがあり [4]，Na_xCoO_2 および K_xCoO_2 の電圧曲線は階段状で，多段階の構造変化が予想される．この曲線形状は遷移金属種に大きく依存し，平滑にもなり得ることもわかってきている [5]．

このようなリチウム，ナトリウム，カリウムインターカレーションに関する系統的な研究によって得られた知見を基に，高性能な電極材料の創製を目指しており，蓄電池の更なる発展に貢献したい。

(1) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
(2) J.-J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1797 (1980).
(3) Y. Hironaka, K. Kubota and S. Komaba, *Chem. Commun.*, **53**, 3693 (2017).
(4) K. Kubota, *Electrochemistry*, **88**, 507 (2020).
(5) K. Kubota, S. Komaba, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703415 (2018).

謝辞　これまでご指導頂いた菅野了次教授、山田淳夫教授、駒場慎一教授、藪内直明教授、平山雅章教授を始めとする先生方・諸先輩方、研究に貢献頂いた学生諸氏、国内外の共同研究者、研究支援を頂いた関係各位に感謝の意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション16（一般講演/学生講演）

座長:小林 弘典(産業技術総合研究所)

2021年3月24日(水) 13:15 ～ 14:00 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3H11(学生講演)] $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$正極結晶方位が全固体 Li電池の電池特性に与える影響

○枝村 紅依[1]、西尾 和記[1]、今関 大輔[1]、須藤 幹人[2]、松崎 晃[2]、清水 亮太[1,3]、一杉 太郎[1]
（1. 東工大物質理工、2. JFEスチール、3. JSTさきがけ）

13:15 ～ 13:30

[3H12(学生講演)] チタン酸リチウムのメッシュ型参照極を用いた全固体三極式セルにおけるインピーダンス測定

○福西 吾郎[1]、田淵 真優[1]、池澤 憲篤[1]、岡島 武義[1]、北村 房男[1]、鈴木 耕太[1]、平山 雅章[1]、菅野 了次[1]、荒井 創[1] （1. 東京工業大学）

13:30 ～ 13:45

[3H13(一般講演)] 硫化物系全固体電池の拘束下における充放電時の厚み変位

○牟田 隆寿[1]、幸 琢寛[1]、大谷 和史[1]、古田 照実[1]、安田 博文[1]、蕪木 智裕[1]、石黒 恭生[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）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

3H11

$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 正極結晶方位が全固体 Li 電池の電池特性に与える影響

○枝村紅依 [1]，西尾和記 [1]，今関大輔 [1]，須藤幹人 [2]，松崎晃 [2]，清水亮太 [1,3]，一杉太郎 [1]
（東工大 [1]，JFE スチール [2]，JST さきがけ）

Effects of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ Crystal Orientation on Battery Performance of All-Solid-State Li Batteries

Kurei Edamura,[1] Kazunori Nishio,[1] Daisuke Imazeki,[1] Mikito Suto,[2] Akira Matsuzaki,[2] Ryota Shimizu,[1,3] and Taro Hitosugi[1] (Tokyo Institute of Technology,[1] JFE Steel Corporation,[2] JST-PRESTO[3])

１．目的

次世代型の蓄電デバイスとして実用化が期待される全固体 Li 電池の高出力化に向けて、固体電解質/電極間の界面抵抗を低減することが急務である。その界面抵抗の起源を明らかにするために、我々はエピタキシャル薄膜を活用した薄膜型全固体 Li 電池を作製し、界面抵抗の定量的な研究を行っている [1]。そして、これまでに界面抵抗の電極結晶方位依存性を見出してきた [2, 3]。本研究では、実用型の層状岩塩型構造 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$(NCA)正極に着目した。そこで、固体電解質と NCA 界面抵抗の定量評価に向けて、結晶方位を制御した NCA エピタキシャル薄膜を利用した薄膜型全固体 Li 電池を作製した。

２．実験

$SrTiO_3$ 基板上に集電体として $LaNiO_3$ エピタキシャル薄膜、正極として NCA エピタキシャル薄膜をそれぞれパルスレーザー堆積法(PLD 法、KrF エキシマレーザー)により堆積した。その際、NCA 薄膜の結晶方位を制御するために、$SrTiO_3$(111)と $SrTiO_3$(100)単結晶基板を利用した。NCA 薄膜上に固体電解質として Li_3PO_4 を PLD 法(ArF エキシマレーザー)により堆積した。Li_3PO_4 上に対極として Li 金属薄膜を加熱蒸着法により堆積した。清浄界面形成のために、これら薄膜電池素子の作製には全真空プロセスを用いた [4]。Li_3PO_4 固体電解質/NCA 電極界面の断面像観察を走査透過型電子顕微鏡(STEM)により行った。作製した薄膜電池素子の電池特性評価を高真空下(5×10^{-5} Pa)のもと行った。

３．結果および考察

Figure 1(a, b)に Li_3PO_4/NCA 界面の STEM 断面像を示す。$SrTiO_3$(111)上の NCA は(001)配向(Fig. 1(a))、$SrTiO_3$(100)上の NCA は(104)配向を示し(Fig. 1(b))、既報の $LiCoO_2/SrTiO_3$ エピタキシャル薄膜と一致する結果である [5]。特筆すべき点として、どちらの NCA エピタキシャル薄膜においても、(Ni, Co, Al)層の原子カラムが Li_3PO_4 固体電解質と接する界面まで層状に配列している。つまり、界面における Li イオン伝導経路が原子レベルで規定された固体電解質/電極界面を形成できていることが分かった。次に、作製した NCA 薄膜電池素子(Fig. 1(c)挿入図)において、5 μA cm^{-2} の電流密度で放電した結果を Fig. 1(c)に示す。NCA(001)の場合、放電容量は 27.8 mAh g^{-1} であったのに対し、NCA(104)の場合はその 3.4 倍高い放電容量(93.9 mAh g^{-1})を示した。以上より、電池特性に NCA 結晶方位依存性を見出した。当日は、電池特性と NCA 結晶方位の相関を詳細に報告する。

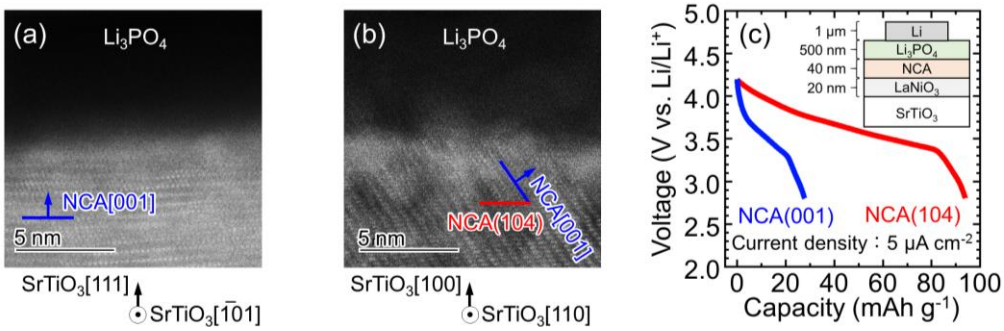


Fig. 1 High-angle annular dark-field STEM images of (a) Li_3PO_4/NCA(001), and (b) Li_3PO_4/NCA(104) interfaces. (c) Discharge curves of NCA thin-film batteries. Inset represents the side view of a thin-film battery.

(1) M. Haruta, T. Hitosugi *et al*., *Nano Lett.* **15** (2015) 1498-1502.
(2) H. Kawasoko, T. Hitosugi *et al*., *ACS Appl. Energy Mater.* **3** (2020) 1358-1363.
(3) K. Nishio, T. Hitosugi *et al*., *ACS Appl. Energy Mater.* **3** (2020) 6416-6421.
(4) M. Haruta, T. Hitosugi *et al*., *Solid State Ion.* **285** (2016) 118-121.
(5) K. Nishio, *et al*., *J. Power Sources*, **247** (2014) 687-691.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H12

チタン酸リチウムのメッシュ型参照極を用いた全固体三極式セルにおけるインピーダンス測定

○福西吾郎，田淵真優，池澤憲篤，岡島武義，北村房男，鈴木耕太，
平山雅章，菅野了次，荒井創（東工大）

AC impedance analyses for all-solid-state batteries using reference electrode containing partially-reduced $Li_4Ti_5O_{12}$

Goro Fukunishi, Mayu Tabuchi, Atsunori Ikezawa, Takeyoshi Okajima, Fusao Kitamura, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, and Hajime Arai (Tokyo Tech.)

１．目的

従来のリチウムイオン電池よりも高い安全性や出力特性が期待できることから，全固体リチウムイオン電池の実用化に向けた研究が進められている．電極材料としてはこれまでも広く扱われてきた黒鉛および三元系正極材料が検討されており，それらの電極特性の評価手法として，単極の特性を評価できる三極式セルを用いた電気化学測定が有力であると考えられる．我々は，固体電解質との反応性が低く高い電位平坦性を有するチタン酸リチウムの部分還元体（R-LTO）を活物質とした参照極を開発し，全固体三極式セルを用いた $LiCoO_2$ 正極の交流インピーダンス測定に成功している[1]．本研究では測定対象を黒鉛および三元系正極材料に展開し，全固体三極式セルを用いたインピーダンス測定を行い，抵抗成分の解析を行った．

２．実験

リチウムナフタレニドのテトラヒドロフラン溶液に対して，$Li_4Ti_5O_{12}$ の白色粉末を加えることで R-LTO の黒青色粉末を得た．得られた R-LTO 粉末とポリフッ化ビニリデンの N-メチル-2-ピロリドン溶液を混合することで参照極合剤のスラリーを作製し，メッシュ型のニッケル集電体上に塗布し乾燥することで R-LTO 参照極とした．R-LTO 参照極，電解質として Li_2S-P_2S_5-LiI ガラスセラミック（LPSI），作用極として LPSI と天然黒鉛を 20 : 80 wt%の割合で混合した黒鉛合剤電極，および LPSI と $LiNbO_3$ 被覆 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（NCM）とアセチレンブラックを 49 : 49 : 2.0 wt%の割合で混合した NCM 合剤電極，対極として Li-In 合金を用いた全固体三極式セルを構築し，電気化学測定を実施した．

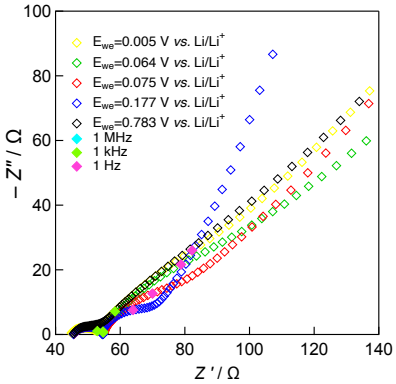


Fig. 1 Nyquist plots of graphite composite electrode.

３．結果および考察

黒鉛の充放電曲線では 3 つの電位平坦部が現れた．R-LTO 参照極が 1.55 V vs. Li/Li$^+$を示していると仮定すると，それぞれの電位平坦部における開回路電位は既報[2]と一致する 0.177, 0.075, 0.064 V vs. Li/Li$^+$であったことから，R-LTO 参照極が $Li_7Ti_5O_{12}$/ $Li_4Ti_5O_{12}$ 参照極として機能していることが確認できた．各電位平坦部および満充放電状態で交流インピーダンス測定を行った．得られたナイキストプロット（**Fig. 1**）では，電位依存性を示さない>1 kHz の円弧成分と電位依存性を示す 1 Hz 付近の円弧成分が認められた．

NCM の充放電曲線においても，既報[3]と一致する 3.75 V vs. Li/Li$^+$に電位平坦部が認められたことから，本系でも参照極が正常に作動していることが確認できた．**Fig. 2** に各 SOC における NCM のナイキストプロットを示す．1 kHz 付近に充電深度依存性を示す歪んだ円弧成分が認められた．当日は抵抗成分の解析結果や劣化前後の抵抗成分の比較についても報告する．

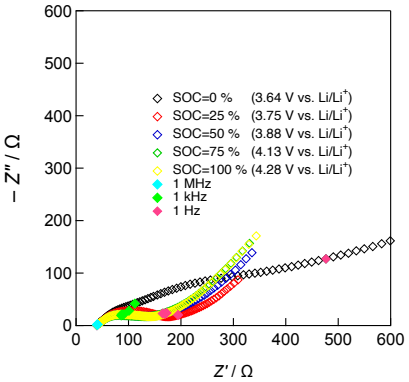


Fig. 2 Nyquist plots of NCM composite electrode.

[1] A. Ikezawa et al., *Electrochem. Commun.*, **116**, 106743 (2020).
[2] T. Zheng et al., *Phys. Rev. B.*, **51**, 734 (1995).
[3] D. Aurbach et al., *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1014 (2015).

謝辞：本研究の一部は NEDO SOLiD-EV の支援により行われた．
関係各位に感謝を示す．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H13

硫化物系全固体電池の拘束下における充放電時の厚み変位

○牟田隆寿，幸琢寛，大谷和史，古田照実，安田博文，蕪木智裕，石黒恭生（LIBTEC）

Thickness displacement of sulfide-based all-solid-state battery during charging and discharging under restraining condition

Takahisa Muta, Takuhiro Miyuki, Kazufumi Otani, Terumi Furuta, Hirohumi Yasuda, Tomohiro Kaburagi, Yasuo Ishiguro
(Consortium for Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Center)

１．目的

NEDO 委託「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期) (SOLiD-EV)」では，EV 用全固体電池の実用化に向けた技術的課題についてそのメカニズム解明と解決に取り組んでいる．現状における硫化物系全固体電池は作動中の拘束荷重条件に応じてレート特性が変化する挙動があり，EV 用電源のパック・モジュール設計時にはこの現象を考慮する必要がある．そのため，電池作動時の応力や膨張収縮量などの機械的パラメータの把握が重要となる．我々は既に膨張収縮挙動を検討するための電極厚み変化測定システムを開発してきたが [1,2]，今回新たに拘束下における全固体電池の応力・厚み変化をオペランドで同時測定できる手法を構築したので，得られた測定結果とその妥当性について報告する．

２．実験

実験には，$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（住友金属鉱山製）と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），VGCF®，バインダーからなる正極層，球形化天然黒鉛（三菱ケミカル製）と SE，バインダーを用いた負極層，および SE とバインダーを用いた SE 層の各塗工シートから構成される単層ラミネート電池（2 cm 角，約 8 mAh）を用いた．電池の拘束手段として電動油圧ユニットによる定圧拘束と平板およびボルトによる定寸拘束の 2 つの方式を用いた．充放電時の応力・厚み同時計測には，ロードセル（50 kN）とマイクロメータ（分解能 0.01 μm）を用いた．充放電条件は電圧範囲 4.2-3.0 V，電流 CCCV0.1C_0.01C カット，環境温度 25℃である．

３．結果および考察

定圧（20 MPa）での充放電下におけるオペランド厚み変化測定の結果を図 1 に示す．拘束下における全固体電池の充放電に伴う膨張収縮挙動が観測され，その荷重変動は±0.1 kN 程度の範囲内であったので電池は定圧保持されていると判断できた．膨張収縮曲線からは負極黒鉛の相転移に対応する挙動が認められる．膨張収縮に伴う電極厚み（正極+負極）の変化率は 2%程度であり，これが可逆的に繰り返された．膨張収縮は拘束荷重や電極内の空隙率などによっても変化しており，講演当日はこれらの影響や液系 LIB との比較についても報告する．

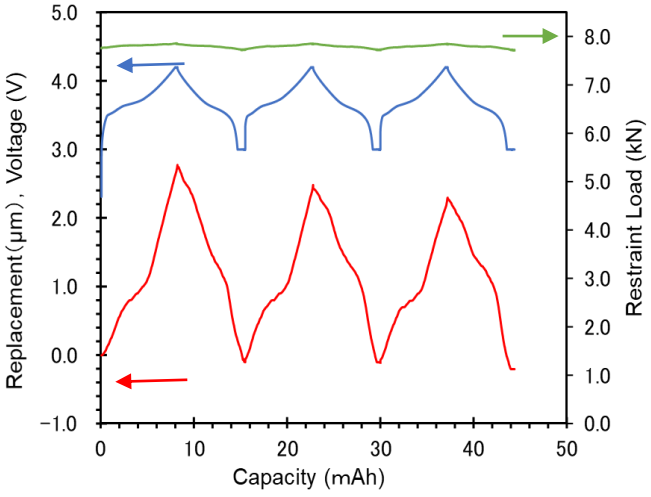


Fig. 1 Operando monitoring of electrode thickness and restraint load during charging and discharging under constant pressure.

参考文献

(1) 幸琢寛，奥山妥絵，小島敏勝，境哲男，*Electrochemistry*, **80**, 405 (2012).
(2) 幸琢寛，麻生圭吾，宮脇悟，黒角翔大，松村安行，江田信夫，長井龍，太田璋，第 56 回電池討論会，3M21 (2015).

謝辞

本研究は NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期) (SOLiD-EV)」の委託を受けて実施された．ここに関係各位へ深甚な謝意を表する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション17（一般講演/学生講演）

座長:白仁田 沙代子(長岡技術科学大学)

2021年3月24日(水) 14:00 ～ 14:45 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3H14(一般講演)] 定期的な放電を含むフロート充電時に進行するリチウムイオン電池の劣化解析

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

14:00 ～ 14:15

[3H15(学生講演)] 蓄電池内部電流密度分布可視化技術を用いた電流局所集中原因特定に関する研究

○松田 聖樹[1]、鈴木 章吾[1]、木村 建次郎[1]、小林 弘典[2]、倉谷 健太郎[2]、奥村 豊旗[2]、美馬 勇輝[3]、木村 憲明[3]（1. 神戸大学、2. 産業技術総合研究所、3. Integral Geometry Science）

14:15 ～ 14:30

[3H16(一般講演)] 充電時の一時的な温度上昇挙動についての要因分析

○川瀬 誠[1]、森 綾香[1]、渡辺 健[1]、内藤 均[1]（1. (国研)宇宙航空研究開発機構）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

3H14

定期的な放電を含むフロート充電時に進行するリチウムイオン電池の劣化解析

○尾宮哲也 [1], 池澤篤憲 [1], 斉藤景一 [2], 高橋慶多 [2], 米村雅雄 [3], 齊藤高志 [3], 神山崇 [3], 荒井創 [1]
（東工大 [1], NTT ファシリティーズ [2], KEK [3]）

Degradation analysis of Lithium-ion cells under combination of float charge and discharge condition

Tetsuya Omiya[1], Atsunori Ikezawa[1], Keiichi Saito[2], Keita Takahashi[2], Masao Yonemura[3], Takashi Saito[3], Takashi Kamiyama[3], Hajime Arai[1]
(Tokyo Tech[1], NTT Facilities[2], KEK[3])

1．目的

近年、リチウムイオン電池（LIB）はバックアップ用電源に代表される大型用途での利用が検討されている。フロート充電状態におかれるバックアップ電源を定期的な放電を組み合わせて作動させることで、夜間電力の活用等が可能となるほか、連続的なフロート充電状態を避けることが可能となり電池寿命の改善が期待できる。しかし、フロート充電と放電の組み合わせが電池寿命へ与える影響は明らかになっていない。本研究では、充放電カーブ解析に加え、充放電過程での正負極の構造変化を非解体で解析可能な Operando 中性子回折測定[1]を用いて、フロート充電と定期的な放電を組み合わせた作動条件がリチウムイオン電池の劣化に与える影響とその要因を検討した。

2．実験

市販の 18650 型 LIB を用い、フロート充電を保持する試験条件、フロート充電に毎日 1 回の満放電を組み合わせた試験条件、フロート充電に毎日 1 回の 30 %放電を組み合わせた試験条件を、25 °C に設定した恒温槽で 397 日間適用した。Operando 中性子回折測定は J-PARC MLF に設置された特殊環境中性子回折計（SPICA BL09）にて実施し、中性子回折プロファイルを得た。回折プロファイルの Rietveld 解析を行い、両極活物質の格子定数、 質量比を精密化した。精密化した格子定数により、有効活物質損失に伴う容量損失と電極運用窓のシフトに伴う容量損失を評価した。

3．結果および考察

劣化試験前後の放電曲線を Fig. 1 に示す。フロート充電と毎日 1 回の満放電を行ったセルでは、他の条件と比較して約 5 倍の容量損失が認められたため、詳細な劣化解析を行った。放電曲線から d*V*/d*Q* 曲線を求めたところ、正極に由来するピーク強度の顕著な減少が認められ、正極内部抵抗の増大が示唆された。Fig. 2 に 1/10 C 放電時の正極 003 反射の回折プロファイルを示す。劣化後では満充電時に *d* 値が下がりきっておらず、正極の充電が十分に進行していないことが示唆された。また、負極の回折プロファイルでも充電が十分に進行していないことが示唆されたことから、劣化後のセルでは充電不良が生じていることが明らかになった。Rietveld 解析により得られた正極の格子定数変化から、充電不良がセルの容量損失の約 90 %に及ぶことが明らかとなった。以上より、フロート充電と毎日 1 回の満放電を行ったセルの容量損失は、主に正極内部抵抗増大によるセルの充電不良に起因することが明らかとなった。

[1] S.Taminato *et al.*, *Scientific Reports* **6**, 28843 1-12（2016）

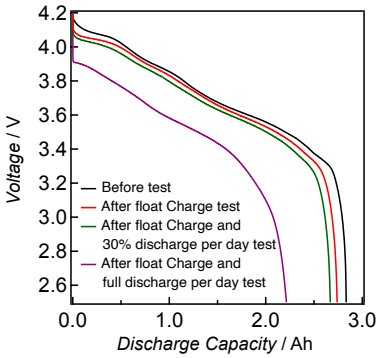


Fig. 1 Discharge curves of pristine cell and aged cells at 1/10 C.

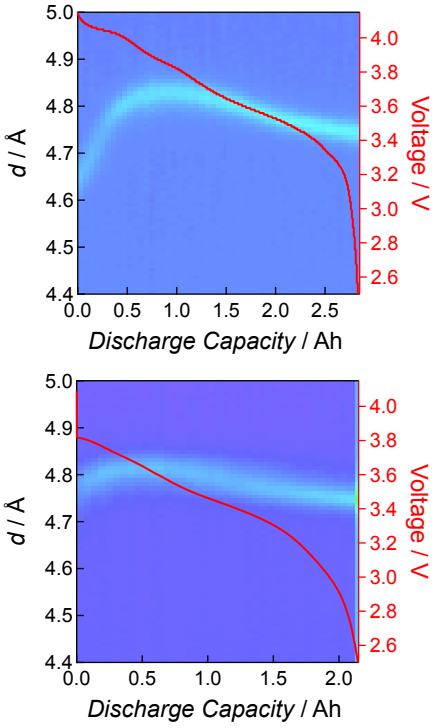


Fig. 2 Neutron diffraction patterns of 003 diffraction of positive electrode before and after degradation tests:
(a) Before degradation test,
(b) After 397 days of degradation test.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H15

蓄電池内部電流密度分布可視化技術を用いた電流局所集中原因特定に関する研究

○松田聖樹[1]，鈴木章吾[1]，木村建次郎[1]，小林弘典[2]，倉谷健太郎[2]，奥村豊旗[2]，美馬勇輝[3]，木村憲明[3]
（神戸大[1]，産業技術総合研究所[2], Integral Geometry Science[3]）

Research on identifying the cause of local current concentration by visualization of the current density distribution inside battery.
Seiju Matsuda,[1] Shogo Suzuki,[1] Kenjiro Kimura,[1] Hironori Kobayashi,[2] Kentaro Kuratani,[2] Toyoki Okumura,[2] Yuki Mima,[3] and Noriaki Kimura[3] (Kobe Univ.,[1] AIST.,[2] Integral Geometry Science[3])

１．目的

高エネルギー密度を有するリチウムイオン蓄電池の開発が世界中で進められる中で、その品質保証への要求は高まりつつある。蓄電池充放電時、電極上を流れる電流の空間的不均一性は、樹枝状結晶の析出を助長する。我々の研究グループでは、ピコテスラスケールの高感度な磁気センシング技術を用いて得た蓄電池外部における磁場分布から、蓄電池内部を流れる電流密度分布を可視化するシステムの開発に取り組んできた[1]。本研究では単層ラミネート型のリチウムイオン蓄電池を用い、低温環境下において充放電を繰り返した前後の蓄電池内部電流密度分布と自己放電量の変化を捉えた結果について報告する。

２．実験

正極活物質に三元系 94 %、導電助剤 3 %、PVdF3 %、負極活物質に黒鉛 98.5 %、導電助剤 0.5 %、さらに CMC と SBR を 1 %ずつ用いた、セル容量 450 mAh の単層ラミネート型リチウムイオン蓄電池(図 1(a))を 5 ℃の恒温槽に投入し、充電時 5 C、放電時 1 C の条件で 7 サイクル充放電した。この時、サイクル前後において、自己放電量とともに蓄電池内部電流密度分布を計測した。本研究における電流密度可視化システムは、蓄電池内部に流れる電流に起因して発生する磁場を、磁気検出限界 2 pT/$\sqrt{\text{Hz}}$ (at 100Hz)の高感度磁気センサを蓄電池外部にて走査することで 2 次元分布として計測し、磁場に関する逆解析理論を適応することで電流密度分布を非破壊にて可視化する。本研究では OCV 3.3 V のラミネートセルに対して 120 mA、1 Hz の交流電流を印加した時の磁場分布を 260×120 mm、測定時間 16 sec/point にて測定した。

３．結果および考察

図 1(b)は各サイクルにおける放電容量の推移である。初期容量に対して 7 サイクル終了時の放電容量は 39.2 %低下した。自己放電量は初期状態が 1 mV/day 以下に対し、サイクル後は 3 mV/day と増加した。図(c)はサイクル前後で計測した磁場分布を差処理することで、充放電サイクルに伴う電流密度分布の変化を可視化した結果である。赤く示した箇所が電流密度の変化が顕著である領域であり、充放電に伴って電流密度分布が不均一になっていることが見て取れる。

(1) 松田聖樹，田口龍一，鈴木章吾，美馬勇輝，木村憲明，木村建次郎．pT スケール高感度磁気センサ 2 次元アレイの開発と蓄電池内部電流密度分布の非破壊リアルタイム計測．電気化学会第 86 回大会, 2019,2P08.

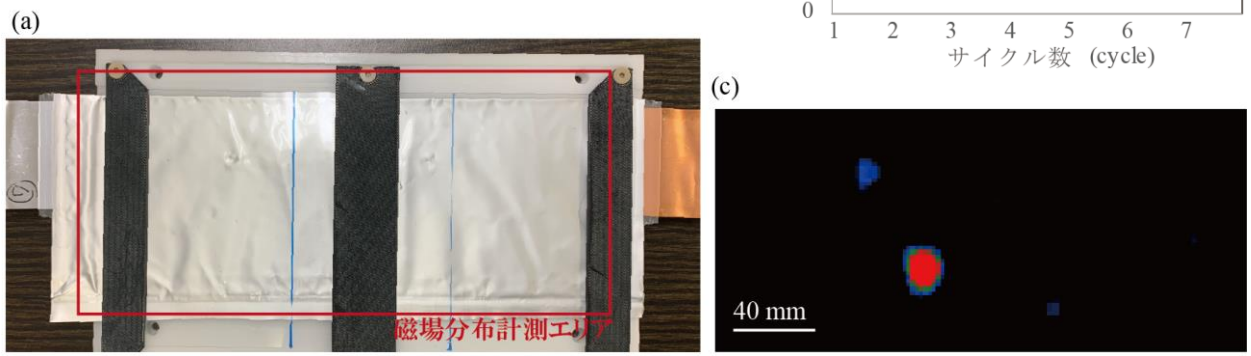


図 1(a)測定セル, (b)放電容量の推移, (c)磁場分布計測をもとに得られた蓄電池内部電流密度分布像.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H16

充電時の一時的な温度上昇挙動についての要因分析

○川瀬　誠，森　綾香，渡辺　健，内藤　均（宇宙航空研究開発機構）

Analysis of temporary temperature rise behavior during charging

Makoto Kawase, Ayaka Mori, Ken Watanabe, Hitoshi Naito (JAXA)

１．目的

我々はこれまで宇宙機向けの電池開発を行ってきており、現時点では宇宙用リチウムイオン電池として第四世代となる重量エネルギー密度 180Wh/kg の電池開発を完了している状況である。加えて、近年では月惑星探査等の宇宙利用活動の拡大に伴い、電池への性能要求が益々高まっていることを踏まえ、さらなる高エネルギー密度化を目指した研究開発を行っている。今回、試作セルにおいて宇宙機運用を模擬した充放電サイクル試験を行っていた所、一定サイクル経過後の容量確認時の充電中に、温度が一時的に上昇する現象が確認された。当該挙動について要因分析を行った結果を報告する。

２．実験

実験に用いた試作セルは約 1Ah でありエネルギー密度の向上の為、正極には NCM 三元系を採用した（従来の宇宙用リチウムイオン電池はコバルト系を採用）。また、負極黒鉛にはエネルギー密度向上の目的で SiO を 5%導入した負極と SiO を含まない負極の 2 サンプル(サンプル D4-11/SiO 有および D3-8/SiO 無)を準備した。充放電条件としては、通常の低軌道衛星と同様に周囲温度 15℃で 25%DOD までの充放電を繰り返す運用模擬試験（CC/CV 充電@0.3C で 60 分／放電@0.5C で 30 分）とし、50, 100, 300, 500, 1000 サイクルと以降 1000 サイクル毎に容量確認（周囲温度 25℃にて 0.3C 充放電と 0.05C 充放電の 2 サイクル）を実施した。

３．結果および考察

図 1, 2 に 2 サンプル（D3-8 および D4-11）の容量確認時の 0.3C 充電時の電圧・電流・温度の推移を示す。8000cyc の容量確認時において CC 充電後半から温度が上昇し、CV 充電初期にピークを迎えて充電終了時にはほぼ元の温度まで下がるという挙動が認められた。その挙動は 9000 および 10000 サイクルでも同様に認められ、温度上昇も顕著（D3-8 では 4℃程度上昇）になる傾向であった為、10000 サイクルにて運用模擬試験は終了した。尚、温度上昇後の 0.3C 放電時については放電電圧に異常な兆候は認められず、またその後の 0.05C での充放電時には温度上昇現象も認められていない。

本現象についてその後、取得した各種データの分析と分解による追跡調査を行っている。まず容量維持率としては両サンプル共に初期比で 8 割強であり顕著な低下は認められない。ただし 10000 サイクルにおいては 0.3C と 0.05C の容量維持率差が拡大（0.3C 容量維持率の方が低下大）している。次に、サイクル試験中の放電終止電圧について 7000cyc 以降に低下傾向が顕著になっており、容量確認時に併せて計測している内部インピーダンスも 7000cyc から 10000 サイクルにかけて 20%程度上昇している。これらのデータより、なんらか内部の抵抗成分が 7000cyc 以降に上昇している可能性が示唆された。その後、分解調査に入っているが、負極上に析出物が確認されており講演においては析出物の分析結果についても報告予定である。

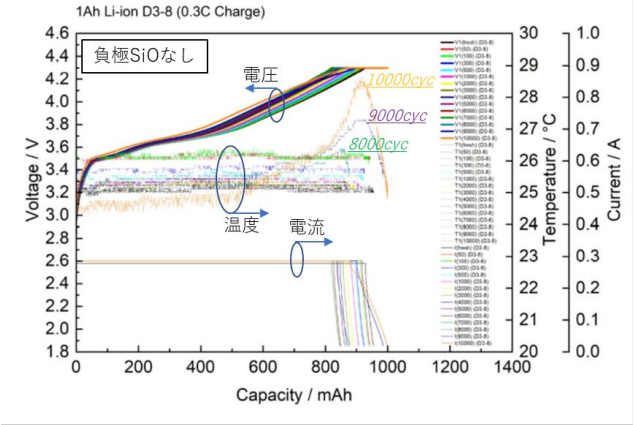


図 1　D3-8 容量確認時の充電推移

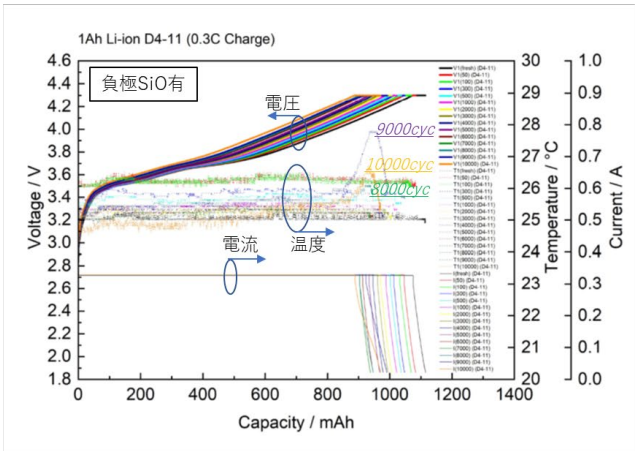


図 2　D4-11 容量確認時の充電推移

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション18（学生講演）

座長:鹿野 昌弘(産業技術総合研究所)

2021年3月24日(水) 15:15 ～ 16:00 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3H17(学生講演)] Co系正極材料を有する3極式ラミネート型リチウムイオン二次電池の微分容量曲線解析

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

15:15 ～ 15:30

[3H18(学生講演)] 1゜C劣化させたリチウムイオン二次電池の異なる昇温速度下の熱暴走試験

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

15:30 ～ 15:45

[3H19(学生講演)] 高温環境下におけるリチウムイオン二次電池の充放電および保管劣化と熱暴走

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

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

3H17

Co 系正極材料を有する 3 極式ラミネート型リチウムイオン二次電池の微分容量曲線解析

○堤瑳智代 [1]，飯田峻司 [1]，白仁田沙代子 [1]，曽根理嗣 [2]，細野英司 [1, 3]，朝倉大輔 [1, 3]，梅田実 [1]
（長岡技術科学大学 [1]，宇宙航空研究開発機構 [2]，産業技術総合研究所 [3]）

Differential capacity analysis of laminated lithium-ion batteries using Co-based cathode materials having reference electrode

Sachiyo Tsutsumi[1], Shunji Iida[1], Sayoko Shironita[1], Yoshitsugu Sone[2], Eiji Hosono[1, 3], Daisuke Asakura[1, 3], Minoru Umeda[1]
(Nagaoka University of Technology[1], Japan Aerospace Exploration Agency[2], National Institute of Advanced Industrial Science and Technology[3])

1．目的　リチウムイオン二次電池の電極反応を捉える手法の 1 つに微分容量曲線解析がある．先行研究により，正極材料または負極材料のサイクリックボルタモグラムのピーク帰属がそれぞれ報告されている[1,2]が，電池としての微分容量曲線のピークの正確な帰属は報告されていない．そこで，本研究では参照極入りラミネート型セルを用い，電池電圧と参照極に対する正極および負極の電位を同時に測定することで，正極に $LiCoO_2$ を用いたリチウムイオン二次電池の微分容量曲線のピーク帰属を行った．また，帰属結果に基づき，リチウムイオン二次電池の低温環境におけるリチウムイオンの脱挿入反応の検討を行った．

2．実験　本実験に用いた電池は正極に $LiCoO_2$，負極に球晶黒鉛，参照極にリチウム箔を使用した．この電池を充電は CC 方式で電流値 2.70 mA，上限電圧 4.2 V，放電は CC 方式で電流値 2.70 mA，下限電圧 2.7 V の条件で 2 サイクルの充放電を 25℃で行った．その後，上述の条件で電流値のみ 1.35 mA に変更し，1 サイクル充放電を行いコンディショニングとした．コンディショニング終了時の放電容量から充電および放電レートを 0.05 C に調整し，充電は CC 方式で上限電圧 4.2 V，放電は CC 方式で下限電圧 2.7 V の条件で，電池電圧と参照極に対する正極および負極の電位を同時に測定した．また，低温環境下における電池の評価のため，恒温槽を用いて 15℃，5℃，1℃で同様の充放電条件で電池電圧と参照極に対する正極および負極の電位を同時に測定した．

3．結果および考察　25℃で測定した充電および放電時間に対する微分容量曲線を Fig. 1 (a) (b) に赤線で示す. Fig. 1 (a) より充電時に 4 個 (1~4)，放電時に 3 個 (5~7) のピークが観測される．正極-参照極間および負極-参照極間の d*Q*/d*E* を拡大し (Fig. 1 (b))，ピークの大小関係を比較することで，正極と負極のどちらの反応が律速であるかを調べ，d*Q*/d*V* と重ねることでピークの帰属を行った．この図より，充電時のピーク 1 は負極の a，ピーク 3 と 4 は正極の B と C に一致している．一方，ピーク 2 は前半部分は負極の c，後半部分は正極の A と一致している．また，放電時のピーク 5 と 6 は正極の C’と B’に一致し，ピーク 7 は前半部分は正極の A’，後半部分は負極の c’と一致している．なお先行研究より，正極の A は Hexagonal-Iから Hexagonal-II, B は Hexagonal-IIから Monoclinic，C は Monoclinic から Hexagonal-II，負極の a は dilute stage-1 から stage-4, b は stage-4 から stage-3, c は stage-3 から stage-2, d は stage-2 から stage-1 への結晶構造変化と報告されている[1-3]．上述の通り，各ピークの帰属を行うことができた．次に，15℃，5℃，1℃の低温で微分容量曲線を測定した結果，温度が下がるにつれて全てのピークは過電圧が高くなる方向にシフトし，ピーク 7 以外はピーク強度が減少したことから，温度を下げると正極と負極の両方でリチウムイオンの脱挿入反応が影響を受けることが分かった．

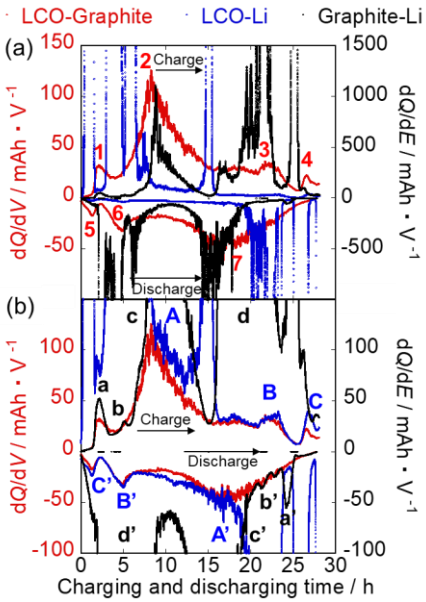


Fig. 1 (a) d*Q*/d*V* vs. time curves of LCO-Graphite (red) and d*Q*/d*E* vs. time curves of LCO-Li (blue) and Graphite-Li (black) measured at 25°C. (b) Enlarged view of the d*Q*/d*E* vs. time curves of LCO-Li and Graphite-Li.

【謝辞】本研究は，経済産業省「革新的なエネルギー技術国際共同研究開発事業」の支援を受けて実施しました．関係各位に深く感謝します．

(1) K. Dokko, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A422-A426.
(2) M. Umeda, et al., *Electrochim. Acta*, **47** (2001) 885-890.
(3) J. N. Reimers, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **139**, (1992) 2091-2097.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H18

1 °C 劣化させたリチウムイオン二次電池の異なる昇温速度下の熱暴走試験

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

Thermal runaway tests of Li-ion secondary cell after degradation at 1 °C under different heating-rate

Shuo Li,[1] Sayoko Shironita,[1] Eiji Hosono,[1,2] Daisuke Asakura,[1,2] Yoshitsugu Sone,[3] and Minoru Umeda[1] (Nagaoka Univ. Technol.,[1] AIST,[2] JAXA[3])

1．目的　低温充放電劣化したリチウムイオン二次電池の安全性を調査するためには，電池の熱特性は重要である．これまで，我々は走査型断熱式熱量計 (ARC) を用い，Heat-wait-search (HWS) モードで低温充放電劣化電池の発熱特性を評価してきた[1]．しかし，電池は組電池などに使用されている際，組電池内の 1 つまたは 2 つの電池が発熱することにより，隣接する電池の温度が上昇し，熱暴走 (TR) に至ることがある．この場合，隣接する電池の発熱や熱暴走を引き起こすのは発熱電池の連続昇温に起因すると考えられる．そして，このような加熱モードは一定速度昇温によって模擬することができる．本研究では，低温充放電劣化後の電池に対し，異なる昇温速度で一定速度昇温試験により電池の熱特性を調査した．また，微分容量曲線の解析から電池の熱安定性が低下するメカニズムを検討した．

2．実験　使用したリチウムイオン二次電池は 18650 型の市販電池である．正極材料は $LiNiO_2$，負極材料はグラファイトである．電池を室温でコンディショニングした後，1 °C で，4.2 V まで 0.7 C の CC 充電，2.5 V まで 1.0 C の CC 放電を 45cycle 行った．これらの劣化電池 (SOC0%) を ARC 内に設置し，それぞれ 0.2 °C/min，1 °C/min，10 °C/min，30 °C/min で 130 °C まで昇温試験を行った[1]．130 °C に達した後，ヒーターを Off にして，非断熱条件下で電池の発熱を追跡した．微分容量曲線は 0.05 C で測定した．まず，新品電池を用い 25 °C で 1 cycle 測定し，1 °C で充放電 1 サイクル目と 45 サイクル目に測定した．

3．結果および考察　130 °C まで 0.2 °C/min，1 °C/min，10 °C/min で昇温した場合，低温充放電後の電池の熱暴走は確認されなかった．つまり，昇温速度 10 °C/min 以下で 130 °C に達しても劣化電池は安全であることが分かる．また，昇温速度 30 °C/min の場合の電池表面温度を時間に対してプロットしたものを Fig. 1 に示す．この図より，低温充放電後の電池は，昇温速度 30 °C/min では熱暴走に至っている．しかし，同じ昇温速度下で新品電池を用いた場合は熱暴走に至っていない．低温充放電後の電池の熱安定性が低下したことがわかる．Fig. 2 に示す微分容量曲線の結果より，25 °C および 1 °C の 1 サイクル目の充電中 3.3-3.55 V 範囲内にあるピークが，45 サイクル劣化後は消失している．また，放電中 3.39 V と 3.31 V にあるピークも消えている．1°C で充放電した電池は放電に必要な活性 Li が消耗されたと考えられる[2]．これは，低温充放電後の電池の熱安定性が低下する要因として考えられる．

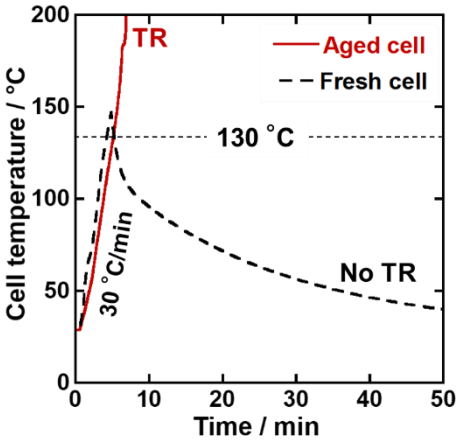


Fig. 1 Constant-rate heating procedure results of fresh and aged cells at 30 °C/min.

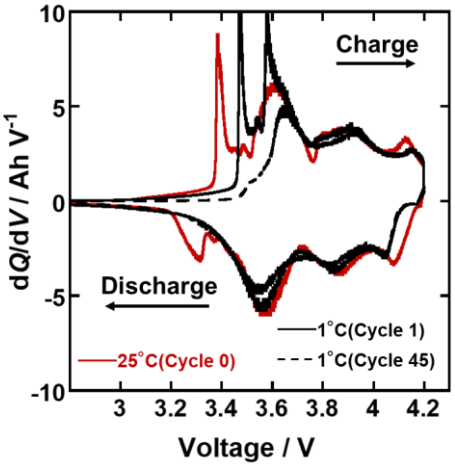


Fig. 2 Differential capacity curves of Li-ion cells measured at 25 °C (Cycle 0) and 1 °C (Cycle 1 and 45).

【謝辞】本研究の一部は，経済産業省「革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業」の支援を受けて実施されました．関係各位に深く感謝申し上げます．

1)　李碩ら，2019 年電気化学会第 86 回大会，2P03，2019.
2)　H.M. Barkholtz, et al., Journal of the Electrochemical Society, **164** (2017) A2697-A2706.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H19

高温環境下におけるリチウムイオン二次電池の充放電および保管劣化と熱暴走

○上村直也，藤田耕輔，杜雅婷，白仁田沙代子，梅田実（長岡技術科学大学）

High temperature storage and charge/discharge degradations and thermal runaway test of lithium-ion cell
Naoya Kamimura, Kosuke Fujita, Yating Du, Sayoko Shironita, Minoru Umeda
(Nagaoka University of Technology)

１．目的　当研究グループでは，微分容量(d*Q*/d*V*-*V*)曲線を用いて $LiNiO_2$ 正極のリチウムイオン二次電池の性能劣化メカニズムの検討を行ってきている．これまで，この電池を高温保管することで電池容量が低下することを見出している [1]．しかし，実用を考えた場合，高温環境下での充放電を行った際の劣化メカニズムの検討が必要である．そのため，本報告では実用条件下での劣化メカニズムの解明を目的として，高温環境下で充放電した際の材料劣化挙動について検討し高温保管電池と比較する．併せて，高温環境下で充放電を行った電池に対して走査型断熱式熱量計(ARC)を用いた熱暴走試験を実施し，劣化した電池の熱特性を評価する．

２．実験　本実験では正極活物質の主成分に $LiNiO_2$，負極材料にグラファイトを用いた市販品 18650 型リチウムイオン二次電池を使用した．電池容量を安定化させるためのコンディショニングを行い，25℃にて微分容量解析のための充放電を行った．充電は CC 方式，充電電流 155 mA，上限電圧 4.2 V とし，放電は CC 方式，放電電流 155 mA，下限電圧 2.5 V とした．次に，試験条件に設定した恒温槽内に電池を設置し，各試験条件(70℃，80℃，90℃)で充放電または 2 日間の保管を開始した．70℃，80℃，90℃でのそれぞれの充電は CC/CV 方式で充電電流 620 mA，上限電圧 4.2 V とし，放電は CC 方式で放電電流 620 mA，下限電圧 2.5 V とした．その後，計 10 サイクルの充放電または 2 日間の保管が終了した時点で，電池を 25℃まで冷却し,コンディショニング後の条件と同様の微分容量解析のための充放電を実施した．最後に，高温環境下での 10 サイクルの充放電を行った電池に対して ARC を用いた熱暴走試験を行った．

３．結果および考察　高温環境下での 10 サイクルの充放電および 2 日間の保管を行った電池の微分容量曲線の比較を各々Fig. 1(a),(b)に示す．先行研究より,それぞれのピークを正極由来の A, B, C, D, E, F, G ピーク，負極由来の a, b, c, d, e ピークに帰属した [2]．

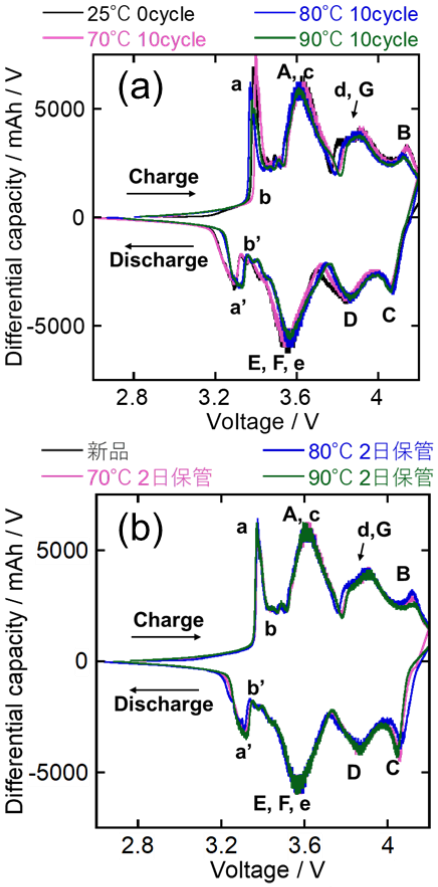


Fig. 1 d*Q*/d*V*-*V* curves of (a)after charge/discharge of 10 cycle, (b) after stored for 2 days, in both cases at 70℃,80℃,90℃ (All curves were measured at 25℃).

Fig. 1(a)より，高温で充放電を行った電池は，負極 a ピーク，負極 d および正極 G の複合ピーク，正極 D ピーク，負極 a'ピークに高さやピーク電圧の変化がみられる．a ピークは，負極の dilute stage-1→stage-4 へのステージ構造変化に由来する．また，d および G の複合ピークは，負極の stage-2→stage-1 へのステージ構造変化，正極の何れかの結晶構造変化に由来する．D ピークは，正極の六方晶と単斜晶の共存下でのリチウムイオンの挿入に由来する．a'ピークは，負極の stage-4→dilute stage-1 へのステージ構造変化に由来する．

Fig. 1(b)より，高温保管を行った電池は，負極 d および正極 G の複合ピーク，正極 B ピーク，正極 C ピークに高さやピーク電圧の変化がみられる．d および G の複合ピークは，負極の stage-2→stage-1 へのステージ構造変化，正極の何れかの結晶構造変化に由来する．B ピークは六方晶と単斜晶が共存下でリチウムイオンの脱離に由来する．C ピークは二つの六方晶の共存下でリチウムイオンの挿入に由来する．

以上より，高温充放電を行った電池は主に負極が劣化し，高温保管を行った電池は主に正極が劣化したことが推察される．また，新品と高温環境下で充放電を行った電池の熱暴走試験を実施した結果，新品に比べて充放電後の電池は自己発熱開始温度が約 20℃上昇していたが，熱暴走開始温度は同程度であった．

(1) 藤田ら，電気化学会第 87 回大会(2020).
(2) 李碩ら，2018 年電気化学秋季大会(2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション19（一般講演/学生講演）

座長:森 大輔(三重大学)

2021年3月24日(水) 16:00 ～ 17:00 S8-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3H20(学生講演)] 新規フッ化物イオン伝導体 La-Sr-F-Sの合成と電気化学特性評価

○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）

16:00 ～ 16:15

[3H21(一般講演)] フルオロハイドロジェネートイオン液体電解質中における銀正極の充放電挙動

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

16:15 ～ 16:30

[3H22(一般講演)] 種々の電解液におけるセリウム系負極の電気化学的挙動

○八木橋 嶺[1]、横山 悠子[2]、近藤 靖幸[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,3]、安部 武志[1,3] （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、3. 京都大学大学院地球環境学堂）

16:30 ～ 16:45

[3H23(一般講演)] 固体電解質／液体電解質界面のフッ化物イオン移動挙動

南部 裕輝[1]、片倉 誠士[1]、嶺重 温[2]、○福塚 友和[1]、安部 武志[3] （1. 名古屋大学、2. 兵庫県立大学、3. 京都大学）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

3H20

新規フッ化物イオン伝導体 La-Sr-F-S の合成と電気化学特性評価

○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 Electrochemical Evaluation of La-Sr-F-S Novel 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

革新型蓄電池の候補としてフッ化物イオンをキャリアとする全固体二次電池が挙げられる。この電池ではカウンターカチオンの多電子移動反応を実現できるため、高エネルギー密度の二次電池になる潜在性を有している。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有した固体電解質が無いことである。既報の高い導電率を有するフッ化物イオン伝導体は、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る[1]。材料合成分野では、複合アニオン化合物が近年注目されており、新奇な化合物が数多く見出されている[2]。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、本研究では、Yb-F-S の Yb サイトを元素置換したフッ化硫化物 La-Sr-F-S を合成し、フッ化物イオン伝導性を実現した。X 線回折による相同定を行うとともに、交流インピーダンス法および CV 法により、導電率および電位窓評価を行った。原料仕込み比の制御が、1 桁以上の導電率向上を可能にすることを確認した。

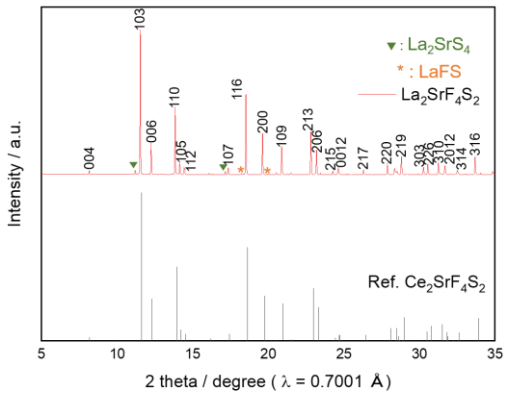


Fig. 1 XRD pattern of the synthesized $La_2SrF_4S_2$.

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。試料の結晶相は粉末 X 線回折(XRD)を用いて同定し、リートベルト解析を行った。また、得られた粉末を焼結し、両面に Au 電極を蒸着させたものを測定試料として、交流インピーダンス法による導電率評価を行った。さらに、$Pb/PbF_2|La\text{-}Sr\text{-}F\text{-}S|Pt$ セルを作製し、電位窓評価を行った。

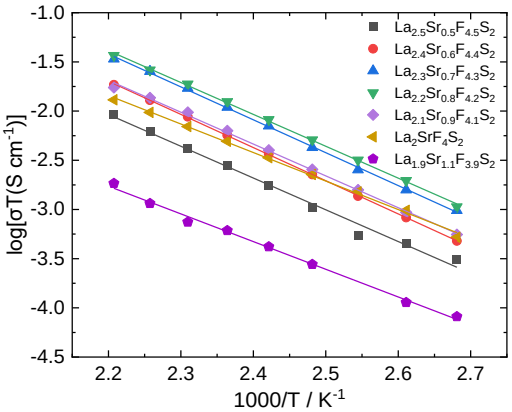


Fig. 2 Arrhenius plots of the synthesized $La_{2+x}Sr_{1-x}F_{4+x}S_2(-0.1 \leqq x \leqq 0.5)$

３．結果および考察

Fig. 1 に合成した粉末の XRD パターンを示す。メインピークは報告されている $Ce_2SrF_4S_2$ の回折パターンと類似しており[4]、正方晶、空間群 I4/*mmm* で指数付けができた。また、Fig. 2 に交流インピーダンス法により求めた導電率のアレニウスプロットを示す。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。さらに、中性子回折と ^{19}F MAS NMR により、イオン伝導機構を解析した。

Reference
(1) K. Motohashi, T. Nakamura, Y. Kimura, Y. Uchimoto, K. Amezawa, *Solid State Ionics.*, **338**, 113-120(2019).
(2) H. Kageyama, K. Hayashi, K. Maeda, J. P. Attfield, Z. Hiroi, J. M. Rondinelli, K. R. Poeppelmeier, *Nature Comm*, **9** 772(2018).
(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) A. Demourgues et al, *J. Alloys. Compd.* **323-324**, 223-230(2001).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H21

フルオロハイドロジェネートイオン液体電解質中における銀正極の充放電挙動

○山本貴之，松本一彦，萩原理加，野平俊之（京都大学）

Charge–discharge behavior of silver positive electrodes in fluorohydrogenate ionic liquid electrolytes

T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira (Kyoto University)

1．目的

フッ化物シャトル電池(FSB; Fluoride shuttle batteries)は、現行のリチウムイオン電池を超えるエネルギー密度の実現が期待される次世代型蓄電池である[1,2]。これまでに様々な電解質や活物質の報告が行われてきたが、それぞれが本来持つ性能が十分に発揮される組み合わせが見出されていないという課題もある。我々はFSB 用電解質として、高いフッ化物イオン伝導性を有するフルオロハイドロジェネートイオン液体(FHIL; Fluorohydrogenate ionic liquid)に注目している[3,4]。これまでに FHIL の一つである$[C_2C_1im][(FH)_{2.3}F]$ (C_2C_1im = 1-ethyl-3-methylimidazolium)電解質中において、CuF_2 正極（理論容量 528 mAh $(g\text{-}CuF_2)^{-1}$）や Cu 正極（理論容量 844 mAh $(g\text{-}Cu)^{-1}$）が動作することを報告したが[5,6]、充放電特性にはさらなる改善の余地があった。

本研究では、Ag 正極（理論容量 248 mAh $(g\text{-}Ag)^{-1}$）に注目した。Ag の理論容量は他の正極材料に比べてやや低いものの、その作動電位は約 0.6 V vs. CuF_2/Cu であるため、高電位作動するモデル正極として興味深い。我々はこれまでに Ag ⇌ Ag_2F ⇌ AgF の可逆的な相変化が起こることを報告した[7]。今回は、$[C_2C_1im][(FH)_{2.3}F]$および$[C_2C_1pyrr][(FH)_{2.3}F]$ (C_2C_1pyrr = *N*-ethyl-*N*-methylpyrrolidinium)の 2 種の FHIL 電解質中における Ag 正極の詳細な充放電特性について検討を行った。

2．実験

電気化学測定は三電極式セルを用い、不活性雰囲気下で行った。電解質には、$[C_2C_1im][(FH)_{2.3}F]$もしくは$[C_2C_1pyrr][(FH)_{2.3}F]$を用いた。作用極には、活物質(Ag)、導電助剤(AB)、結着剤(PTFE)を所定の割合で混合した電極を用いた。参照極および対極には、同様の方法で作製した CuF_2–Cu 混合電極および AgF–Ag 混合電極をそれぞれ用いた。全ての測定は室温(298 K)で行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に、$[C_2C_1im][(FH)_{2.3}F]$イオン液体電解質中における Ag 電極のサイクル試験結果を示す。0.5C レートにおける初回放電容量は、理論値の 91%に相当する 225 mAh $(g\text{-}Ag)^{-1}$ であった。また、Fig. 1a に示すように、1 サイクル目の充電時を除き、50 サイクルにわたってほぼ充放電曲線が重なっており、安定した充放電が行われていることが分かった。Fig. 1b に示すように、50 サイクル後における放電容量は 196 mAh $(g\text{-}Ag)^{-1}$ であり、初回容量に対する容量維持率は 87%であった。このように Ag 正極は優れたサイクル特性を示すことが明らかとなった。当日は、$[C_2C_1pyrr][(FH)_{2.3}F]$イオン液体電解質を用いた結果についても報告する予定である。

謝辞　本研究は、NEDO プロジェクト「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）」（JPNP16001）の支援を受けて行われた。

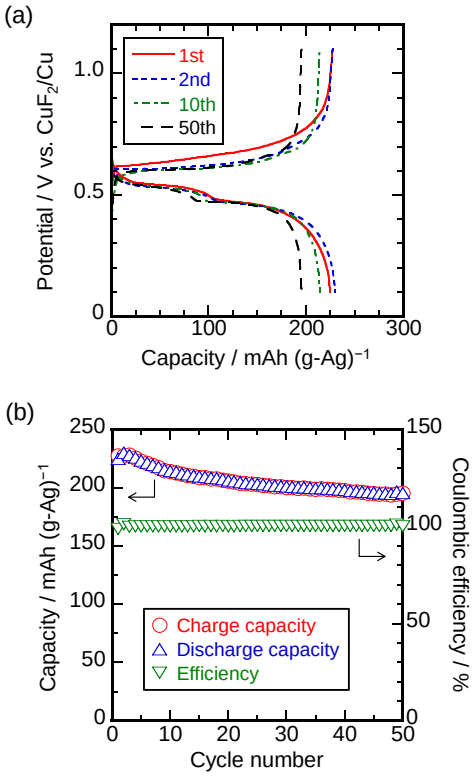


Fig. 1 (a) Charge–discharge curves and (b) cycling properties of a silver electrode in $[C_2C_1im][(FH)_{2.3}F]$ at 298 K. Charge–discharge rate: 0.5C (= 124 mA $(g\text{-}Ag)^{-1}$).

参考文献

[1] M. A. Reddy *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 17059.
[2] F. Gschwind *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, **182** (2016) 76.
[3] R. Hagiwara *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, **99** (1999) 1.
[4] R. Hagiwara *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) D1.
[5] T. Yamamoto *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2** (2019) 6153.
[6] 山本，松本，萩原，野平，電気化学会第 87 回大会 (2020) 1H26.
[7] 山本，松本，萩原，野平，第 61 回電池討論会 (2020) 1G10.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H22

種々の電解液におけるセリウム系負極の電気化学的挙動

○八木橋嶺[1]，横山悠子[2]，近藤靖幸[3]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1,3]，安部武志[1,3]
（京大院工[1]，京大産官学[2]，京大院地球環境学堂[3]）

Electrochemical Properties of Cerium Electrodes in Various Electrolytes
Rei Yagihashi,[1] Yuko Yokoyama,[2] Yasuyuki Kondo,[3] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1,3] and Takeshi Abe[1,3]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] Office of Society Academia Collaboration for Innovation, Kyoto Univ.,[2] Hall of Global Environment Research, Kyoto Univ.[3])

１．目的

近年注目を集めている電気自動車の航続距離をガソリン車並みに延長するため、搭載電池の高エネルギー密度化が希求される。金属のフッ化／脱フッ化反応を利用するフッ化物シャトル電池(FSBs)は、リチウムイオン電池のようなホスト構造を有する電極が不要であり、高い理論エネルギー密度を有する。[1] 高いフッ化物イオン伝導性を持ち、電極電位が低い負極材料としてフッ化セリウムが有望であるが、液体電解質において可逆的なフッ化／脱フッ化反応が進行したという報告例はない。本研究ではセリウム金属を用い、種々の電解液における電気化学的挙動を調べた。

２．実験

Propylene Carbonate (PC)に 0.2 mol kg^{-1} の Tetramethylammonium fluoride (TMAF)を溶解させた電解液と、これに更にアニオンレセプターとして Trimethoxyboroxine (TMOBX)または Triphenylboroxine(TPBX)を同モル量溶解させた電解液をそれぞれ調製した。また、1 mol kg^{-1} の *N,N*-dimethyl-*N,N*-dineopentylammonium fluoride (Np_2F)を PC または *N,N*-dimethyl-formamide (DMF)に溶解させた電解液をそれぞれ調製した。電気化学的測定には三極式セルを用い、作用極にはセリウム金属、対極には重量比 76:4:20 の活性炭、アセチレンブラックおよび Polyvinylidene difluoride からなる合剤電極、参照極にはダブルジャンクション型 Ag/Ag^+電極を用いた。サイクリックボルタンメトリー(CV)を、走査範囲を−3.8 V から 0.8 V、走査速度を 1 mV s^{-1} として行った。また、セリウム金属を充放電したものに対して XRD 測定を用いて調べた。

３．結果および考察

CV の測定結果より、PC に TMAF のみを溶解させた系では 1 サイクル目に−2.8 V から 0.2 V 付近に緩やかな酸化ピークが現れた(Fig. 1(a))。充放電後の XRD 測定から放電後のフッ化は確認できたが、充電後の脱フッ化は明確に確認できなかった。一方、アニオンレセプターを加えた系では電解液の分解に由来すると思われる酸化あるいは還元電流が流れるのみであり(Fig. 1(b))、放電後の XRD においてもフッ化は確認できなかった。また、Np_2F を PC または DMF に溶解させた系は Fig. 1(a)と類似した挙動となった。以上よりアニオンレセプターを加えない系ではフッ化物塩や溶媒に依らずセリウム金属は電気化学的にフッ化した可能性がある一方で、アニオンレセプターを加えた系ではその高いアニオンレセプター能によって Ce のフッ化が進行しない可能性があることが示唆された。CV において Ce の酸化ピークが見られなかった理由としてはアニオンレセプターが F^-イオンを強くトラップし、セリウムのフッ化の反応電位が電位窓よりも貴側にまでシフトしたためと考えられる。

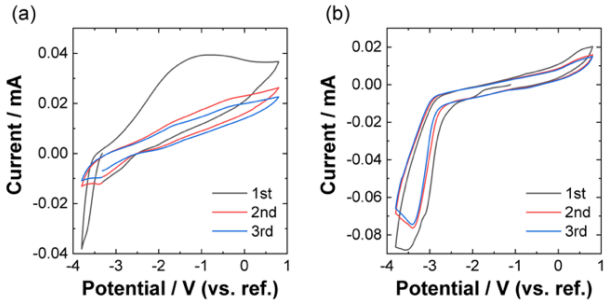


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Ce electrode in (a) 0.2 mol kg^{-1} TMAF / PC and (b) 0.2 mol kg^{-1} TMAF + TPBX / PC at a scan rate of 1.0 mV s^{-1}.

謝辞

本研究の一部は NEDO の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発にて行われた。

(1) M. A. Reddy, and M. Fichtner, *J. Mater. Chem.* **21**, 17009 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H23

固体電解質／液体電解質界面のフッ化物イオン移動挙動

南部裕輝[1]，片倉誠士[1]，嶺重　温[2]，○福塚友和[1]，安部武志[3]（名大[1]，兵庫県大[2]，京大[2]）

Fluoride Ion Transfer at the Interface between Solid Electrolyte and Liquid Electrolyte

Yuki Nambu,[1] Seiji Katakura,[1] Atsushi Mineshige,[2] Tomokazu Fukutsuka,[1] and Takeshi Abe[3]
(Nagoya Univ.,[1] Univ. of Hyogo,[2] and Kyoto Univ.[3])

１．目的

リチウムイオン電池を超える革新型蓄電池としてフッ化物シャトル電池の研究開発が進められている[1]。金属フッ化物やフッ化物イオン伝導性電解質など多くの電池材料が見出され、室温で可逆な動作が可能な液体系フッ化物シャトル電池が報告されている。固体系フッ化物シャトル電池に関しも室温作動は報告されているが容易ではない[2]。その原因として固体電解質のフッ化物イオン伝導度が液体電解質と比べて低いだけでなく、固体電解質層および電極層内で良好な固体－固体接合が得られないことが考えられる。そこで良好な固体－固体接合界面を得る方法として、固体電解質の粒子間にフッ化物イオン伝導性の接合成分を充填した擬固体電解質の適用が有効であると考えた。このような擬固体電解質には固体電解質由来のバルク抵抗、粒界抵抗以外に固体電解質／接合成分界面のフッ化物イオン移動抵抗や接合成分内のイオン移動抵抗が新たに生じる。これまで固体電解質／液体電解質界面のイオン移動挙動がリチウムイオンおよびナトリウムイオンに関して調べられてきたが[3,4]、フッ化物イオンに関する検討はなされていない。そこで本研究では擬固体電解質の基礎的知見として、固体電解質／液体電解質界面のフッ化物イオン移動挙動を調べた。

２．実験

固体電解質として PbSnF 系のフッ化物イオン伝導性固体電解質をペレット化したものを用いた。また液体電解質にはフッ化テトラメチルアンモニウム（TMAF）を炭酸プロピレン（PC）に溶解したものを用いた。これらの電解質を用いて、対極と参照極に白金線を用いた 4 電極式セルを構築した。4 電極式セルに交流インピーダンス測定（周波数範囲：1 MHz～10 mHz、交流電圧振幅：100 mV）を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に示す PbSnF 系固体電解質と TMAF/PC を用いた系でナイキストプロットに明確な円弧成分が認められた。これらの円弧成分はいずれも TMAF 濃度に依存したことから液体電解質中のイオンが関与する抵抗成分であることが示唆された。すなわち、固体電解質に染み込んだ液体電解質由来のイオン伝導抵抗と固体電解質／液体電解質界面のフッ化物イオン移動抵抗に相当すると考えられるが、帰属はできなかった。次に各抵抗の温度依存性を求めた。TMAF 濃度が 0.25 mol dm^{-3} では低周波数領域の円弧の活性化エネルギーが 37 kJ mol^{-1}、高周波数領域の円弧の活性化エネルギーが 61 kJ mol^{-1} となった。いずれも TMAF/PC のイオン伝導の活性化エネルギー（15 kJ mol^{-1}）よりも大きく、擬固体電解質を構築した際に比較的大きな活性化障壁が存在する可能性が示唆された。

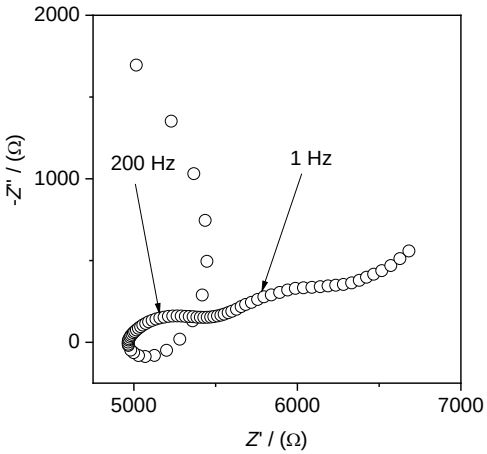


Fig. 1. Nyquist plots of the 4-electrode cell.

(1) M. Reddy and M. Fichtner, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17059 (2011).
(2) H. Nakano et al., *Chem. Mater.*, **33**, 459 (2021).
(3) F. Sagane et al., *J. Power Sources.* **146**, 749 (2004).
(4) T. Abe et al., *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2151 (2005).

謝辞

本研究は、NEDO プロジェクト「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）」（JPNP16001）の支援を得て行われた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1（一般講演）

座長:栄部 比夏里(産業技術総合研究所)
2021年3月22日(月) 09:00 ～ 09:45 S8-2会場 (オンライン)
Zoomはこちら
共催：電池技術委員会

[1I01(一般講演)] 黒鉛の表面構造が SEIの特性に与える影響

○増田 佳穂[1]、稲生 朱音[2,5]、近藤 靖幸[3]、横山 悠子[4]、宮原 雄人[2]、宮崎 晃平[2,3]、安部 武志[2,3] （1. 東海カーボン（株）、2. 京大院工、3. 京大地環堂、4. 京大産官学、5. 兵庫県立大院工）

09:00 ～ 09:15

[1I02(一般講演)] 黒鉛へのリチウムイオン挿入脱離挙動に及ぼす電極構造の影響(2)

○丸山 翔平[1]、丸山 純[1] （1. 大阪産業技術研究所）

09:15 ～ 09:30

[1I03(一般講演)] 第一原理計算を用いた Li挿入グラファイトの熱力学的安定性の解析

○春山 潤[1]、高木 繁治[2]、下田 景士[2]、渡邊 巖[2]、袖山 慶太郎[3]、池庄司 民夫[4]、大谷 実[4] （1. 東京大学、2. 京都大学、3. 物質・材料研究機構、4. 産業技術総合研究所）

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

1I01

黒鉛の表面構造が SEI の特性に与える影響

○増田佳穂 [1]，稲生朱音 [2,3]，近藤靖幸 [2]，横山悠子 [2]，宮原雄人 [2]，宮崎晃平 [2]，安部武志 [2]
(東海カーボン [1]，京大 [2]，兵庫県立大 [3])

Effects of graphite surface structures on Solid Electrolyte Interphase (SEI) properties
Yoshiho Masuda[1], Akane Inoo[2,3], Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[2], Yuto Miyahara[2], Kohei Miyazaki[2] and Takeshi Abe[2] (Tokai Carbon Co., Ltd.[1], Kyoto Univ.[2], Univ. Hyogo[3])

１．目的

リチウムイオン二次電池 (LIB) の黒鉛負極上には，初回充電時に Solid Electrolyte Interphase (SEI)と呼ばれる被膜が形成される．この SEI は，電解液の分解を速度論的に防ぎつつ，電荷キャリアであるリチウムイオンを通過させるという重要な役割を担っており，電池のサイクル特性や入出力特性にも強い影響を及ぼす．SEI の特性は電解液や添加剤の他，黒鉛の表面構造にも影響を受けるとされている [1,2] が，どのような条件であれば理想的な SEI が形成できるのかという点についてはまだ完全には解明されていない．SEI の特性を詳しく知るために，当グループではこれまで，SEI 存在下における溶媒和リチウムイオンの共挿入挙動について調べてきた．モノグライム(G1)などのグライム系溶媒を電解液に使用した際には，エチレンカーボネート(EC)系電解液を用いた場合と異なり，溶媒和リチウムイオンの黒鉛への可逆的な共挿入反応が起こるが，SEI の存在下ではこの共挿入が速度論的に抑えられ，その開始電位が顕著に低下した [3]．つまり，共挿入挙動を観察することで SEI の性能についての知見が得られると考えられる．本研究では，重量当たりのエッジサイト量の異なる黒鉛を活物質として用い，黒鉛の表面構造と形成される SEI の特性との関係について調べた．

２．実験

活物質として，粒子径が 30 もしくは 3 μm の鱗片状天然黒鉛（それぞれ NG-30, NG-3 と表記）を用い，合剤電極を作製した。作用極に黒鉛合剤電極、対極と参照極にリチウム金属を使用して 3 極式セルを構築した。以降の電位は全てリチウム金属基準で示す. まず, 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/EC+ジエチルカーボネート(DEC) (1:1, v/v %)もしくはこれにビニレンカーボネート(VC)を 3 wt%加えた電解液を用い，0 - 3 V, 0.1 mV/s でサイクリックボルタンメトリーを 3 サイクル行い，SEI を形成させた．その後，電解液を 1 mol dm^{-3} $LiCF_3SO_3$/G1 に入れ替え，0 - 3 V, 0.1 mV/s の条件でサイクリックボルタンメトリーを行うことで共挿入挙動を観察した．各サンプルのエッジサイト量は，1 mol dm^{-3} テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート/プロピレンカーボネート中での静電容量を測定することにより見積もった．

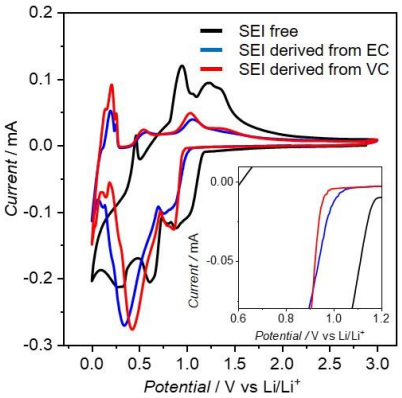


Fig. 1. Cyclic voltammograms of NG-30 electrodes in 1 mol dm^{-3} $LiCF_3SO_3$/G1.

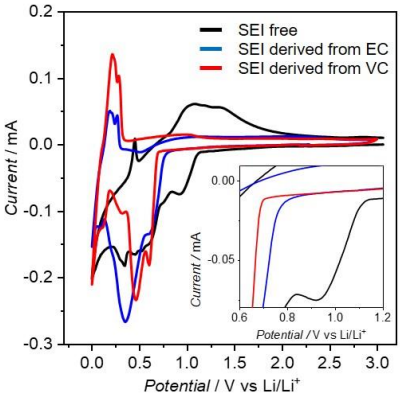


Fig. 2. Cyclic voltammograms of NG-3 electrodes in 1 mol dm^{-3} $LiCF_3SO_3$/G1.

３．結果および考察

Figure 1 および 2 に 1 mol dm^{-3} $LiCF_3SO_3$/G1 の電解液を用いて得られた NG-30 および NG-3 電極のサイクリックボルタモグラムをそれぞれ示す．いずれの場合にも溶媒和リチウムイオン挿入に由来する還元電流が観察され，SEI 存在下においてはその開始電位が低下することも確認された．ただしその電位は黒鉛によって異なり，NG-30 よりも NG-3 上の SEI の方が共挿入を抑制する効果が大きいことがわかった．これらの違いは，黒鉛の表面エッジサイト量の差により，形成される SEI の緻密さなどに差が生じたことによるものだと考えられる．

参考文献

(1) Y. Domi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) A1292.
(2) Y. Domi et al., *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 25484.
(3) S. Maruyama et al., *J. Appl. Electrochem.* (2019) 63.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I02

黒鉛へのリチウムイオン挿入脱離挙動に及ぼす電極構造の影響(2)

○丸山翔平，丸山純（大阪産業技術研究所）

Effect of electrode structure on behavior of lithium-ion intercalation/deintercalation into graphite (2)

Shohei Maruyama and Jun Maruyama (ORIST)

１．目的

リチウムイオン電池の入出力特性や安全性を向上するためには充放電反応が均一に進行する電極設計が重要であり，そのためには充放電時における電極内の反応分布を明らかにする必要がある．我々は，ラマン分光法を用いて黒鉛合剤電極の表面と内側におけるスペクトル変化を比較し，充電深度（SOC）の不均一な変化を報告したが [1]，この要因を明らかにするためには，充放電時における電極活物質の挙動と電極構造との関係をより詳細に調べる必要がある．そこで，本研究では，集電箔に近い電極内側における黒鉛のリチウムイオン挿入脱離挙動を調べ，異なる密度の電極における挙動を比較したので報告する．

２．実験

黒鉛，ポリフッ化ビニリデン（PVDF）およびアセチレンブラックを重量比 88:10:2 で混合し，あらかじめ直径 100 μm 程度の穴を開けた銅箔上に塗布して合剤電極を作製した．電極の厚さは約 50 μm，密度は約 1.2 g cm^{-3} または 1.6 g cm^{-3} とした．合剤電極の内側に位置する黒鉛のスペクトル変化を調べるために，銅箔の開孔部を通して合剤電極を裏側から観察することのできるセルを構築し，作製した電極を組み込んだ．セルの対極にはリチウム箔，電解液には 1 mol dm^{-3} リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）/炭酸エチレン（EC）＋炭酸ジエチル（DEC）[1:1 vol]を用いた．電流密度 37.2 mA g^{-1}（充放電レート 0.1C）で 1 サイクル予備充放電を行ったのち，74.4 mA g^{-1}（0.2C）で定電流充放電を行いながら，波長 532nm の励起光を用いて 1 分毎にラマンスペクトルを取得した．

３．結果および考察

Fig. 1 に厚さ 50 μm，密度 1.2 g cm^{-3} の黒鉛合剤電極のその場ラマンスペクトルを示す．充放電の進行にともなってスペクトルが変化し，可逆的なリチウムイオンの黒鉛への挿入脱離が認められた．充電（リチウムイオン挿入）時と放電（脱離）時で同じ SOC におけるスペクトルを比較すると，おおむね似た形状となったが，SOC 10~15%では，充電時と比べて放電時には黒鉛層間のリチウム量が多い傾向が認められた．Fig. 2 には厚さ 50 μm, 密度 1.6 g cm^{-3} の電極のスペクトルを示す. 充電時には SOC 30%においても高ステージ構造を示すピークスプリットが認められ, 密度 1.2 g cm^{-3} の電極よりもリチウムイオン挿入が遅くなった．放電時には，SOC 5%から 2%にかけて急激なスペクトル変化を示した．このことから，高密度電極の集電箔に近い部分では放電後期においてもリチウムイオンが黒鉛層間に比較的多く残存し，放電末期で高ステージ構造を経由せずに急激にリチウムイオンが脱離することが明らかとなった．黒鉛からのリチウムイオン脱離そのものは速やかに進行するが，電極が高密度であるために放電末期まで脱離が抑制されたものと考えられる．

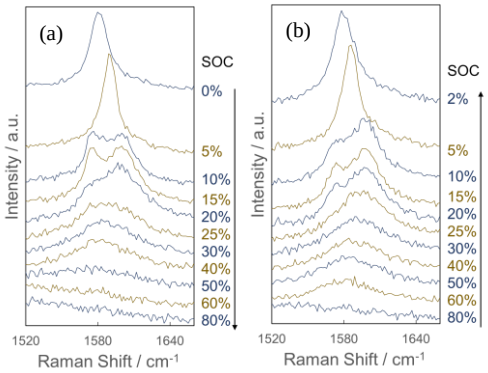


Fig. 1. In situ Raman spectra for inside of the graphite composite electrodes with density of 1.2 g cm^{-3} during (a) charge and (b) discharge at 0.2C. SOC indicates the state of charge estimated from the charge capacity.

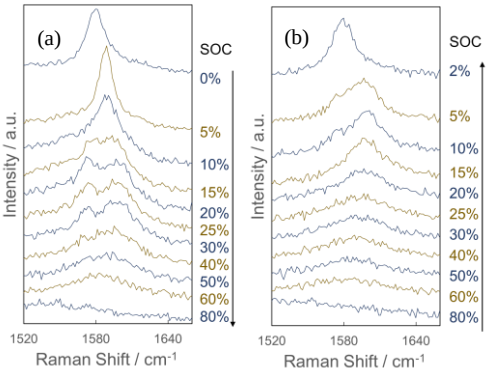


Fig. 2. In situ Raman spectra for inside of the graphite composite electrodes with density of 1.6 g cm^{-3} during (a) charge and (b) discharge at 0.2C. SOC indicates the state of charge estimated from the charge capacity.

(1) 丸山他，電気化学会第 87 回大会, 1H06 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I03

第一原理計算を用いた Li 挿入グラファイトの熱力学的安定性の解析

○春山 潤[1]，高木 繁治[2]，下田 景士[2]，渡邊 巖[2]，袖山 慶太郎[3]，池庄司 民夫[4]，大谷 実[4] (東京大学[1]，京都大学[2]，物材機構[3]，産総研[4])

Thermodynamic Analysis of Li-Intercalated Graphite from First-Principles Calculations
Jun Haruyama,[1] Shigeharu Takagi,[2] Keiji Shimoda,[2] Iwao Watanabe,[2] Keitaro Sodeyama,[3] Tamio Ikeshoji,[4] Minoru Otani[4] (Univ. of Tokyo,[1] Kyoto Univ.,[2] NIMS,[3] AIST[4])

1．目的

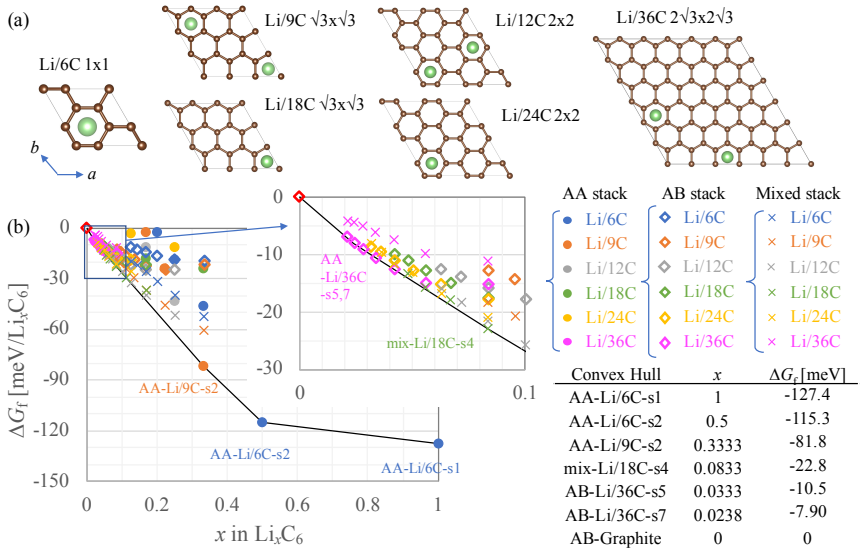
Li 拡散に伴う基本的な反応機構を詳細に解析することは急速な充放電などを実現するための有用な知見となる．本研究では最近実験から得られたグラファイト電極のオペランド放射光 X 線回折測定の解析結果 (LiC_{18} 組成におけるステージ 2 構造の検出[1]や AA・AB 積層構造の相転移組成[2]など) を基に提唱された高ステージ Li 挿入グラファイトの構造に着目して議論する．電池討論会において第一原理計算から求めた生成エンタルピーを用いて Li 挿入グラファイトの熱力学的安定構造を検討した結果，実験との対応関係にいくつかの問題が生じた．[3] この原因は生成エンタルピーのみで自由エネルギーを近似したことに問題があり，今まで考慮していなかったエントロピー効果を取り入れる必要があると考えられる．本発表では格子振動と配置エントロピー項を加えることで生成自由エネルギーを求め，計算で得られた熱力学的状態と実験を比較する．

2．実験

密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算を行い，Li 挿入グラファイト (Li_xC_6) の DFT エネルギーを用いて各構造の生成エンタルピーとした．Li_xC_6 の結晶構造はグラファイト面内に関しては図 1. (a) に示すように Li/6C, Li/9C, Li/12C, Li/18C, Li/24C, Li/36C を考え，グラファイト層間に関しては AA, AB, 及び混合積層 (Li 挿入層は AA 積層，他の層は AB 積層)構造を考えた．以下 AA 積層-Li/6C-ステージ 1 構造を AA-Li/6C-s1 等と略記する．振動の寄与は第一原理計算より得られた格子振動状態密度を用い，調和振動子の自由エネルギー・エントロピーの表式から求めた．配置エントロピーは格子ガスモデルとして扱った．すなわち，AA・AB 積層は Li 濃度が濃い・薄い近似に対応した隣接サイト占有不可・全サイト占有可能モデルの状態数を，混合積層は AA 積層の占有可能サイトを 1/ステージ数とする状態数を用いて配置エントロピーを求めた．

3．結果および考察

図 1. (b) に得られた生成自由エネルギー ΔG_f を示す．振動効果の寄与は 22 meV/Li_xC_6 以下であり，補正として小さいが LiC_{18} 組成において AA-Li/9C-s2 は振動寄与(及び配置エントロピー)を加えないと凸包にならなかった．また配置効果により Li 低組成 ($x \lesssim 0.05$) において混合積層よりも AB 積層が熱力学的に安定となり，AB 転移組成は実験と整合性のある値を示した．中間領域 ($0.05 < x < 0.3$) においてΔG_fの結果は混合積層の可能性を示唆した．発表では得られた熱力学的状態からエントロピー変化を考察し，実験のエントロピー測定値[4]と比較し格子ガスモデルなどの計算の妥当性と相転移の挙動について議論する．



Convex Hull	x	ΔG_f [meV]
AA-Li/6C-s1	1	-127.4
AA-Li/6C-s2	0.5	-115.3
AA-Li/9C-s2	0.3333	-81.8
mix-Li/18C-s4	0.0833	-22.8
AB-Li/36C-s5	0.0333	-10.5
AB-Li/36C-s7	0.0238	-7.90
AB-Graphite	0	0

Fig. 1. (a) In-plane configuration of Li-graphite. (b) Formation free energy ΔG_f and convex hull.

(1) 高木繁治 et al., *第 60 回電池討論会* 1B20 (2019). (2) 藤本宏之 et al., *第 59 回電池討論会* 2E16 (2018). (3) 春山潤，高木繁治，下田景士，渡邊巖，袖山慶太郎，池庄司民夫，大谷実，*第 61 回電池討論会* 1C01 (2020). (4) R. Yazami and Y. Reynier, *J. Power Sources* **153**, 312–318 (2006).

謝辞 本研究の一部は NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)」の助成を受けて実施された．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション2（一般講演/学生講演）

座長:谷口 泉(東京工業大学)

2021年3月22日(月) 09:45 ～ 10:30 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1I04(学生講演)] LIB用電解質中における酸化グラフェンナノリボンの電気化学的挙動

宇井 幸一[1]、○川端 佳人[1]、Md. Mijanur Rahman[1]、孫 嘉良[2]、中山 敦子[1]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学大学院、2. 長庚大学）

09:45 ～ 10:00

[1I05(一般講演)] リチウムケイ化物からなる負極の電気化学的性質

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

10:00 ～ 10:15

[1I06(学生講演)] Pドーピングが Li吸蔵にともなう Si粒子の膨張におよぼす影響

○中野 拓磨[1,3]、道見 康弘[2,3]、薄井 洋行[2,3]、家氏 直哉[1,3]、安藤 明寛[1,3]、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）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1I04

LIB 用電解質中における酸化グラフェンナノリボンの電気化学的挙動

宇井幸一 [1]，○川端佳人 [1]，Md. Mijanur Rahman[1]，孫　嘉良 [2]，中山敦子 [1]，竹口竜弥 [1]
（岩手大院理工 [1]，長庚大工 [2]）

Electrochemical Reactions of Graphene Oxide Nanoribbons in Electrolyte for Lithium-Ion Batteries.
Koichi Ui [1], Keito Kawabata [1], Md. Mijanur Rahman [1], Chia-Liang Sun [2], Atsuko Nakayama [1], and Takeguchi Tatsuya [1]
(Iwate Univ. [1], Chang gung Univ. [2])

１．目的

リチウムイオン二次電池(LIB)は車載用大型電源等に適用するため，急速充放電特性や，さらなる高容量化が求められる．そのため，従来よりも，Li^+イオンの吸蔵脱離能を有する電極材料が考えられている．LIB 用負極材料としてナノカーボンが検討され，その中でもカーボンナノチューブ(CNTs)が研究されてきた．また，近年において，CNTs を切開して得られる酸化グラフェンナノリボン(GONRs)が，Li^+イオンの吸蔵脱離反応を示すことで，さらなる容量の増加が報告されている [1, 2]．そこで本研究では，LIB 用電解質中における GONRs への Li^+イオン吸蔵脱離に対する電気化学的挙動を解析した．

２．実験

GONRs [3]とバインダーを混合比率 90 : 10 wt%で混練し，スラリーを作製した．バインダーには carboxymethyl cellulose sodium salt (CMC-Na)と styrene-butadiene rubber (SBR)との混合剤を用いた．このスラリーを銅箔に塗布し，乾燥させたものを試験極とした．比較のため，同じ方法で多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)の試験極を作製した．対極に金属リチウム箔，電解質に 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC + DEC (50 : 50 vol%)を用い，コインセルを作製した．構造分析には，XRD 測定，ラマン分光測定(励起光源 YAG: 532 nm)を用いた．電気化学的測定には，定電流充放電試験，電気化学インピーダンス(EIS)測定を用いた．

３．結果および考察

Fig. 1 に GONRs および MWCNTs の XRD パターンを示す．GONRs の 25°付近のピークが，MWCNTs よりもブロードであった．また，Scherrer の式より，(002)面における GONRs の結晶子サイズが，MWCNTs よりも小さかった．これは，MWCNTs を切開した際，グラファイト平面構造の中に，sp^3 炭素による欠陥が生じたためと考えられる．これは，ラマンスペクトルとも一致が得られた．

Fig. 2 に GONR および MWCNT 電極のサイクル特性を示す．MWCNT 電極と比較して，GONR 電極の放電容量および充放電効率は高かった．また，EIS より，MWCNTs と比較して，GONR 電極の電気二重層容量は大きかった．これは，GONRs への Li^+イオンの吸蔵サイトが多いことを示唆している．以上より，MWCNTs を切開することで，GONRs により多くの Li^+イオンが吸蔵されたと考えられる．

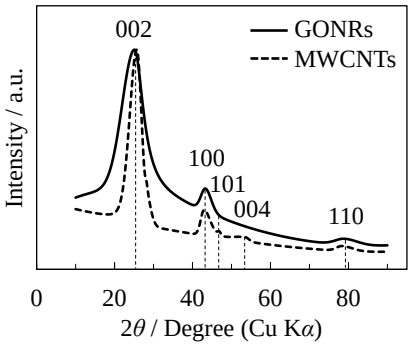


Fig. 1. XRD patterns of GONRs and MWCNTs.

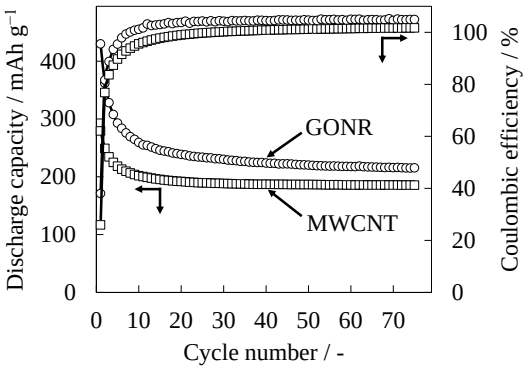


Fig. 2. Cycle performance of the GONR (circle) and MWCNT (square) electrodes.

参考文献
1) T. Bhardwaj et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12577 (2010).
2) H. Chen et al, *Adv. Mater. Interfaces*, **3**, 1600357 (2016).
3) H. Chou et al, *ACS. Omega*, **5**, 6588 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I05

リチウムケイ化物からなる負極の電気化学的性質

○道見康弘[1,3]，薄井洋行[1,3]，家氏直哉[2,3]，西川慶[4]，坂口裕樹[1,3]
(鳥取大院工[1]，鳥取大院持続性科学[2]，鳥取大 GSC 研究センター[3]，物質・材料研究機構[4])

Lithiation and Delithiation Properties of Lithium Silicide Negative-Electrodes
Yasuhiro Domi,[1,3] Hiroyuki Usui,[1,3] Naoya Ieuji,[2,3] Kei Nishikawa,[4] Hiroki Sakaguchi[1,3]
(Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,[1] Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,[2]
Center for Research on GSC, Tottori Univ.,[3] National Institute for Materials Science[4])

1．目的

Si は黒鉛の 10 倍もの理論容量を有するためリチウム二次電池用負極活物質として実用化への動きが本格化しているが，充放電反応にともなう体積変化が電極崩壊を招くため初期クーロン効率およびサイクル性能に乏しいという問題を抱えている．これに対し我々は Si への機械的な Li 添加およびカットオフ電位の最適化により有機電解液中において初期クーロン効率を改善できることを見出してきた[1]．他方，電池の高い安全性を確保するために難燃性イオン液体の電解質溶媒としての可能性も検討してきた．その結果，ある種のイオン液体電解液を Si 系電極に適用することにより安全性だけでなく電極性能も飛躍的に向上することを報告してきた[2]．本研究ではこのイオン液体電解液におけるリチウムケイ化物電極の電気化学的性質を調べた．

2．実験

メカニカルアロイング法により合成した $Li_{1.0}Si$ 粉末を導電助剤や結着剤を全く使用しないガスデポジション法により電極化した．これを試験極とし Li 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．比較として 1 M LiFSA/Propylene carbonate (PC)を有機電解液として用いた．それぞれの電解液に Vinylene carbonate (VC) を 2 vol.%添加した電解液も使用した．機械的に添加した Li を活物質中に残すために電位幅を 0.005–0.700 V vs. Li^+/Li に設定して電流密度 3.6 A g^{-1} (1.0*C*)，Li 吸蔵容量 1000 mA h g^{-1} の条件下で定電流充放電試験を実施した．

3．結果および考察

Fig. 1 はイオン液体電解液および有機電解液中における $Li_{1.0}Si$ 電極の初回充放電曲線を示す．イオン液体電解液中では乏しい放電容量およびクーロン効率しか得られなかった．また，Si へ Li を予め機械的に添加しているにも関わらず初期電位は高かった．軟 X 線発光分光法 (SXES)などによる解析から，イオン液体電解液中に浸漬しただけで $Li_{1.0}Si$ 中の Li の一部が脱離し電極－電解質界面における被膜形成に消費されていることがわかった．そこで，イオン液体電解液に VC を添加してみたところ Li 脱離を抑制することができた．Fig. 2 は VC 添加したイオン液体電解液および有機電解液中における $Li_{1.0}Si$ 電極のサイクル寿命を示す．イオン液体電解液中における初回サイクルの放電容量およびクーロン効率は有機電解液中のそれらに匹敵する値であった．これは，VC 添加により $Li_{1.0}Si$ からの Li 脱離が抑制され体積変化を軽減できたためと考えられる．また，有機電解液中と比較して約 2 倍もの間 1000 mA h g^{-1} の可逆容量を維持する優れた安定性が得られた．これは Li 脱離の抑制によりリチウムケイ化物の高い延展性および電子伝導性の効力が発揮されたためと推察される．

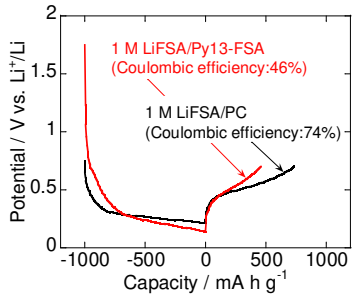


Fig. 1 First charge-discharge curve of $Li_{1.0}Si$ electrode.

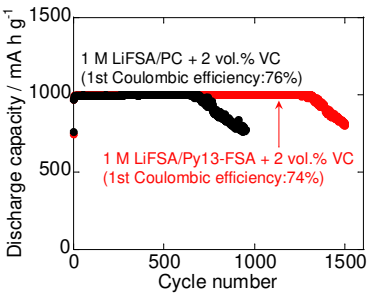


Fig. 2 Cycle life of $Li_{1.0}Si$ electrode in VC-added ionic- and organic-liquid electrolytes.

本研究の一部は JSPS 科研費および物質・材料研究機構 (NIMS) 連携拠点推進制度の助成を受けて実施された．また，SXES 測定は NIMS 蓄電池基盤プラットフォームにおいて行われた．関係各位に謝意を表す．

(1) Y. Domi, H. Usui, D. Iwanari, H. Sakaguchi, *J. Electrochem. Soc.* **164**, 1651 (2017).
(2) Y. Domi, H. Usui, K. Yamaguchi, S. Yodoya, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 2950 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I06

P ドーピングが Li 吸蔵にともなう Si 粒子の膨張におよぼす影響

○中野拓磨[1,3]，道見康弘[2,3]，薄井洋行[2,3]，家氏直哉[1,3]，安藤明寛[1,3]，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])

Takuma NAKANO[1,3], Yasuhiro DOMI[2,3], Hiroyuki USUI[2,3], Naoya IEUJI[1,3], Akihiro ANDO[1,3], 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 は高い理論容量 (3600 mA h g^{-1})を有することからリチウム二次電池用負極活物質として実用化が目前にまで迫っているが，大きな体積変化による乏しいサイクル安定性が障害となっている．これまでに，Si に P をドープすることにより，Si 単独電極と比較してサイクル寿命が大きく向上することを見出してきた[1]．また，軟 X 線発光分光法により Si 層中の Li 濃度分布を定量的に評価できる方法を考案してきた[2]．他方，Si 粒子は縞状に Li を吸蔵することで異方的に膨張することが走査型電子顕微鏡より定性的に確認されているが[3]，定量的な評価は未だ出来ていない．本研究では Si の一粒子に対して電気化学的測定と光学顕微鏡観察を同時に行える単粒子測定により，膨張の異方性を定量化する方法を考案するとともに，P ドーピングが Si 粒子の膨張におよぼす影響を評価した．

2．実験

Si (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, Ltd., 99.9 %)および P-doped Si (Elkem, Silgrain® e-Si)粉末をガラス繊維セパレータ上に分散させた．分散させた Si および P-doped Si 一粒子に対して，ガラスキャピラリー内に Pt ワイヤーを封入したマイクロプローブを接触させて定電流充放電試験を行った (Fig. 1)．対極には Li 金属箔を用いた．電解液には propylene carbonate に lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide を濃度 1 mol dm^{-3} となるように溶解させたものを用いた．電流密度 1800 mA g^{-1} で 0.01 V まで Si に Li を吸蔵させ，充電前後の粒子サイズを調べた．上記の実験はドライルームにて行った．

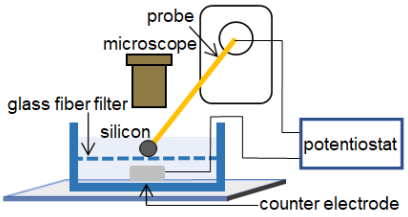


Fig. 1 Schematic diagram of single particle measurement system.

3．結果および考察

充電前および充電後の Si 粒子の直径を，Fig. 2 中の光学顕微鏡像(白抜きの十字)にあるように採寸し Diameter expansion ratio (δ_{long} / δ_{short})を算出した．ここでδは充電前後における粒子の直径の差を表す．この値が 1 に近いほど Li との合金化時に Si 粒子が等方的に膨張していることを意味する．Fig. 2 は Si および P-doped Si 粒子の単粒子測定の解析結果を示す．Si および P-doped Si 粒子の Diameter expansion ratio はそれぞれ 3.58 ±1.66 および 1.69±0.35 であったことから，純粋な Si は異方的に膨張するのに対して，P をドープしたものでは等方的に膨張するようになることがわかった．Si の場合，Li 濃度の高い Li_xSi 相が粒子内の局所に形成され応力が集中したことによりクラックや微粉化が生じ，このことが電極崩壊を引き起こしたと推察される．他方，P-doped Si の Li 拡散係数は Si のそれと比較して高いことから[1]，Li が粒子全体に行き渡り応力が局所で発生することなく電極崩壊が抑えられたため，優れたサイクル寿命が得られたと結論づけた．

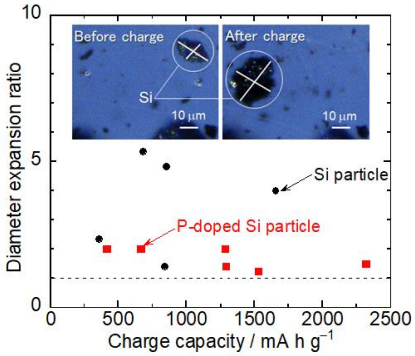


Fig. 2 Relationship between diameter expansion ratio and charge capacity of Si and P-doped Si particles.

本研究の一部は JSPS 科研費および物質・材料研究機構 (NIMS)の支援の下に実施されたものであり，単粒子測定は NIMS 蓄電池基盤プラットフォームにおいて行われた．関係各位に謝意を表す．

(1) Y. Domi, H. Usui, K. Yamaguchi, S. Yodoya, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 2950–2960 (2019).
(2) Y. Domi, H. Usui, A. Ando, K. Nishikawa, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 8619–8626 (2020).
(3) S. W. Lee, M. T. McDowell, J. W. C Hoi, Yi Cui, *Nano Lett.*, **11**, 3034–3039 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション3（一般講演/学生講演）

座長:坂口 裕樹(鳥取大学)

2021年3月22日(月) 10:45 ～ 11:30 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1I07(学生講演)] Hierarchical porous architectures derived from low-cost biomass equisetum arvense as a promising anode material for lithium-ion batteries

○チン ゲイ[1] （1. 九州工業大学）

10:45 ～ 11:00

[1I08(一般講演)] Si負極へのLiプレドープにおけるLi-ナフタレニド溶液の溶媒種の影響

○齋藤 守弘[1]、石井 駿也[2]、日又 悠輔[1]、福西 美香[1]、栄部 比夏里[3] （1. 成蹊大学、2. 東京農工大学、3. 産業技術総合研究所）

11:00 ～ 11:15

[1I09(一般講演)] 炭酸ガスを用いたナノSi含有水系スラリーの水素抑制技術と電極特性

○一ノ谷 裕常[1]、大西 慶一郎[1]、浅見 圭一[1]、池内 勇太[2]、坂本 太地[2]、山下 直人[2]、向井 孝志[2] （1. 日本スピンドル製造株式会社、2. ATTACCATO合同会社）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

Hierarchical porous architectures derived from low-cost biomass equisetum arvense as a promising anode material for lithium-ion batteries

○Yun Chen[1]、Hongbin Liu[1]、Bo Jiang[1]、Yue Zhao[1]、Tingli Ma[1]*(九州工業大学)

Biomass-derived carbonaceous materials as anodes for Lithium-ion batteries have been paid much attention due to the low cost and Environmental-friendly. So far, Equisetum Arvense (EQ), wide grass as anode electrodes of Li-ion battery has not been reported. The Equisetum Arvense (>30 wt% silica) is one of the highest Si accumulators in the plant kingdom with a widely distributed and strong reproductive ability.

In this work, we used $ZnCl_2$ as an activator during carbonization and obtained a hierarchically porous structure with a high specific surface area. When taken as an anode in Li-ion batteries, it exhibits remarkable capacities (773 mA h g^{-1} at 0.1 A g^{-1}) following 100 cycles and desirable rate performance (472 mA h g^{-1} at 1 A g^{-1}). The hierarchical structure and naturally dispersed carbon network in this SiO_x/C composite can provide stable solid electrolyte interphase, maintain its structural integrity and improve the electronic and ionic conductivity, thus ensuring an excellent electrochemical performance. The proposed SiO_x/C composite has a bright future for next-generation LIBs anodes with environmental-friendly and large-scale (low-cost) production.

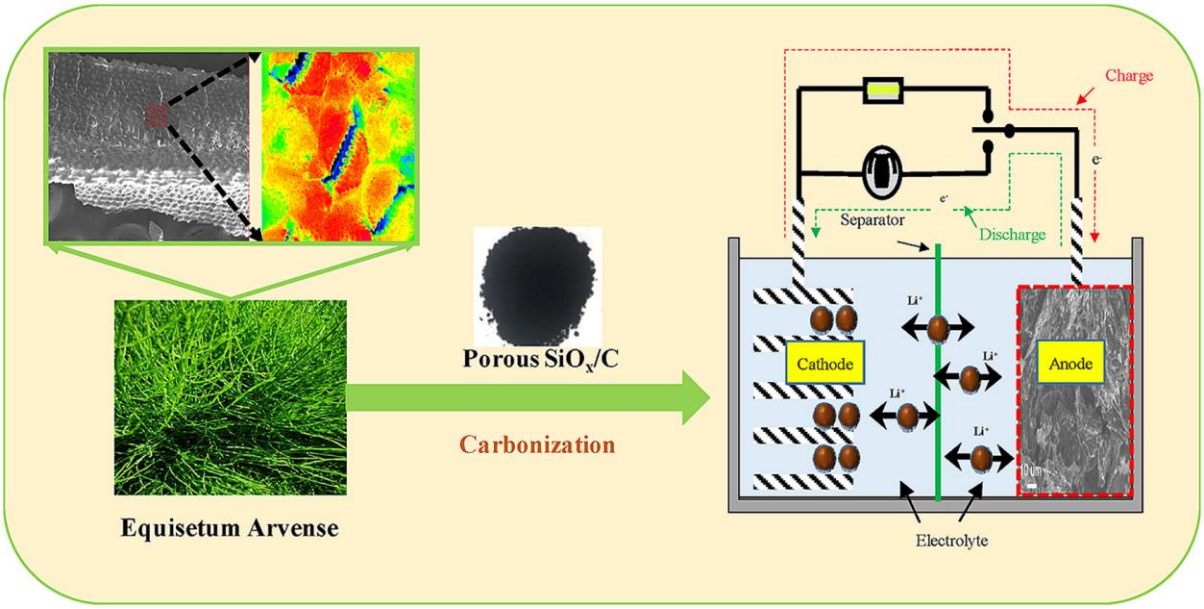


Figure. The synthesis of the SiO_x/C

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I08

Si 負極への Li プレドープにおける Li-ナフタレニドドープ溶液の溶媒種の影響

○齋藤 守弘[1]，石井 駿也[2]，日又 悠輔[1]，福西 美香[1]，栄部 比夏里[3]
（成蹊大[1]，東京農工大[2]，産総研[3]）

Influence of the Solvents on Li-naphthalenide Solution for Li pre-doping to Si Negative Electrodes
Morihiro Saito,[1] Shunya Ishii,[2] Yusuke Himata,[1] Mika Fukunishi,[1] and Hikari Sakaebe[3]
(Seikei Univ.,[1] Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[2] National Inst. of Adv. Industrial Sci. and Tech.[3])

１．目的

近年、ポスト Li イオン電池として更なる高エネルギー密度化や低コスト化が可能な Li-空気電池などの次世代電池の研究が活発化している。高い理論容量（3580 mAh g^{-1}）を有する Si はその負極として着目されているが、次世代電池の多くは正極に Li を含有しておらず、予め Si に Li をドープ（合金化）しておく必要がある。当研究室では、Li-ナフタレニド（Li-NTL）溶液を用いた Li プレドープ法について物理化学的な観点からメカニズム解析も含めて検討しており[1]、特に、2-メチルテトラヒドロフラン（MeTHF）溶媒を用いると、Li-NTL 溶液の平衡電位がより低下し、溶媒の還元耐性も高いことから、Si への Li プレドープ量も向上することを見出した。本研究では、Li-NTL 溶液の Li 濃度を上昇することで、NTL のジアニオン化を促進し、更なる平衡電位の低下とこれによるドープ深度の向上を試みた。また、得られた結果からより詳細なメカニズムの解明を検討した。

２．実験

粒径 30-50 nm の Si 粉末、ケッチェンブラック、ポリイミドバインダーを重量比 80 : 5 : 15 で混錬したスラリーを Cu 箔に塗布・乾燥し Si 電極を作製した。一方、Ar 雰囲気のグローブボックス内にて 0.5 M ナフタレン/MeTHF 溶液にモル比で Li :ナフタレン = 1:1 または 2:1 となるように Li 金属を加え 24 h 撹拌して Li-NTL 溶液を調製した。金属製の密閉セル内でセパレータを Si 電極と Li 箔とで挟み込み、Li-NTL 溶液を添加・浸漬して Li プレドープを行った。得られた Li-Si 合金電極、Li 対極、1.0 M $LiPF_6$ / EC + DMC (1:1 by vol.) + 10 wt% FEC 電解液を用いた 2032 型コインセルを作製し、開回路電圧から 1.5 V まで 0.05 mA cm^{-2} で定電流放電試験を行うことで Li プレドープ量を評価した。また、固体電解質を用いた二極式ブロックセル（Fig. 1）にて Li 参照極に対する Li-NTL 溶液の平衡電位を測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、Li :ナフタレンのモル比の異なる 2 つの Li-NTL 溶液の平衡電位を示す。図より、Li 濃度を 1:1 から 2:1 に上昇すると、全ての温度範囲で平衡電位 E が大幅に低下し、温度依存性もより小さくなることがわかる。これは、1:1 濃度ではナフタレンは Li 金属と反応して一電子還元されて Li^+-$NTL^{-\bullet}$ラジカル溶液を生成するが、Li 濃度が 2 倍量の場合は二電子還元まで反応が進行することで $2Li^+$-NTL^{2-}溶液が生成し、平衡電位 E もその Redox 電位にシフトしたものと考えられる[2]。また、低温ほど平衡電位が低下することから、いずれの Li-NTL 溶液でも NTL の還元体（Red）がより安定化することも示唆される。すなわち、ネルンストの式(1)より、まず Li 濃度上昇で Li-NTL 溶液の平衡電位 E が低下し、更に低温で NTL の Red/Ox 比が増大することで、Li-NTL 溶液の平衡電位を更に低下できることが明らかになった。当日は、これらの Li-NTL 溶液組成が Si 電極の Li プレドープ量へ及ぼす影響も議論する。

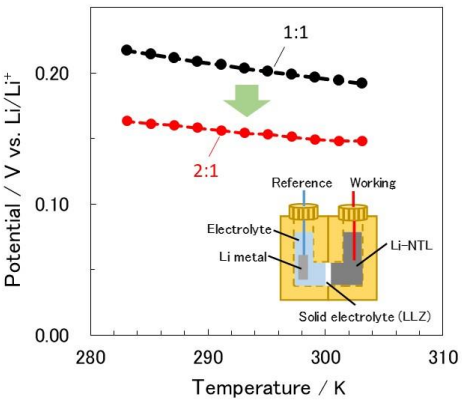


Fig. 1. Equilibrium potential *vs.* temperature plots for the Li-NTL solutions. The molar ratio of Li: naphthalene = 1:1 and 2:1.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln\frac{Red}{Ox} \quad \cdots (1)$$

謝辞 本研究の一部は、NEDO RISING2 の助成(JPNP16001)を受けて実施された。

[1] 齋藤ら，第 61 回電池討論会要旨集, 2H08 (2020). [2] M. Yus et al., Chem. Eur. J., **8**(11), 2574 (2002).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I09

炭酸ガスを用いたナノ Si 含有水系スラリーの水素抑制技術と電極特性

○一ノ谷裕常 [1]，大西慶一郎 [1]，浅見圭一 [1]，池内勇太 [2]，坂本太地 [2]，山下直人 [2]，向井孝志 [2]
（日本スピンドル製造株式会社 [1]，ATTACCATO 合同会社 [2]）

Suppression and Electrode Characteristics of H_2 Evolution from nanosized Si-containing Aqueous Slurry using CO_2

Hirotsune Ichinotani,[1] Keiichiro Onishi,[1] Keiichi Asami,[1] Yuta N. Ikeuchi,[2] Taichi Sakamoto,[2] Naoto Yamashita,[2] and Takashi Mukai [2] (Nihon Spindle Manufacturing Co., Ltd.[1], ATTACCATO LLC. [2])

１．目的

黒鉛系材料の数倍の電気容量を有する負極活物質として Si 系材料が注目されている．しかし，ナノメートルオーダーの Si 粉末 (ナノ Si)は活性であり，例えば，水との接触によって水素ガスを発生させる [1]．このため，水を分散媒とするスラリー (水系スラリー)を用いての電極製造では，設備の防爆性が必要になり，また均一な電極を作製する面でも課題がある．本研究では，ナノ Si と水との反応による水素発生量と，分散媒の pH 値の関係を明らかにするとともに，炭酸ガスを用いて pH 値を調整した水系スラリーを作製し，電極特性を確認した．

２．実験

分散媒の pH 値が水素ガスの発生量に与える影響を以下の手法で調べた．Si (74 nm)と分散媒を 1: 7 の重量比でバイアル瓶に封入して混合後，45℃の恒温水槽に浸し，その際に放出したガスを水上置換法により定量した。

電極スラリーは，Si (74 nm), Si (2.7 μm), CMC, SBR, AB からなるスラリー (固形分比 9.2: 82.8: 1: 2: 5 wt.%)を炭酸ガス雰囲気下 (5 atm)で混合することで作製した．また，比較例として大気中で混合したスラリーを作製した．試験電極は SUS 箔 (10 μm)に塗工後，160℃で真空熱処理することで作製した．加えて，対極として Li 金属，セパレータとしてガラスフィルタ (ADVANTEC 社製，GA-100) とポリオレフィン系微多孔膜 (Celgard 社製，#2325)を重ね合わせたもの，電解液として 1M $LiPF_6$ /(EC: DEC= 1: 1 vol.+VC 1 wt.%)を用いて R2032 型コインセルを作製した．電極性能は，30℃，CC 0.01 V-CC 1.5 V, 0.1C 率で充放電することで確認した．

３．結果および考察

Fig.1 に，分散媒の pH 値がもたらす水素ガスの発生量を示す．pH 値が小さくなるとともにガス発生量は減少する傾向であった．pH6.1 以下の分散媒を用いることが，反応抑制における効果は抜群だと示唆される．電極スラリーにおいては炭酸ガスを用いて酸性にすることで水素の発生量が減少した．**Fig.2** に，炭酸ガスの有無による Si 電極の充放電曲線を示す．大気中でスラリーを作製した Si 電極ではほとんど可逆容量を示さなかったが，炭酸ガス中でスラリーを作製することで可逆容量を改善することができた．これは Si と水との反応を防ぐことで，ガス発生による電極強度の低下と，Si の表面酸化を抑制したものだと考えられる．当日は，さらにキャビテーション式混合分散装置 (日本スピンドル製造㈱社製，ジェットペースタ)によるスラリー製造方法についても報告したい．

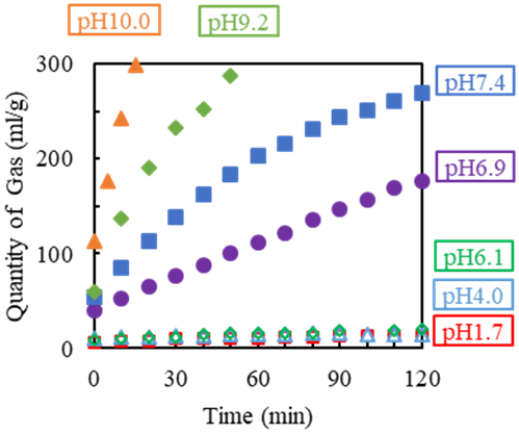


Fig. 1. Effect of pH on hydrogen evolution at 45℃.

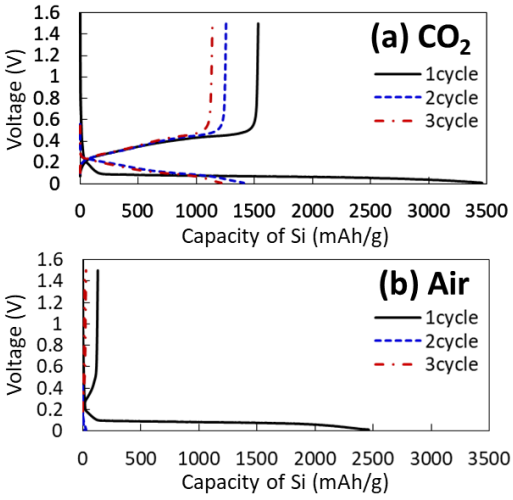


Fig. 2. Charge/ discharge curves of Si electrode; (a) CO_2 atmosphere at 5 atm, (b) Air atmosphere at 1 atm.

参考文献

(1) Y. Kobayashi, S. Matsuda, K. Imamura, and H. Kobayashi, *J. Nanopart. Res.*, **19**, 176 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション4（一般講演/学生講演）

座長:道見 康弘(鳥取大学)

2021年3月22日(月) 11:30 ～ 12:15 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1I10(一般講演)] 高分解能蛍光 X線分析法による Si系負極の状態分析

○高原 晃里[1]、庄司 孝[1]、伊藤 嘉昭[1]、河原 直樹[1]、堂井 真[1]、小林 弘典[2] （1. (株)リガク、2. 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

[1I11(一般講演)] Si系負極の特性向上のための Li-Siナノ複合体の合成と構造, 電気化学評価

○淺野 翔[1]、平山 雅章[1]、畠 純一[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[2] （1. 東京工業大学 物質理工学院、2. 東京工業大学　科学技術創成研究院）

11:45 ～ 12:00

[1I12(学生講演)] Hollow-Structure Engineering of Silicon-Carbon Anode for Ultra-Stable Lithium-ion Batteries

○LIU HONGBIN[1]、CHEN YUN[1]、ZHAO YUE[1]、JIANG BO[1]、MA TINGLI[1] （1. 九州工業大学）

12:00 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1I10

高分解能蛍光 X 線分析法による Si 系負極の状態分析

○高原晃里[1]，庄司孝[1]，伊藤嘉昭[1]，河原直樹[1]，堂井真[1]，小林弘典[2]（リガク[1]，産総研[2]）

Chemical State Analysis of Si-based Anode with High Resolution X-ray Fluorescence Spectrometry
Hikari Takahara[1], Takashi Shoji[1], Yoshiaki Ito[1], Naoki Kawahara[1], Makoto Doui[1] and Hironori Kobayashi[2]
(Rigaku Corp.,[1] AIST[2])

1．目的

Si 負極は高い理論容量を有するため，車載用リチウムイオン電池への適用が期待される．Si は Li 吸蔵時の体積変化が大きいために，電極内部で微細なクラックや反応の不均化を生じやすく，サイクル安定性に乏しいことが課題となっている．劣化解析において，Si の状態分析や Li_xSi 相における Li 濃度（x 値）の分析は重要であり，^{7}Li，^{29}Si 固体 NMR や Si-$L_{2,3}$ 軟 X 線発光分析（SXES）を用いた研究が報告されている．本研究で用いた高分解能蛍光 X 線分析法（HRXRF）は，分析元素の第一配位圏の局所構造に敏感であり，分析径 10～30 mm，深さ方向 20 μm の平均情報が反映される．HRXRF 法を用いて異なる充放電状態の Si 電極を測定し，Si Kβ スペクトルの変化から Si の状態分析や Li-Si 合金中の Li 濃度の定量を検討した．

2．実験

Si 負極を用いてコインタイプのハーフセルを作製し，1/20C レートで 0.002～2.5 V の電位範囲の充放電を行った．高分解能蛍光 X 線分析は，非平行配置型二結晶分光器に 4 kW の Rh ターゲット X 線管，ガスフロータイプの比例計数管を配置し，直径 10 mm の分析径で真空雰囲気下での測定を行った．分光結晶に InSb (111)分光結晶を用い，Si Kα 線および Kβ 線の測定を行った．1 試料あたりの測定時間はおよそ 2 時間であった．

3．結果および考察

Fig. 1 に充放電による Si Kβ スペクトルの変化を示す．1 サイクル目の 2 mV まで充電した際に得られた充電容量を SOC 100 %としたときに，SOC 25，50，75 %と充電深度を変えたスペクトルを示した．また 1 サイクル目と 10 サイクル目の放電後のスペクトルを示した．試験前のスペクトルでは，1835.9 keV にメインピークおよび 1832 keV 付近にサブピークがみられた．充電深度の増加にともなって Si の Li-Si 合金化が進むことにより，メインピークの半値幅は狭くなり，サブピークは消失した．また放電後はより非対称なプロファイルへと変化した．同試料の XRD 測定において，試験前は結晶性 Si（c-Si），充電後には結晶性 $Li_{3.75}Si$ の回折パターンがそれぞれ確認された．また初回放電後にはわずかに残っていた c-Si の回折ピークが 10 サイクル後には消失し，充放電サイクルによる Si のアモルファス化が確認された．そこで試験前，充電後，10 サイクル後の Si Kβ スペクトルを c-Si ，Li-Si 合金，a-Si とそれぞれ仮定し，各試料の Si Kβ スペクトルのパターンフィッティングを試みた．各成分の物質量比に換算した結果を Fig. 2 に示す．a-Si や Li-Si の比率は充電深度と相関がみられた．

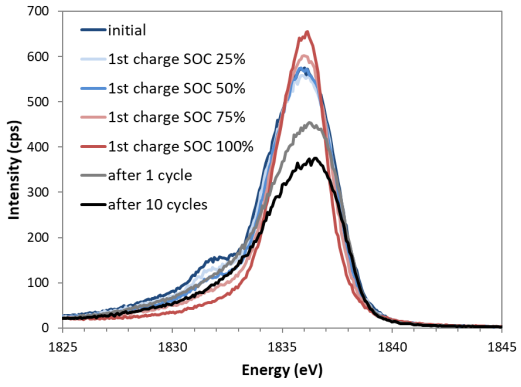


Fig. 1. Si Kβ spectra of Si anodes at different charge/ discharge states measured with InSb(111) analyzing crystals.

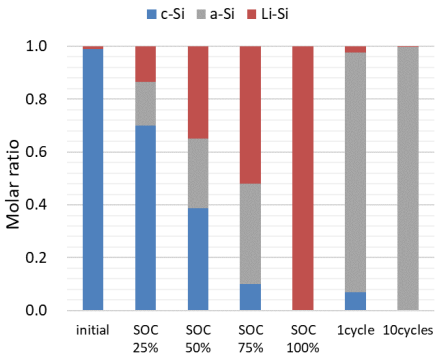


Fig. 2. Pattern fitting results for Si Kβ spectra.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I11

Si 系負極の特性向上のための Li-Si ナノ複合体の合成と構造，電気化学評価

○淺野翔[1]，平山雅章[1,2]，鈴木耕太[1,2]，菅野了次[2]（東工大 物質理工学院[1]，東工大 科創研[2]）

Sho Asano[1], Masaaki Hirayama[1,2], Kota Suzuki[1,2], Ryoji Kanno[2] (1. Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)

１．目的

Si は黒鉛の約 10 倍以上の理論容量を有するリチウム電池負極であるが, Li 合金化による体積膨張に由来する容量減少や副反応で初回充放電効率が低下する課題がある[1]．ナノサイズ化，導電性物質との複合化による導電経路の確保，プレ合金化による副反応の抑制などの改善策が提案されてきた．ナノ・複合・合金化の併用で優れた負極特性が期待できるが，合成が難しい．アークプラズマ堆積（APD）法は，ナノ粒子を緻密に堆積できる物理蒸着法であるが[2]，電極材料合成にはほぼ用いられていない[3]．本研究では，APD 法で Si と Li を交互に堆積した Li-Si 負極膜を合成し，構造と充放電特性を評価することで， Li-Si ナノ複合体負極作製の合成可能性を調べた．

２．実験

Li–Si 膜は APD 法で Al_2O_3(0001)単結晶基板と Cu 箔上に室温で合成した．黒鉛を塗布した B–doped Si, Li をターゲットとした．単一膜で見積もった蒸着レートから，放電回数で Li/Si モル比を 0～4.25 まで変化させて合成した．複合膜の構造，構成物質は X 線回折（XRD），硬 X 線光電子分光（HAXPES），X 線反射率（XRR）,中性子反射率（NR），原子間力顕微鏡（AFM）で評価した．負極に Li，電解液に 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ in EC:DEC(3:7)とした 2032 型コインセルを作製し，電圧範囲：0.02–1.5 V(vs Li/Li^+)で充放電試験した．

３．結果および考察

Li-Si 膜の XRD 図形では基板由来の反射のみ観測され，Li-Si 膜は非晶質成分で構成された．HAXPES スペクトルから Si^0 に由来する Si 2p ピークは Li/Si が高いほど低結合エネルギー側にシフトし，合金化を確認できた. O 1s，C 1s ピーク位置から Li_2O，LiOH，Li_2CO_3 が含まれた．ターゲットに塗布した黒鉛，合成チャンバー内の残存した酸素，水分の取り込みで酸化物が形成されたと考えられる．XRR と NR から解析した散乱長密度（SLD）は，Li-Si 合金の理論値より大きく，SLD 値の大きな酸化物成分が薄膜全体に分布し，Li-Si 合金との複合体形成が示された．Li/Si 比の増大で SLD 値が増加したことから，高 Li/Si 比では酸化物系成分が多く含まれた．XRR/NR から Li-Si 膜は緻密で，基板との密着性に優れることが示唆された．AFM から試料表面に 300-500 nm 程度のナノ粒子を観測した．これらの結果から，APD 法で Li-Si 合金と酸化物成分からなるナノ複合体負極が得られたことが分かった．得られた充放電曲線から，APD 法で合成した Si 膜は，副反応による不可逆なリチウム取り込みが初回放電で進行するため，初回充放電効率が低く，サイクルとともに容量が減少した．Li-Si ナノ複合体膜では，Si 膜より初回反応効率は高く，Li/Si 比が大きくなるほど向上した．Li を Si や酸化物成分に予め導入しておくことで，副反応による Li 取り込みが抑制された．Fig. 1 に Li/Si 比を 0.58, 2.94 で作製した Li-Si 膜において，放電容量を 2000 mAh g^{-1} に規制して得られた充放電曲線を示す．50 サイクルまで可逆容量はほぼ減少せず，優れたサイクル安定性を示した．Li/Si 比 2.94 の試料では 0.58 試料と比べて，初期数サイクルでは大きな過電圧を示した．これは Li 酸化物成分が電子・イオン導電性に乏しく，電極内の導電抵抗が大きいためと考えられる．以上より，APD 法で Li-Si ナノ複合体負極を作製し，充放電特性を向上できる可能性を明らかにした．構成成分の組成，比率を制御し，電気化学特性を調べることで， Si 系負極の開発指針を得るモデル系としての活用が期待できる．

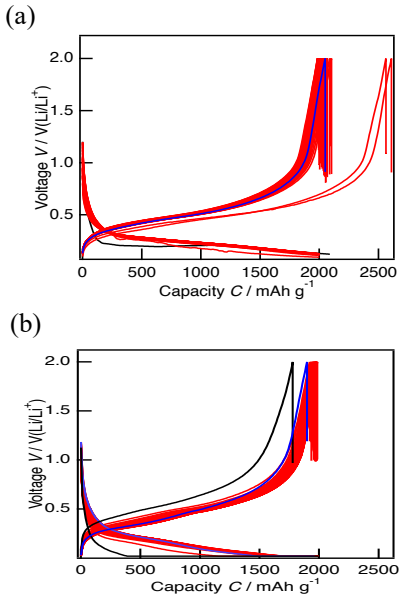


Fig. 1 Charge and discharge curves of Li-Si film anodes with different Li/Si ratios of (a) 0.58 and (b) 2.94.

参考文献

(1) M. Ashuri *et al.*, *Nanoscale* **2016,** 8, , 74-103.
(2) H. Randhawa, *Thin Solid Films* **1988,** 167 , 175-185.
(3) J. Hata et al., *BATTERIES & SUPERCAPS* **2019**, 2, 454-463.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Hollow-Structure Engineering of Silicon-Carbon Anode for Ultra-Stable Lithium-ion Batteries

○LIU HONGBIN[1]、CHEN YUN[1]、ZHAO YUE[1]、JIANG BO[1]、MA TINGLI[1*] (1. 九州工業大学)

Silicon anode has great potential to replace the graphite as the anode material in the next generation of lithium-ion batteries, due to its high theoretical capacity of 4200 mAh g^{-1} as fully intercalated with lithium. However, the volume expansion of the silicon materials during the lithiation-delithiation cycles largely restricts the practical application of silicon-based anodes.

In the research, we adopted the hollow-structure engineering strategy to develop the ultra-stable silicon/carbon anode for lithium-ion batteries. Hollow silicon nanotubes were in situ synthesized on carbon substrate (HSiNTs/CC) by reducing silicon oxide and corroding zinc oxide nanorods templates, and directly used as the anode without any binders or conductive additives. Electrochemical measurements indicated that HSiNTs/CC exhibits superior LIB performance with excellent cyclic stability performance (1420 mAh g^{-1} at 100 mA g^{-1} and 1026 mAh g^{-1} at 1000 mA g^{-1}) and good rate capability (93.7% retention at 100 mA g^{-1} and 98.3% at 1000 mA g^{-1}). The results demonstrated that thin hollow structures well suit to accommodate the volume expansion of silicon and improve the stability of Lithium-ion batteries, which shine some light on the reasonable design and preparation of silicon anode for ultra-stable Lithium-ion batteries.

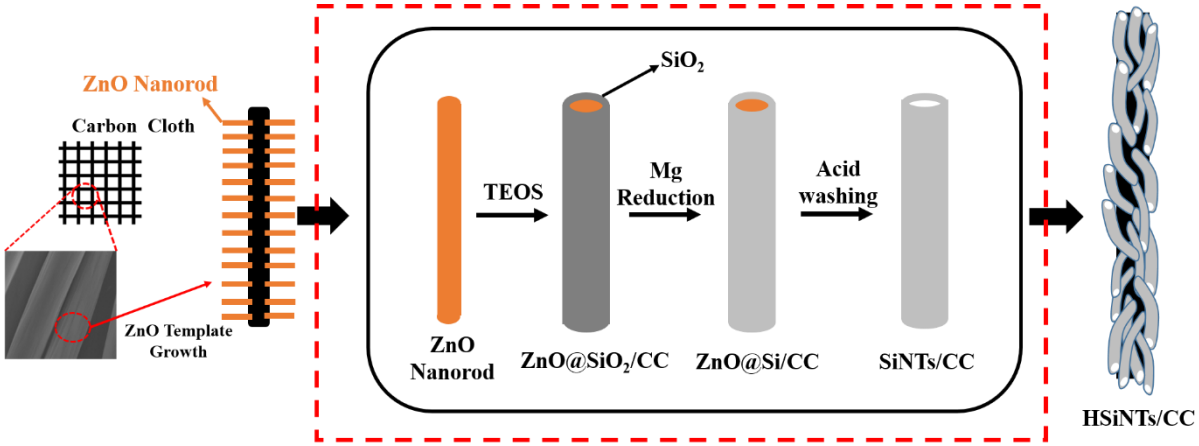


Figure. The synthetic process of HSiNTs/CC by reducing silicon oxide and corroding zinc oxide nanorods templates.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション5（一般講演）

座長:西川 慶(物質・材料研究機構)

2021年3月22日(月) 13:15 ～ 14:00 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1I13(一般講演)] リチウム金属負極の表面コーティングによる二次電池の長寿命化検討

○Yong Che[1]，Henghui Xu[2]，Yutao Li[2]，John Goodenough[2]，Fandong Meng[1]，髙橋 勉[1]，宮川絢太郎[3]，高柳良基[3]，齊藤貴也[3]（1. Enpower Japan Corp.、2. University of Texas at Austin、3.ソフトバンク株式会社）

13:15 ～ 13:30

[1I14(一般講演)] 金属リチウムの溶解析出制御を目的とした銅集電体の被膜設計

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

13:30 ～ 13:45

[1I15(一般講演)] 無機材料薄膜を被覆したリチウム金属負極の電気化学特性

吉川 輝武[1]、○田港 聡[1]、宮川 絢太郎[2]、齊藤 貴也[2]、森 大輔[1]、今西 誠之[1]（1. 三重大学、2. ソフトバンク株式会社）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1I13

リチウム金属負極の表面コーティングによる二次電池の長寿命化検討

○Yong Che[1]，Henghui Xu[2]，Yutao Li[2]，John Goodenough [2]，
Fandong Meng [1]，髙橋 勉 [1]，宮川絢太郎 [3]，高柳良基 [3]，齊藤貴也 [3]
（Enpower Japan Corp.[1]，University of Texas at Austin[2]，ソフトバンク株式会社 [3]）

An Artificial-SEI Strategy to Improve the Cycle Life of Secondary Batteries using Lithium Metal Anode

Yong Che,[1] Henghui Xu,[2] Yutao Li,[2] John Goodenough,[2]
Fandong Meng,[1] Tsutomu Takahashi,[1] Shuntaro Miyakawa,[3] Yoshiki Takayanagi,[3] and Takaya Saito[3]
(Enpower Japan Corp.,[1] University of Texas at Austin,[2] Softbank Corp.[3])

１．目的

リチウム（Li）金属は、高エネルギー密度全固体電池の負極材として注目されている。しかし、Li 金属の化学的また電気化学的な活性が非常に高いため固体電解質と反応し、固体電解質材料とセル性能の劣化を起こすという課題がある。我々は窒化リチウム（Li_3N）を Li 金属負極と固体電解質の界面に導入することによる全固体電池界面の安定化に関する研究を報告した [1]。本研究では、酸素化窒化炭素（OCN）ナノシートを Li 金属表面にコーティングし、OCN 被覆 Li 金属負極とポリマー系固体電解質を用いることによって、全固体電池のサイクル特性の向上を図る。

２．実験

OCN ナノシートは、バルク OCN 粉体から熱膨張・剥離法によって得られる。OCN 被覆 Li 電極は、Li 電極を OCN ナノシートが分散したプロピレンカーボネート（PC）の懸濁液中に 4 時間浸漬して作製された。フィルム状固体電解質は、NMP 溶剤に PVDF、LiTFSI、および OCN ナノシートを混入し、キャスト法と真空乾燥によって作製された。サイクル特性評価用の全固体対称セルは、OCN 被覆 Li 電極と上記フィルム状固体電解質により構成する。全固体フルセルは、OCN 被覆 Li 金属負極、上記フィルム状固体電解質と $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$（NMC）正極により構成する。サイクル特性の測定は、室温下、コインセルにより行った。

３．結果および考察

OCN 被覆 Li 電極とフィルム状 PVDF 系固体電解質を用いた全固体対称セルは、室温で安定なサイクル特性を示し、また、0.4 mA/cm^2 という電流密度に対応可能な高いレート特性を示した（Figure 1）。NMC 正極（目付量 1.8mg/cm^2）と組み合わせた全固体フルセルは、室温下、0.1mA/cm^2 の電流密度で 500 サイクル充放電後の容量保持率は 91.1%であり、クーロン効率も 99.7%を超えるレベルで維持している。

OCN コーティング前後と充放電測定前後のセルを解体し、Li 電極表面の SEM 観測と XPS 測定を行った。OCN コーティング層が Li 負極を用いた全固体電池のサイクル特性を著しく向上させたメカニズムについて、Figure 2 に示す模式図の様に推察される。まず OCN コーティングは Li 金属負極と PVDF 固体電解質フィルムとの直接接触を妨げ、Li 金属負極との反応による PVDF 固体電解質の劣化を防いだ。またセルの充放電に伴って Li と OCN コーティング層とが反応し、高い Li イオン導電性をもつ Li_3N を形成する。この in-situ 形成した Li_3N を含む SEI 層がデンドライトの発生を防ぎ、サイクル特性向上の要因だと考察した。

講演では有機電解液系 Li 金属電池における Li 表面コーティングの効果についても発表したいと考える。

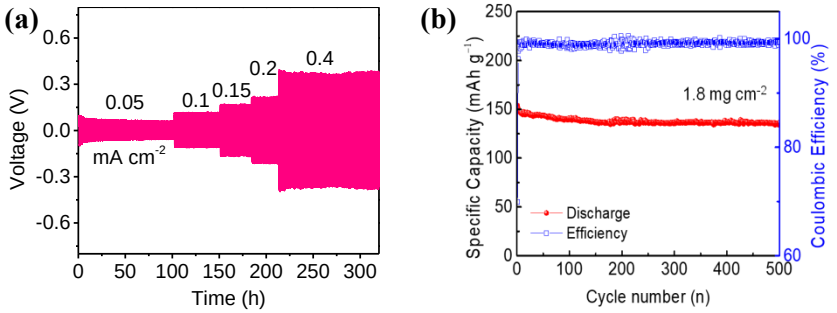


Fig. 1. a) Charge-discharge voltage profiles of Li-OCN/PVDF-LiTFSI-OCN//Li-OCN symmetric cell at 25 °C and at a current density of 0.05 to 0.4 mA/cm^2; b) Cycling performance and corresponding Coulombic efficiency of Li-OCN/PVDF-LiTFSI-OCN//NMC full cell at 25 °C, the NMC loading is 1.8 mg/cm^2.

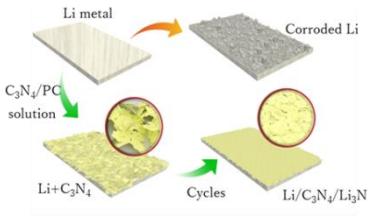


Fig. 2. Schematic illustration for the preparation of OCN-coated Li metal (Li-OCN) and the in-situ formation process of an artificial SEI on Li metal during cycling

(1) Henghui Xu, Yutao Li, John B. Goodenough, *Nano Lett.* **2018**, 18, 11, 7414-7418.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I14

金属 Li の溶解析出制御を目的とした銅集電体の被膜設計

○高宮洋飛，棟方裕一，金村聖志（東京都立大）

Surface coating of Cu current collector for uniform deposition/dissolution of Li metal

Hiroto Takamiya, Hirokazu Munakata, and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

スマートフォンやノートパソコンなど多くの電子機器の電源として利用されているリチウム二次電池の更なる高エネルギー密度化が求められている。このような背景の下、グラファイトの約 10 倍の理論容量（3860 mA h g^{-1}）を持つ金属 Li 負極が注目されている。しかし、金属 Li 負極での充放電反応、すなわち析出・溶解反応は Li デンドライト析出を伴い、可逆性に乏しいだけでなく安全性の面でも大きな問題となる。Li デンドライトの形成を抑制するためには、Li 析出の核生成の均一化が必要となる。先行研究においてはポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の高分子を用いた人工 SEI の形成がデンドライト抑制に有効なことが報告されている[1)]。しかし、高分子膜の存在が Li の析出形態に与える影響、すなわち核形成に及ぼす影響は明らかにされていない。そこで本研究では、PVDF 被覆銅箔上に Li を析出させた後、被膜を除去することでその詳細を明らかにし、それに基づくより適切な人工界面の設計を目指した。

２．実験

N,N−ジメチルアセトアミドに 10 wt.%となるように PVDF を加えて 72 時間以上撹拌して得た溶液を銅箔に塗工し、55 ℃に設定したホットプレートで乾燥することで厚さ 4 μm の PVDF 膜を有する銅箔を得た。これを作用極、金属 Li を対極として、電解液に 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ エチレンカーボネート:メチルエチルカーボネート= 3:7 (in vol).を用いたコインセルを作製し、電流密度を 0.1 mA cm^{-2} として、50 nm の厚みとなる様に Li の析出を行った。次に、テトラヒドロフラン(THF)で PVDF 膜を除去し、走査型電子顕微鏡(SEM)及びで X 線光電子分光法(XPS)を用いて Li の析出形態及び組成を分析した。比較のために、未修飾銅箔上に析出させた Li についても同様の検討を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に PVDF 被覆銅箔（PVDF 被覆除去後）、および未修飾銅箔上の Li の析出形態を示す。未修飾銅箔上では、Li がまばらに析出している様子が観察された (Fig. 1. (a))。一方、PVDF を被覆した銅箔上では、Li は平滑となり、明確な分布は認められなかった。(Fig. 1. (b))。この結果から、PVDF 被膜が存在することで、Li 析出の核生成が大幅に均一化されることが明らかとなった。Fig. 2 に各析出 Li の XPS 測定結果を示す。ここでは Li 析出の均一性を確認するため Ar エッチングを実施した。未修飾銅箔上に Li を析出させたサンプルでは一度目のエッチングで集電体である Cu 由来のピークが検出された。一方、PVDF を被覆した銅箔表面に Li を析出させたサンプルでは一度目のエッチングによる大きなスペクトル変化はなく、二回のエッチングを行うことで、集電体の Cu に由来するピークが確認された。本結果は SEM 観察の結果とよく一致しており、PVDF が均一な核生成を促すことが確認された。析出した Li の組成についても詳細な検討を行った。

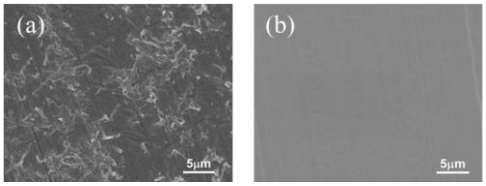


Fig. 1. SEM images of deposited Li on (a) bare and (b) PVDF-coated Cu current collectors. The PVDF coating was removed before the observation.

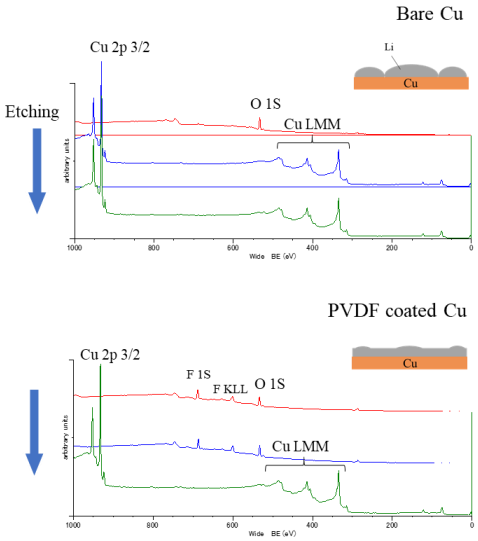


Fig. 2. XPS spectra of deposited Li on bare and PVDF-coated Cu current collectors.

1) J. Luo et al., Advanced Energy Materials, 8, 1701482 (2018).

謝辞 本研究は JST「戦略的国際共同研究プログラム (SICORP) 」の援助を得て実施されました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I15

無機材料薄膜を被覆したリチウム金属負極の電気化学特性

吉川輝武[1]，○田港　聡[1]，宮川絢太郎[2]，齊藤貴也[2]，森　大輔[1]，今西誠之[1]
（三重大[1]，ソフトバンク株式会社[2]）

Electrochemical Reactions of Lithium Metal Anode through Inorganic Membrane in Organic Electrolyte
Kamui Yoshikawa,[1] Sou Taminato,[1] Shuntaro Miyakawa,[2] Takaya Saito,[2] Daisuke Mori,[1] and Nobuyuki Imanishi[1]
(Mie Univ.,[1] SoftBank Corp.[2])

１．目的

高エネルギー密度を実現できる次世代型蓄電池として、リチウム金属負極を用いた二次電池が注目されている。リチウム金属負極は、電解液を還元分解して無機物と有機物の混合物からなる被膜を形成し、この内無機物の存在が電極反応に強く影響すると考えられている[1,2]。近年、スパッタリング法により無機材料薄膜を人工的に形成することで、リチウム金属負極における溶解析出反応のサイクル特性が改善することが報告された[3]。しかし、薄膜の膜厚や動作条件が電気化学特性や析出形態に与える影響は明らかでない。そこで本研究では、リチウム金属の電気化学特性をより効果的に制御することを目指し、無機材料薄膜の形成および厚みがリチウム金属の電気化学特性や析出形態に与える影響を調べた。

２．実験

被覆する無機材料として、リチウムイオン導電性を有する Li_3PO_4 を用いた。室温においてパルスレーザー堆積法（PLD 法）で銅箔またはリチウム金属上に直接 Li_3PO_4 薄膜を蒸着した。蒸着時間で被覆薄膜の膜厚を制御した。薄膜の構造や組成、膜厚を X 線回折および X 線光電子分光測定から評価した。作製した電極、電解液には 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ を支持塩とした EC/DEC(1:1 v/v%)を用いて 2032 型コインセルを作製した。定電流充放電試験や交流インピーダンス測定から無被覆および Li_3PO_4 を被覆した電極の電気化学特性を評価した。Li_3PO_4 薄膜蒸着後および電気化学反応後の電極表面状態を走査型電子顕微鏡（SEM）観察、エネルギー分散型 X 線分光法（EDX）より調べた。

３．結果および考察

X 線回折測定より、蒸着した Li_3PO_4 薄膜に由来する回折ピークを観測し、電極上に結晶性の Li_3PO_4 膜が堆積していることを確認した。薄膜の化学組成（Li/P 比）はおよそ 3 であり、1 時間蒸着した薄膜はおよそ 30 nm であることが分かった。Fig. 1 に電気化学反応前における無被覆および Li_3PO_4 を被覆したリチウム金属電極の表面 SEM 像を示す。無被覆電極は、目立った凹凸は確認されず平滑な表面を有することが分かった。一方 Li_3PO_4 被覆電極は、緻密な薄膜が堆積しているが、無被覆電極と比べて粗い表面を有することを確認した。PLD 法でリチウム金属電極に直接無機材料薄膜を堆積させることに成功した。

Li_3PO_4 被覆電極について対称セルを組んで 0.5 mAh cm^{-2} の条件で定電流充放電試験を行った結果、30 nm の Li_3PO_4 を被覆しても可逆的な溶解析出反応プラトーが観測された。150 サイクルにおいては過電圧の上昇も確認されず安定した反応が進行することを確認した。また、無被覆の電極と比較すると、同程度の反応電圧を示すことを明らかにした。Li_3PO_4 薄膜の厚みやセルの動作条件と電気化学特性、析出形態の関係について議論する。

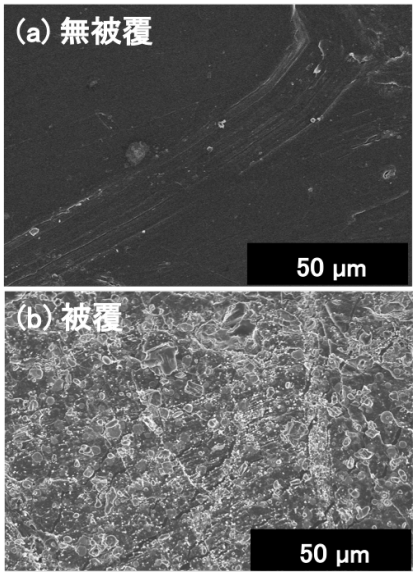


Fig. 1　Surface SEM images of the (a) uncoated and (b) Li_3PO_4-coated lithium metal electrodes.

参考文献

(1) S. Shiraishi, K. Kanamura and Z. Takehara, *Langmuir*, **13**, 3542 (1997).
(2) Y. Yamada and A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*,**162**, A2406 (2015).
(3) L. Wang, *et al*., *J. Power Sources*, **342**, 175 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション6（一般講演/学生講演）

座長:高井 茂臣(京都大学)

2021年3月22日(月) 14:00 ～ 14:45 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1I16(一般講演)] 泳動電着法を利用したLiイオン電池負極材料用ナノ粒子の電気化学計測

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

14:00 ～ 14:15

[1I17(一般講演)] Roll to Roll Liプレドープの高速化基礎検討

○鈴木 浩史[1]、薬師寺 広基[1]、山本 雅浩[1]、相田 一成[1]、直井 雅也[1]、小島 健治[1]（1. 武蔵エナジーソリューションズ株式会社）

14:15 ～ 14:30

[1I18(学生講演)] セルロースナノファイバーをバインダーに用いたLIB負極用ナノカーボン複合膜の開発

○本田 志穂[1]、原 正則[1]、吉村 雅満[1]（1. 豊田工業大学大学院）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1I16

泳動電着法を利用した Li イオン電池負極材料用ナノ粒子の電気化学計測

○米山直希，細矢　佳，津田哲哉，桑畑　進（阪大院工）

Electrochemical measurement of nano-sized particles for Li-ion battery negative electrode material by exploiting electrophoretic deposition technique

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り、この電極で活物質の材料そのものの特性を正確に捉え、材料設計にフィードバックすることは難しい。そのため、活物質の材料評価には、高速かつ高感度で分析可能な単粒子測定法を用いることが多い[1,2]。しかし、拡大鏡で目視しながら粒子にマイクロプローブ電極を接触させるため、ナノサイズの材料に適用することは現実的でない。当研究室では、泳動電着（EPD）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]。本研究では、この手法を次世代 Li イオン電池用負極活物質ナノ粒子へ適用するための電極作製条件、ならびに得られた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、結晶性のナノサイズ Si 粒子を用いた。アノードの Cu 線（直径 1.0 mm）とカソードの Pt 板が対面するように配置し、電着浴にはクエン酸を溶解したアセトンに電極活物質粒子および導電助剤（アセチレンブラック）を加えて分散させたものを使用した。そして、直流電圧を一定時間印加することで Cu 表面に粒子を析出させた。比較のため、ナノサイズ Si 粒子、アセチレンブラック、カルボキシメチルセルロースナトリウムを 80 : 10 : 10 wt%の比で混合して作製した合剤電極も準備した。作製した電極の電気化学的手法による迅速測定の評価は、Li 箔を対極に用いた 2 極式ビーカーセル中で行った。電解液には lithium bis(fluorosulfonyl)amide（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

Si ナノ粒子の充放電挙動を短時間かつ正確に分析するには、EPD 条件の最適化が必須である。調査の結果、電極間距離：2 cm、印加電圧：25 V とすることで、凝集を効果的に抑制しながら Si ナノ粒子の電着が行えることがわかった。作製した Si ナノ粒子担持 Cu 線電極を用いて得られたサイクリックボルタモグラムを **Fig. 1** に示す。合剤電極のボルタモグラムは、一般的に報告されている Si 電極と同様であったのに対し[3]、今回作製した電極を用いると、酸化還元波がより明瞭になり、ピーク電位は低速の充放電曲線の dQ/dV 解析によって得られる多段階な Si のリチウム化・脱リチウム化反応の電位とほぼ一致していた。このように EPD 条件を最適化することで、単粒子測定法が適用不可なナノサイズの粒子に対しても、微量粒子測定法によって材料評価ができることを明らかとした。

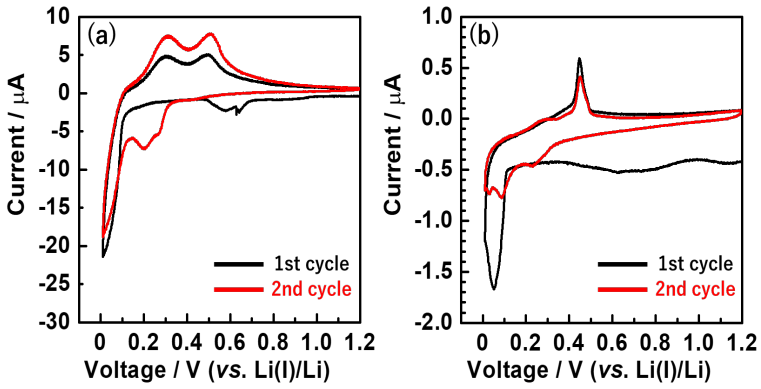


Fig. 1 Cyclic voltammograms recorded at the Si nanoparticle electrodes prepared by (a) a conventional coating method and (b) an EPD method in a 16.7-83.3 mol% Li[FSA]-[C_2mim][FSA]. The scan rates were 0.2 mV s^{-1}.

(1) I. Uchida, H. Fujiyoshi, S. Waki, *J. Power Sources*, **1997**, 68, 139-144.
(2) K. Nishikawa, H. Munakata, K. Kanamura, *J. Power Sources*, **2013**, 243, 630-634.
(3) K. Hosoya, T. Tsuda, S. Kuwabata, *J. Power Sources*, **2020**, 459, 228041.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I17

Roll to Roll Li プレドープの高速化基礎検討

○鈴木 浩史[1], 薬師寺 広基[1], 山本 雅浩[1], 相田 一成[1], 直井 雅也[1], 小島 健治[1]
(武蔵エナジーソリューションズ[1])

Acceleration of Pre-Lithiation Process

Hirobumi Suzuki[1], Hiroki Yakushiji[1], Masahiro Yamamoto[1], Kazunari Aita,[1] Masaya Naoi,[1]and Kenji Kojima[1]
(Musashi Energy Solutions Co., Ltd.[1])

１．目的

近年、ドローンやHEV/EV など移動体用途に向け大型蓄電池市場の一層の拡大が見込まれている。将来的には高エネルギー密度かつ高安全性の全固体電池が望まれているが普及にはまだ時間を要すると見込まれ、それまでの過渡期において現在の液系LIBの発展版にあたる先進LIBの登場が期待されている。先進LIBを想定した材料としては高容量タイプのシリコン系負極材などが挙げられるが、低い初期クーロン効率などの課題がある。この一つの解決策として「プレドープ技術」が挙げられるが、実際のLIB量産製造プロセスへの落とし込みが難しい。こうした背景を基に我々は、電気化学的にLiイオンを負極電極中に挿入する「湿式ドープ法」をベースとしたRoll to Roll Liプレドープ技術を開発した[1,2]。本技術は、Roll to Rollで電極を処理でき既存のLIB生産プロセスを大きく変更する必要が無いという利点がある[3,4]。一方で、高速ドープ時の電圧上昇やLi析出等の課題があったが、槽内の温度及び電解液流動を最適化することで処理速度を約10倍に向上させることが出来た。本発表ではこれらの効果につき報告する。

２．実験

ドープ対象電極の両面に対向するようLi箔を配置した小型フローセルを作製した。小型フローセルはRoll to Roll Liプレドープ処理装置の構造を模して、ドープ対象電極とLi箔の間にはセパレータを挟まず、電解液を流動させられる構造になっている(Fig.1)。ドープ対象電極としてはシリコン系電極(活物質比率SiO 15%/グラファイト 85%, 初回充放電効率85%) を用いた。電流密度を変えて初回充放電容量 (6.0mAh/cm2) までドープを行い、各電流密度におけるドープ中の電圧変化とLi析出状態を評価した。同様にして、フローセル中に流す電解液の液温、流速を変化させ、ドープ挙動の変化について比較した。また別途、電極の不可逆容量分(0.88mAh/cm^2) までドープした場合の電極を用いてラミネートセルを作製し、ドープ後電極を用いたセルの初回充放電容量、及び初回クーロン効率を評価した。

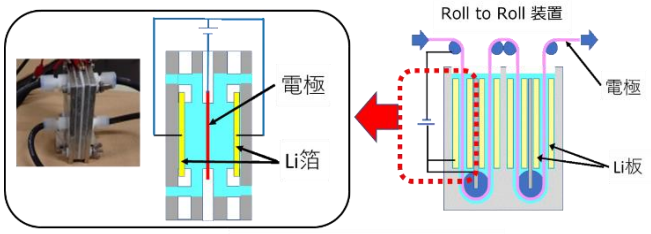


Fig.1 小型フローセルの構造

３．結果および考察

液温 25℃で液が静止している条件では電流密度 20mA/cm^2 を超えると、フローセルの極間電圧が上昇して反応が進行しなくなり、電極表面にも Li 析出が確認された。次に液温 25℃で、ドープ中に電解液を流速 4cm/sec で循環させ続けたところ、電圧上昇、Li 析出ともに電流密度 60mA/cm^2 付近まで抑制される傾向が見られた。電解液の流速を 4cm/sec に保ち、液温を 60℃にすると電圧上昇、Li 析出ともに少なくとも 90mA/cm^2 付近まで抑制される傾向が見られた(Fig.2)。流速 4cm/sec、液温 60℃の条件で得られたドープ後電極のセル特性を評価したところ、初回クーロン効率は 99.4%となり、活物質の不可逆容量分がプレドープにより補われたことが確認できた。本検討の系においては、電解液中の Li イオン輸送速度は電圧上昇に、液温は電極上の Li 挿入反応速度、即ち Li 析出に対しそれぞれ支配的な因子であると考えられる。また、両因子は相互に影響を及ぼし合う関係になっていると推測され、十分な液流動を行うことで液温による Li 析出の抑制効果も併せて大きくなると考えられる。

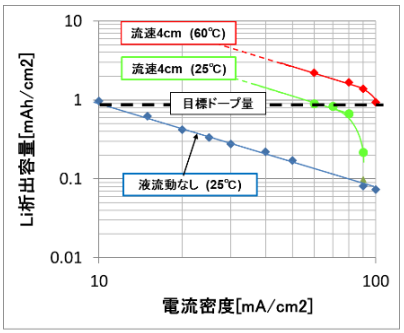


Fig.2 電流密度に対するLi析出点の容量

1)小島健治, 近畿化学協会セミナー要旨集(2018).
2)小島健治ほか, リチウムイオン二次電池用シリコン系負極材の開発動向, シーエムシー出版(2019).
3) H. Yakushiji, The Battery show 2019.
4) J. Ronsmans, 9th International AABC Europe (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I18

セルロースナノファイバーをバインダーに用いたLIB負極用ナノカーボン複合膜の開発

○本田志穂，原正則，吉村雅満 (豊田工大院)

Development of Nanocarbon Composite Films for LIB Anodes Using Cellulose Nanofiber as Binders

Shiho Honda, Masanori Hara, and Masamichi Yoshimura (Toyota Tech. Inst.)

1．目的

近年，携帯電子機器や電気自動車の開発が進み，その電源としてリチウムイオン二次電池(LIB)が広く用いられている[1]．現在，LIBの電極には電極活物質を固定するためのバインダーとして高価なポリフッ化ビニリデン(PVDF)等が用いられ，また電極作製時にN-メチルピロリジン(NMP)などの有機溶剤を必要とするため，より安価で取り扱いの容易な材料の利用が求められている．さらに，集電体として金属基板(Cu，Al箔など)を用いるため，LIBの質量が増加し，重量当たりのエネルギー密度や容量密度が低下することや，金属基板と電極材料との密着性が弱く，剥離や導電性低下が起きることなどが課題となっている．最近，新規なカーボン複合膜としてセルロースナノファイバー(CNF)をカーボンナノチューブ(CNT)と複合化した導電性薄膜が報告されている[2]．この複合膜を集電体として用い[3]，さらにCNFをバインダーに用いた活物質層と重ねることでナノ複合二層膜を作製することが可能である．本研究では広く負極活物質として用いられているグラファイトを使用し，PVDF, NMP，金属箔に代わりカーボン材料のみ(CNF, CNF，グラファイト)で自立膜を形成する負極の開発を目的として，電極の作製と構造解析，電極特性の調査を行った．

2．実験

活物質層と集電体層からなるナノ複合二層膜はgraphite/ CB/ CNFおよび，CNT/ CNF分散液を真空ろ過し作製した(Fig. 1)．作製した複合膜の構造は走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察し，シート抵抗は四探針法で測定した．Li金属を対極として用いたハーフセルにより電極の特性評価を行い，充放電特性は定電流法により行った．0.01～3 Vの範囲でCレートを0.1～2.0 Cで3サイクルずつ変えた後0.5 Cで合計100サイクルまで測定した．

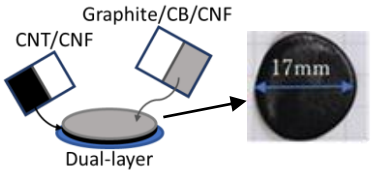


Fig. 1 Fabrication of dual-layer membranes by vacuum filtration

3．結果および考察

作製した自立型複合膜は柔軟性が高く，四探針法で15.2 Ω/sqのシート抵抗を示し，SEM像よりCNFが導電性のグラファイトやCNTを固定するバインダーとしての役割を果たしていることが確認できた．Fig. 2に作製した二層構造複合電極，及び比較のため活物質層及び集電体層単層，従来の銅箔集電体を用いた電極(面積1.54 cm^2)の充放電特性を示す．二層構造複合電極は，0.1～2.0 Cで3サイクルずつ電流値を変えて充放電測定を行ったところ，0.5 Cで平均284 mAh g^{-1}の放電容量が得られた．0.2 Cで測定した二層構造複合膜, 活物質層及び集電体層単層を負極に用いたLIBはそれぞれ放電容量404.2, 305.2, 302.7 mAh g^{-1}を示し，一般的なグラファイトの放電容量300~350 mAh/gに到達している[4]．銅箔を集電帯に用いた場合，CNFをバインダーに用いたグラファイトスラリーは銅箔との接着性が弱いために放電容量が著しく低下したと考えられる. 本研究においてLIBの負極にバインダーとしてのPVDFやNMPを用いない安価で取り扱いが容易なカーボン電極としてグラファイト/CNT/CNF複合膜の作製に成功した.CNT/CNF層が，従来の金属箔に代わる軽量薄膜集電体として使用されることで，電極の総質量を減らすことができ電極総重量当たりのエネルギー密度が向上する．発表では得られた複合膜の界面構造及び充放電前後の電極の状態の評価結果を併せて報告する．

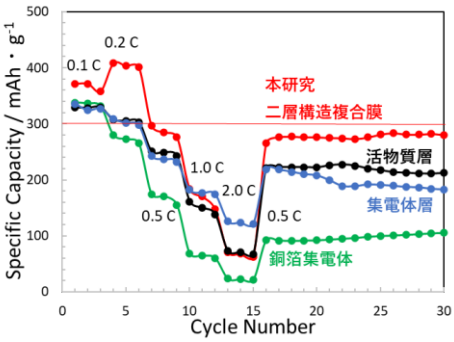


Fig. 2. Cycle stability of electrodes

(1) H. Sakabe, *Chishitsu News* **670**, 8-12, (2010).
(2) C. Chen, *et al.*, *Compos. Sci. Tech.* **156**, 103-108, (2018).
(3) S. Chao, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 10695-10701, (2015).
(4) C. de las Casas, W. Li, *J. Power Sources* **208**, 74-85, (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション7（一般講演/学生講演）

座長:萩原 理加(京都大学)

2021年3月22日(月) 15:15 ～ 16:00 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1I19(学生講演)] 高安全性と大容量を両立したLIB負極用の TiO_2-TiN/Sn-SnO_2複合皮膜の創製および電気化学特性評価

○陳 雪雯[1]、呉 松竹[1]、松原 孝至[1]、日原 岳彦[1]、八代 仁[2]（1. 名古屋工業大学、2. 岩手大学）

15:15 ～ 15:30

[1I20(学生講演)] ４V級カリウムイオン電池用有機電解液の開発

○保坂 知宙[1]、松山 達央[1]、久保田 圭[1,2]、多々良 涼一[1,2]、駒場 慎一[1,2]（1. 東京理科大学、2. 京都大学ESICB）

15:30 ～ 15:45

[1I21(一般講演)] 金属カリウムによる有機電解液の不純化がカリウムイオン電池特性に与える影響

○多々良 涼一[1,2]、松山 達央[1]、保坂 知宙[1]、久保田 圭[1,2]、安野 聡[3]、駒場 慎一[1,2]（1. 東京理科大学、2. 京都大学ESICB、3. 公益財団法人高輝度光科学研究センター）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1I19

高安全性と大容量を両立したLIB負極用の TiO_2-TiN/Sn-SnO_2 複合皮膜の創製および電気化学特性評価

○陳 雪雯[1]，呉 松竹[1]，松原 孝至[1]，日原 岳彦[1]，八代 仁[2]（名工大[1]，岩手大[2]）

Fabrication and electrochemical characterization of TiO_2-TiN/Sn-SnO_2 composite films for LIB anode electrodes with high safety and large capacity

○CHEN Xuewen[1], Song-Zhu Shochiku Kure-Chu[1], Takashi Mastubara[1], Takehiko Hihara[1], Hitoshi Yashiro[2] (Nagoya Institute of Technology[1], Iwate University[2])

１．目的

近年、リチウムイオン電池(LIB)が電気自動車や電気貯蔵装置に扱うため高安全性と高容量を求めている。従来の黒鉛材料の代わりに高作動電位を持ち、耐食性と構造安定性が高い TiO_2 系負極材料に注目した。しかし、TiO_2 の導電性が低いという問題点が挙げられ、更なる高性能負極材料としての応用には妨げている。我々の過去の研究では、硝酸系電解液中でアノード酸化法を用いて TiO_2 と TiN を同時に形成させ、良い導電性があるナノポーラス構造酸化膜が作成できた。本研究では高理論容量を持つ Sn (994 mA h g^{-1})を電気メッキと SnO_2 (711 mA h g^{-1}) 泳動電着を組み合わせたハイブリッド電析法を用いて TiO_2-TiN 複合膜に導入し、高安全性と大容量を両立できる負極材料の創製を目的とする。

２．実験

純 Ti 板(99.5%) を硝酸系電解液中でのアノード酸化によりナノポーラス TiO_2-TiN 複合膜を形成した後、$SnSO_4$ と $SnSO_4$ + K_2SO_3 水溶液中でそれぞれハイブリッド電析法を用いて Sn 系物質を複合膜中に析出させた。区別するために、TiO_2-TiN/[Sn^{2+}]と TiO_2-TiN/[Sn^{2+}]+[SnO_3^{2-}]と省略する。複合膜の特性評価は表面状態 FE-SEM、化学組成 EDS、化学結合分析に XPS、断面構造 TEM を用いて調べた。電気化学特性を調べるために熱処理した複合膜を作用極とし、対極に Li 金属、電解液に 1M $LiPF_6$ / EC + EMC + DMC (1:1:1 vol%)を用いてフラットセルで半電池を作製し、CV 測定、EIS 測定と定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

硝酸系電解液中でのアノード酸化によりナノポーラス TiO_2-TiN 複合膜を形成した後、ハイブリッド電析法を用いて Sn 系物質を複合膜中に析出させ、TiO_2-TiN/Sn-SnO_2 複合膜の作製ができた。XPS の結果によって、Sn-SnO_2 が表面に大量に存在し、内部には Sn と Ti 元素のピークが同時に検出するため、ナノポーラス構造内部にも Sn-SnO_2 が存在している。複合膜内部の構造が Fig.1a の挿入図のように考えられる。Fig.1(a)では、ナノポーラス TiO_2-TiN に TiN が生成したため、全体的な内部抵抗が半導体より著しく改善された。また、TiO_2-TiN/[Sn^{2+}]の電析物に Sn 金属が主体となるためより小さい内部抵抗(24.7 Ω)を示し高導電性を持っている。Sn 酸化物が主体となっている TiO_2-TiN/[Sn^{2+}]+[SnO_3^{2-}]複合膜も内部抵抗(43.2 Ω)が TiO_2-TiN より約 80%改善できた。Fig.1(b)では、TiO_2-TiN 複合膜の初期サイクルに放電容量が 391.9 μA h cm^{-2} であり、40 サイクルまで 84.1%の高容量維持率を示した。Sn 系物質の電析により形成した TiO_2-TiN/[Sn^{2+}]複合膜が最も大きい初期放電容量(2386.1 μA h cm^{-2})を示し、TiO_2-TiN より約 6 倍向上することができた。40 サイクル後でも、TiO_2-TiN より約 5 倍の高容量を示した。一方、Sn 酸化物が主体となっている TiO_2-TiN/[Sn^{2+}]+[SnO_3^{2-}]複合膜は 40 サイクルまで TiO_2-TiN より 2 倍以上の高放電容量(1037.5 μA h cm^{-2})を示し、TiO_2-TiN/[Sn^{2+}]複合膜より高い容量維持率(56.5%)を示した。

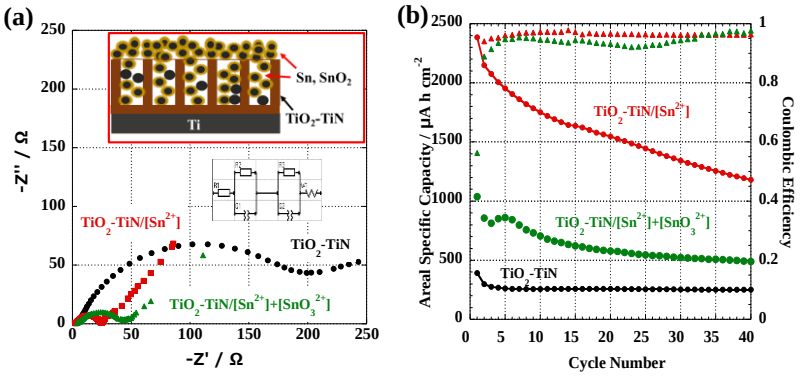


Fig.1 TiO_2-TiN and TiO_2-TiN/Sn-SnO_2 composite films (a) EIS Nyquist plots; (b) capacity retention (1st cycle-30 μA cm^{-2}, 2nd ~ 40th cycle-80 μA cm^{-2})

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I20

4 V 級カリウムイオン電池用有機電解液の開発

○保坂 知宙 [1]，松山 達央 [1]，久保田 圭 [1,2]，多々良 涼一 [1,2]，駒場 慎一 [1,2]（東京理科大 [1]，京大 ESICB[2]）

Development of Nonaqueous Electrolytes for 4 V-Class K-Ion Batteries
Tomooki Hosaka,[1] Tatsuo Matsuyama,[1] Kei Kubota,[1,2] Ryoichi Tatara,[1,2] and Shinichi Komaba [1,2]
(Tokyo Univ. Sci.,[1] ESICB, Kyoto Univ.[2])

1．目的

我々は希少元素、有毒元素を使わないカリウムイオン電池に注目し、正極に $K_2Mn[Fe(CN)_6]$、負極に黒鉛を用いるカリウムイオン電池が 4 V 級の高い作動電圧を示すことを報告している [1]。しかし、カリウムイオン電池では、KPF_6-炭酸エステル系電解液中で負極上に形成する固体電解質界面相 (SEI) による不動態化が不十分であり、電解液の還元分解が継続して起こるため、低いクーロン効率と容量劣化が課題である。したがって、安定な SEI を形成する新たな電解液の開発が求められている。さらに、「高い酸化耐性」と「集電体 Al 箔の不動態化」も不可欠な特性である。本研究では、異なる電解質塩・電解液溶媒・濃度がこれらの特性に与える影響を系統的に調査し、4 V 級カリウムイオン電池用の高濃度 $KN(SO_2F)_2$ (KFSA)/グライム電解液 [2,3] と KPF_6-KFSA 二元塩電解液 [4] を開発した (Fig. 1)。

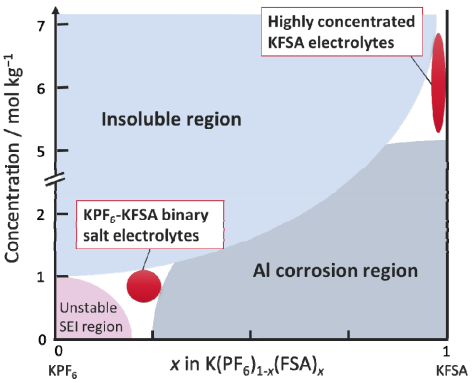


Fig. 1 KPF_6-KFSA molar ratio vs. concentration plot for the electrolytes developed in this study.

2．実験

電解質塩として KPF_6 と KFSA を単独または混合して用い、これを炭酸エステル混合溶媒 (EC:DEC, EC:PC) またはモノグライム溶媒 (G1) に溶解し、 種々の電解液を調製した。電解液中の Al 箔の腐食挙動を 3 極式セルにおいて電位保持試験により調査した。定電流充放電試験はコインセルを使用し、正極に $K_2Mn[Fe(CN)_6]$合剤電極、負極に黒鉛電極を用いてフルセル特性を評価した。充放電試験後の黒鉛負極の表面被膜を SPring-8 の BL46XU にて硬 X 線光電子分光法により調査した。

3．結果および考察

KFSA 塩は G1 溶媒に 7 mol kg^{-1} (≡ m) 程度の高濃度に溶解し、高濃度化により高電位での Al 腐食が抑制されただけでなく、7 m KFSA/G1 電解液を用いることで黒鉛電極は高いクーロン効率を示した。当該電解液中でサイクル後の黒鉛表面には FSA^-イオンの分解物を含む薄い SEI が形成しており、これが継続的な電解液分解を抑制したと考えられる。Figure 2 に黒鉛 || $K_2Mn[Fe(CN)_6]$フルセルの放電容量の推移を示す。KPF_6 電解液と比較して、7 m KFSA/G1 電解液を用いたフルセルは良好な長期サイクル特性を示した。

また、Al 箔不動態化に有効な KPF_6 と SEI 形成に有効と期待される KFSA を混合して KPF_6-KFSA 二元塩電解液を調製した。混合する KPF_6/KFSA のモル比が 3 以上の電解液は Al 箔を不動態化し、Al 箔上に塗布した $K_2Mn[Fe(CN)_6]$正極の可逆的な電極反応を可能にすることが分かった。また、黒鉛負極は KPF_6 電解液よりも二元塩電解液中で高いクーロン効率を示した。さらに、異なる溶媒が正・負極の電気化学特性に与える影響を調査したところ、$K_2Mn[Fe(CN)_6]$ 正極が EC:PC 電解液中で高いクーロン効率を示した。最終的に、1 m $K(PF_6)_{0.75}(FSA)_{0.25}$/EC:PC 電解液を用いることでフルセルの高いクーロン効率と 500 サイクルの安定充放電を達成した (Fig. 2)。発表では、電解液の酸化耐性の溶媒依存性や黒鉛電極の表面被膜の詳細についても議論する。

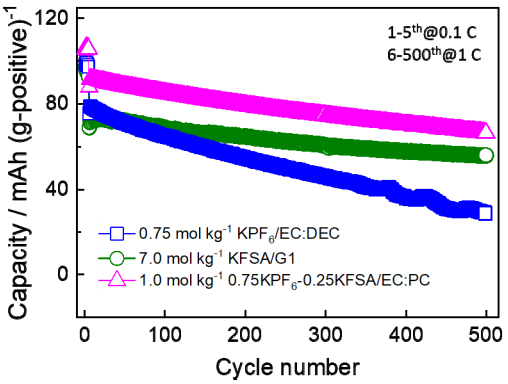


Fig. 2 Capacity retention of graphite||$K_2Mn[Fe(CN)_6]$ full cell filled with 0.75 m KPF_6 / EC:DEC, 7.0 m KFSA / G1, and 1.0 m $K(PF_6)_{0.75}(FSA)_{0.25}$ / EC:PC.

(1) T. Hosaka, S. Komaba et al., *Chem. Rev.*, **120**, 6358 (2020).
(2) T. Hosaka, S. Komaba et al., *Chem. Commun.*, **54**, 8387 (2018).
(3) T. Hosaka, S. Komaba et al., *J. Mater. Chem. A*, **8**, 23766 (2020).
(4) T. Hosaka, S. Komaba et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 34873 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I21

金属カリウムによる有機電解液の不純化がカリウムイオン電池特性に与える影響

○多々良 涼一[1,2]，松山 達央[1]，保坂 知宙[1]，久保田 圭[1,2]，安野 聡[3]，駒場 慎一[1,2]
（東京理科大学[1]，京都大学 ESICB[2]，公益財団法人高輝度光科学研究センター[3]）

Electrochemical Performance of the Potassium-ion Cell in the presence/absence of the Potassium Metal
Ryoichi Tatara,[1,2] Tatsuo Matsuyama,[1] Tomooki Hosaka,[1] Kei Kubota,[1,2] Satoshi Yasuno[3] and Shinichi Komaba[1,2]
(Tokyo Univ. Sci.,[1] ESICB, Kyoto Univ.,[2] Japan Synchrotron Radiation Research Inst.[3])

１．目的

我々はこれまで希少元素、有毒元素を使わないカリウムイオン電池に注目し、正極に $K_2Mn[Fe(CN)_6]$、負極に黒鉛を用いたカリウムイオン電池が 3.5 V の平均放電電圧を示すことを報告してきた[1]。しかしながらこの全電池では、金属カリウムを対極とした半電池から予想される理想充放電曲線よりも大きな不可逆容量を示している。一方で過去の報告によれば、金属カリウムを事前に浸漬させた電解液を用いることで全電池の不可逆容量が減少することや[2,3]、金属カリウムを対極とした半電池を静置するだけで Sb 電極上に表面被膜が形成されることが述べられており[4]、活性の高い金属カリウムと有機電解液の反応生成物による不純化が表面被膜及び電池特性に大きな影響を与えることが予想される。本研究では、金属カリウムと有機電解液中のカリウム塩との反応生成物がカリウムイオン電池特性に与える影響について調査した。

２．実験

ベース電解液として、KPF_6 と KFSA の混合電解液である 1 mol kg^{-1} $K(PF_6)_{0.75}(FSA)_{0.25}$ / EC:DEC (1:1 v/v)溶液を用いた[5]。ここで FSA は bis(fluorosulfonylamide)、EC は ethylene carbonate、DEC は diethyl carbonate である。このベース電解液に金属カリウム片を 3 週間浸漬させたもの (K-KPF_6:KFSA)、KFSA/EC:DEC に金属カリウム片を浸漬後に取り出してから KPF_6 塩を溶解したもの (K-KFSA)、KPF_6/EC:DEC に金属カリウム片を浸漬後に取り出してから KFSA 塩を溶解したもの (K-KPF_6) の 3 種類の電解液を新たに調製した。定電流充放電試験には三極式セルを使用し、作用極に黒鉛合剤電極、参照極に Ag/Ag^+電極、対極には過剰容量の $K_2Mn[Fe(CN)_6]$合剤電極を用いて、カリウム金属フリーの電極構成で電気化学測定を行った。

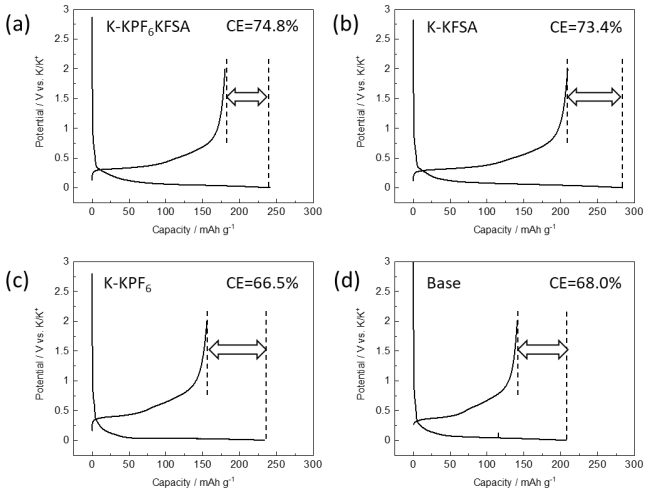


Fig. 1 (a) Initial charge/discharge curves of graphite negative electrodes tested in (a) K-KPF_6:KFSA, (b) K-KFSA, (c) K-KPF_6, and (d) base electrolytes.

３．結果および考察

4 つの電解液、K-KPF_6:KFSA、K-KFSA、K-KPF_6、ベース電解液中での黒鉛負極の初回充放電曲線を **Fig. 1a-d** にそれぞれ示す。ベース電解液を用いた場合には初回クーロン効率が 68.0 %と低く、130 mAh g^{-1} 程度の可逆容量しか得られないのに対して、K-KPF_6:KFSA および K-KFSA を用いた場合にはそれぞれ 74.8 %、73.4 %と高効率を示し、200 mAh g^{-1} 程度の可逆容量が得られた。また、K-KPF_6 を用いた場合にはベース電解液を用いた場合と同程度の低いクーロン効率、可逆容量を示した。このことから、金属カリウムの浸漬処理では、KFSA と金属カリウムの反応生成物が電解液中に溶解して不純化が起こり、初回クーロン効率の向上および大きな可逆容量に寄与したと考えられる。当日は金属カリウムと反応した有機電解液の分析結果や、充放電を経て生成した電極表面被膜についても議論する。

(1) X. Bie, S. Komaba, *et al., J. Mater. Chem. A*, **5**, 4325 (2017).
(2) T. Hosaka, S. Komaba, *et al., Chem. Commun*., **54**, 8387 (2018).
(3) H. Onuma, R. Tatara, S. Komaba, *et al., ACS Energy Lett.*, **5**, **9**, 2849 (2020).
(4) L. Madec, H. Martinez, *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 34116 (2018).
(5) T. Hosaka, S. Komaba, *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12,** 34873 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション8（一般講演/学生講演）

座長:喜多條 鮎子(山口大学)

2021年3月22日(月) 16:00 ～ 17:00 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1I22(学生講演)] Naイオン電池用硫酸バナジウム新規正極材料の電気化学特性

○西尾 陽[1]、伊舎堂 雄二[1]、中本 康介[1,2]、南 浩成[3]、泉 博章[3]、猪石 篤[1,2]、岡田 重人[1,2] （1. 九州大学、2. 京都大学　ESICB、3. スズキ株式会社）

16:00 ～ 16:15

[1I23(学生講演)] 3,6-ジフェニルテトラジンの Naイオン電池正極特性

○渡辺 隼[1]、古澤 将樹[2]、田島 正俊[3]、中本 康介[2]、岡田 重人[2]、アルブレヒト 建[2,4] （1. 九大院総合理工学府、2. 九大先導研、3. 九大院統合新領域、4. JSTーさきがけ）

16:15 ～ 16:30

[1I24(一般講演)] グライム系電解液に適合する Naイオン蓄電池正極用層状酸化物の合成

○時田 祐輔[1]、久保田 圭[1,2]、多々良 涼一[1]、ムスタファ ゴクタス[3]、フィリップ アデルヘルム[3]、駒場 慎一[1,2] （1. 東京理科大学、2. 京都大学ESICB、3. ベルリン・フンボルト大学）

16:30 ～ 16:45

[1I25(一般講演)] Na欠損型層状酸化物の Na補填用電極添加剤の開発

○松﨑 正義[1]、黒木 和俊[1]、時田 祐輔[1]、久保田 圭[1]、多々良 涼一[1]、梅津 和照[2]、岡田 宣宏[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 旭化成（株））

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

1I22

Na イオン電池用硫酸バナジウム新規正極材料の電気化学特性

○西尾 陽[1]，伊舎堂 雄二[1]，中本 康介[1,2]，南 浩成[3]，泉 博章[3]，猪石 篤[1,2]，岡田 重人[1,2]
（九大[1]，京大 ESICB[2]，スズキ株式会社[3]）

Electrochemical Properties of Novel Vanadium Sulfate Cathode Materials for Na-Ion Batteries
Akira Nishio,[1] Yuji Ishado,[1] Kosuke Nakamoto,[1,2] Hironari Minami,[3] Hiroaki Izumi,[3] Atsushi Inoishi,[1,2] and Shigeto Okada[1,2] (Kyushu Univ.,[1] ESICB, Kyoto Univ.[2] Suzuki Motor Corp.[3])

1．目的

近年、大型二次電池の需要の高まりとともに原材料コストと環境負荷の低減が求められており、Li イオン電池にとって代わる次世代二次電池として Na イオン電池が注目されている。一方で、Na の標準電極電位は Li に比べ 0.33 V 程貴であり、セル電圧はその分低くなる。また、Li イオンの 2 倍のイオン体積を持つ Na イオンの出入りに適したオープンな結晶構造が望まれる。それらの問題を解決するため、電気陰性度の大きな硫黄による大きなインダクティブ効果で高電圧が期待でき、Na イオンの広い拡散パスを確保した硫酸系ポリアニオン正極が検討されてきた。その中でも $Na_2Fe_2(SO_4)_3$ は Fe^{2+}/Fe^{3+}の酸化還元を中心とした平均電圧 3.8 V vs. Na/Na^+、初回可逆容量 102 mAh g^{-1} の良好な電池特性を示す[1]。一方で、硫酸基を含有するポリアニオン正極材料では、高電圧ながらこれまで M^{2+}/M^{3+}（M: 遷移金属）の酸化還元反応の利用のみにとどまっており、さらに高酸化数の M^{3+}/M^{4+}の酸化還元反応を用いることでより高い電位での充放電反応が期待される。本研究では、合成のみ報告例[2]のある新規正極材料として $NaV(SO_4)_2$ (NVS)に着目し、V^{2+}/V^{3+}と V^{3+}/V^{4+}の酸化還元反応を狙うことで硫酸系ポリアニオン正極材料のさらなる高電位化を検討した。

2．実験

NVS はゾルゲル法を用いて合成した。V_2O_5 と $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ を水中にて 80°C、1 時間混合し、Na_2SO_4 と $(NH_4)_2SO_4$ を加えさらに 4 時間攪拌した後、蒸発乾固した混合物を 375°C、12 時間、Ar+5%H_2 ガス流通下で焼成することにより目的物を得た。作用極は NVS:導電助剤:結着剤=70:25:5（重量比）で混合し、ペレットもしくは Al 箔に塗布することにより作製した。NVS の正極特性は、電解液に 1 M $NaPF_6$ in EC:DEC (1:1 in vol.)、負極に Na 金属を用いた 2032 コインセルで評価した。第一原理計算は VASP を用いて PAW 法により行い、得られたエネルギーから充放電電圧を算出した。交換相関汎関数に GGA を使用し、V について Hubbard U 補正（4.25 eV）を適用した。

3．結果および考察

合成した粉末の XRD パターンは既報[2]と同様の空間群 *C*2/*m* で帰属され、Rietveld 解析の結果、単相で合成されたことが確認された。Fig. 1 に NVS 合剤電極の充放電曲線を示す。Na^+挿入/脱離過程では平均電位約 2.3 V（vs. Na/Na^+）で放充電することが確認された一方、初期組成からの Na^+脱離時では 4.1 V に達した後、充電容量が理論容量を大きく越え分解反応と考えられるプロファイルが得られた。コインセルを分解し得た作用極の *ex-situ* XAFS 測定の結果、Na^+挿入/脱離過程では V^{2+}/V^{3+}の可逆的な酸化還元反応が起こることが示唆されたが、初期組成からの Na^+脱離過程における過充電後のスペクトルの変化は確認されなかった。第一原理計算の結果、初期組成からの Na^+脱離反応は 4.7 V にて起こると推定され、初期の OCV から反応電位に達する過程で電解液の電気分解や活物質の溶出等、何らかの副反応が起こることが示唆された。

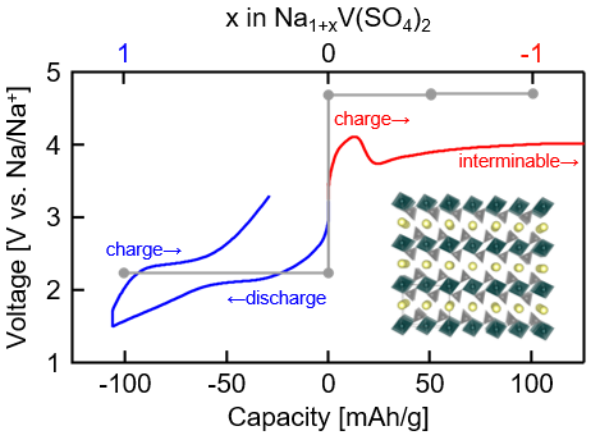


Fig. 1. Experimental charge/discharge curves (red line for Na^+ deinsertion start, blue line for Na^+ insertion start) and calculated voltage profiles (gray line) of NVS cathode. Crystal structure of NVP is inserted at the bottom right.

(1) P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S.-C. Chung, and A. Yamada, *Nat. Commun.*, **5**, 4358 (2014).
(2) L. L. Driscoll, A. J. Wright, and P. R. Slater, *Dalton Trans.*, **47**, 13535 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I23

3,6-ジフェニルテトラジンの Na イオン電池正極特性

○渡辺 隼[1]，古澤 将樹[2]，田島 正俊[3]，中本 康介[2]，岡田 重人[2]，アルブレヒト 建[2,4]
(1. 九大院総理工、2. 九大先導研、3. 九大院統合新領域、4. JST－さきがけ)

Cathode Property of 3,6-diphenyltetrazine for Na-ion Battery
Jun Watanabe[1], Masaki Furusawa [2], Masatoshi Tashima[3], Kosuke Nakamoto[2], Shigeto Okada[2], Ken Albrecht[2,4]
(1. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ., 2. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ., 3. Graduate School of Integrated Frontier Sciences, Kyushu Univ., 4. JST-PRESTO)

１．目的

Li イオン電池はこれまで小型情報端末であるノートパソコンやスマートフォン用途などに広く普及してきた。しかし、最近では電気自動車や太陽光や風力発電のバックアップ用大型蓄電池へと需要がシフトしており、電池の軽量化や高いエネルギー密度といった観点よりも安全性やコストパフォーマンスの観点が優先されるようになってきた。Li は埋蔵量が少なく地球上に偏在している一方、Na は海水と塩の堆積物に豊富に含まれているため、Na イオン電池は経済性や環境負荷に優れた大型蓄電池用ポスト Li イオン電池として期待されている。Li イオン電池用正極活物質は従来、遷移金属酸化物をベースに作られて来たが、ここ 10 年間で低コスト、低環境負荷、多電子反応(高容量)、および構造的自由度の高さといった利点をもつ有機系活物質に多くの期待が集まっている。これまでの有機電極材料では C=C や S=S 等の二重結合がレドックス活性基として利用されることが多かったが、最近新たなレドックス活性基として N=N を有する複素環である 3,6-ジフェニルテトラジン (DPT) が Li に対し可逆な電極として機能することが報告された[1] (Fig. 1)。DPT は比較的低比重あるため Li に比べてイオン半径の大きい Na に対しても、安定したレドックス反応が期待できる。そこで本研究では DPT が Na イオン電池材料としても利用可能かを実証するとともに、その反応機構の解明を目的とした。

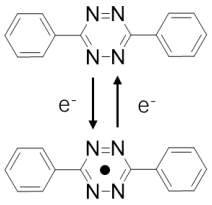


Fig.1 Redox reaction mechanism of DPT.

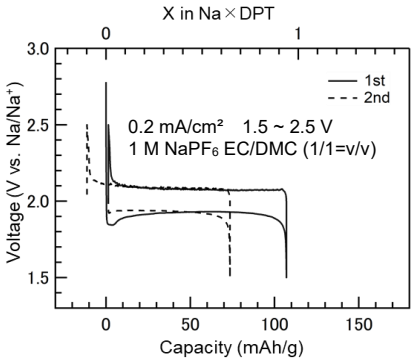


Fig.2 Charge-discharge profiles of DPT//Na half cell.

２．実験

活物質の DPT、導電助材のアセチレンブラック (AB)、結着材のポリテトラフルオロエチレン (PTFE)をそれぞれ 70:25:5 (wt%)で混合してペレットを作製し、Ti メッシュで挟んだものを作用極とした。Na 金属を対極、電解液に 1 M $NaPF_6$ EC/DMC (1/1 = v/v)を用いて Na イオン電池の充放電実験を行った。また、充放電の DPT の構造変化を *ex-situ* XRD により測定した。

３．結果および考察

Na イオン電池における DPT の充放電曲線を Fig. 2 に示す。初回可逆容量 107 mAh/g、平均過電圧は 149 mV だった。また、1.9 ~ 2.1 V vs. Na/Na^+にプラトー部分が確認でき、二相平衡反応によって充放電していることが示唆された。充放電に伴う XRD 挙動を Fig. 3 に示す。放電末端では 8°付近の (002) 面からの回析ピークがほぼ消失し、6°付近に新たなピークが現れた。充電末端では 6°付近のピークの残存も見られたが (002) 面のピークが回復した。これらの結果より、放電中 Na は DPT 結晶構造間に新たな秩序ある層構造を形成し、可逆的に脱挿入していると考えられる。

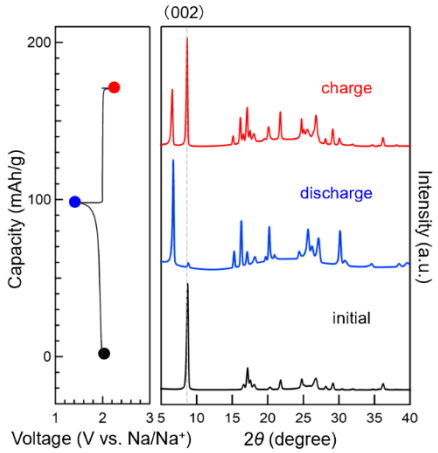


Fig.3 *Ex-situ* XRD patterns of DPT at 3 points on the first cycle.

(1) D. J. Min, *et al., ChemSusChem*, **503** (2019) 12.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I24

グライム系電解液に適合する Na イオン蓄電池正極用層状酸化物の合成

○時田 祐輔[1], 久保田 圭[1,2], 多々良 涼一[1,2], ムスタファ ギョクタシュ[3], フィリップ アーデルヘルム[3], 駒場 慎一[1,2]（東京理科大学[1], 京都大学 ESICB[2], ベルリン・フンボルト大学[3]）

Synthesis of the layered oxide cathode for Na-ion battery filled with glyme-based electrolytes

Yusuke Tokita,[1] Kei Kubota,[1,2] Ryoichi Tatara,[1,2] Mustafa Goktas,[3] Philipp Adelhelm,[3] and Shinichi Komaba[1,2]

(Tokyo Univ. Sci.,[1] ESICB, Kyoto Univ.[2], Humboldt Univ. Berlin[3])

1．目的

ナトリウムイオン電池では、現行のリチウムイオン電池で主流の炭酸エステル系電解液を用いた場合、黒鉛への Na^+イオンの挿入は困難であり、負極に黒鉛を使用できない[1]。しかし、グライム系電解液を用いることで、溶媒和した Na^+イオンが挿入可能となり、寿命特性・急速充放電特性に優れたナトリウムイオン電池負極材料として黒鉛を使用できる[2]。しかし、グライム系電解液は酸化耐性が低く、グライム系電解液を用いたナトリウムイオン電池の正極材料に関する研究例は非常に少なく、主にポリアニオン系材料に限られている[3]。本研究では、資源の豊富な元素で構成され、炭酸エステル系電解液で優れた電気化学特性を示す O3 型 $Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Ti_{1/3}]O_2$[4] を基本組成とし、Fe の一部を Al で置換することで、$NaPF_6$-ジグライム電解液での充放電に適合した正極材料の合成を目指した。

2．実験

$Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Ti_{1/3}]O_2$ (以降、無置換体と表記する) と $Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{1/9}Ti_{1/3}Al_{1/18}]O_2$ (以降、Al 置換体) は、Na_2CO_3、$Ni(OH)_2$、Mn_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2、$Al(OH)_3$ を出発物質とし、大気雰囲気下にて 875 °C で 24 時間焼成して合成した。充放電試験には、合成した試料を活物質とした合剤電極(活物質：導電剤：結着剤 = 8:1:1 w/w)を正極に、金属 Na を負極に、電解液には 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$-炭酸プロピレン(PC)もしくは 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$-ジグライムを用いたコインセルを使用した。電圧範囲は 2.3-3.8 V とし、初回充電のみ 4.1 V を上限電圧とした。

3．結果および考察

Figure 1a に合成した試料の X 線回折図形を示す。主な回折線は空間群 *R*-3*m* で帰属でき、両試料とも O3 型相のほぼ単相であることを確認した。無置換体の放電容量のサイクル特性を $NaPF_6$-PC および $NaPF_6$-ジグライム電解液で比較すると(Figure 1b)、2 サイクル目以降の 2.3-3.8 V における放電容量が異なっており、ジグライム電解液では 6%程度低い容量であった。一方、Al 置換体はジグライム電解液中でも 2 サイクル目には 98.1 mAh g^{-1} を示し (Figure 1b)、無置換体の PC 電解液中とほぼ同等の放電容量およびサイクル特性を示した。したがって、O3 型 $Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Ti_{1/3}]O_2$ への Al 導入がジグライム電解液での可逆容量減少の抑制に有効であることを見出した。当日は黒鉛を負極に用いた全電池の充放電特性についても発表する。

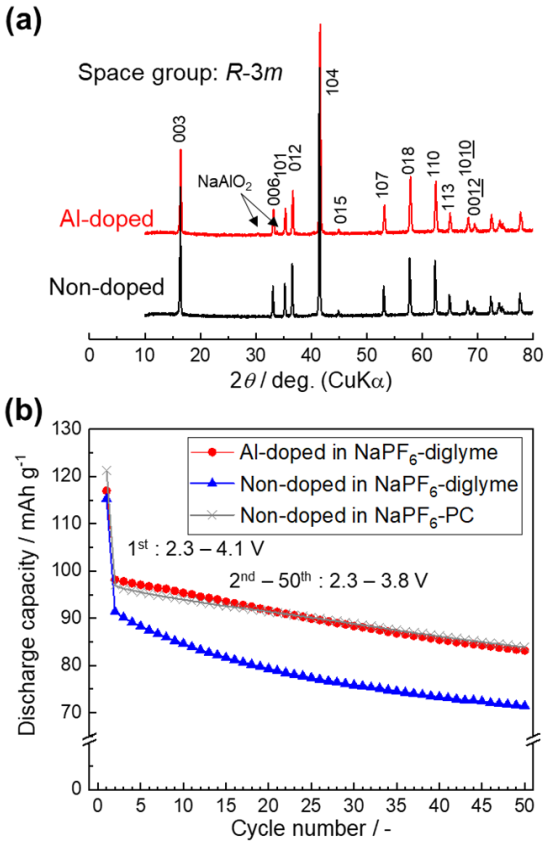


Figure 1. (a) X-ray diffraction patterns and (b) discharge capacities upon cycling of $Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Ti_{1/3}]O_2$ (Non-doped) and $Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{4/27}Ti_{1/3}Al_{1/18}]O_2$ (Al-doped) in Na cells.

参考文献

[1] P. Ge and M. Fouletier, *Solid State Ionics*, **28**, 1172 (1998).
[2] B. Jache and P. Adelhelm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 10169 (2014).
[3] H. Kim, K. Kang, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 534 (2015).
[4] S. Komaba, *Chem. Lett.*, **49**(12), 1507 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I25

Na 欠損型層状酸化物の Na 補填用電極添加剤の開発

○松﨑正義[1]，黒木和俊[1]，時田祐輔[1]，久保田圭[1]，多々良涼一[1]，梅津和照[2]，岡田宣宏[2]，駒場慎一[1]
（東京理科大学[1]，旭化成(株)[2]）

Development of Sacrificial Cathode Additive for Na-deficient Layered Oxide Material
Masayoshi Matsuzaki,[1] Kazutoshi Kuroki,[1] Yusuke Tokita,[1] Kei Kubota,[1] Ryoichi Tatara,[1]
Kazuteru Umetsu,[2] Nobuhiro Okada,[2]and Shinichi Komaba[1] (Tokyo Univ. Sci.,[1] Asahi Kasei Corp.[2])

１．目的

Na イオン電池用正極材料として層状 Na_xMeO_2 (Me:遷移金属)が広く研究されている。その中でも、$Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ は汎用元素のみを用いて約 200 mAh g^{-1} の大きな放電容量を示すため[1] 注目されている。しかし、この材料は Na 欠損組成であるため、この高容量を得るには対極 Na 金属から欠損分の Na を補填する必要がある。したがって、Na 金属フリーな炭素材料を負極に用いたフルセルでは負極からの Na 補填がないために低容量となることが問題であった。この Na 補填を可能とする電極添加剤が過去に報告されている[2]。本研究では、充電時に酸化分解して Na を供給する Na_2CO_3 を正極添加剤として用い、Na 金属フリーで安全な Na 補填手法の開発を目指した。

２．実験

$Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ は、Na_2CO_3、Fe_2O_3、Mn_2O_3 を出発物質として、Na 量が 5 mol%過剰となる仕込み組成で空気中 900 ºC で 12 時間焼成し、急冷して合成した。合成した試料を活物質として、機械粉砕と加熱乾燥を経て調製した Na_2CO_3、アセチレンブラック(AB)、PVdF 結着剤を 70:10:10:10 の重量比で混合した合剤電極を正極に用い、負極にはハードカーボン(Carbotron P(J)、クレハ)と AB、PVdF を 85:10:5 の重量比で混合した合剤電極を、電解液には 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$/ EC:PC (= 1: 1 v/v)を用いたフルセルを作製し、定電流充放電試験を行った。また、Na_2CO_3 の分解の有無を調べるために、Na_2CO_3 添加 Co_3O_4 電極(Na_2CO_3: Co_3O_4: AB: PVdF = 10: 70: 10: 10 wt.%)および無添加 Co_3O_4 電極(Co_3O_4: AB: PVdF = 80: 10: 10 wt.%)の電気化学特性を評価した。

３．結果および考察

Figure 1 に Na_2CO_3 添加 Co_3O_4 電極のサイクリックボルタモグラムを示す。我々は以前に、Co_3O_4 を電極触媒として固体の Li_2CO_3 が電気化学的に酸化分解することを報告している[3]。Na_2CO_3 添加によって 3.9 V 以上で酸化電流が顕著に観測され、Na_2CO_3 は 3.9 V 以上で分解することが分かった。無添加および 10 wt.%の Na_2CO_3 を添加した $Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 正極を用い、ハードカーボン負極と組み合わせたフルセルでの初回充放電曲線を Figure 2 に示す。Na_2CO_3 の添加により初回充電容量が 57.4 mAh g^{-1} 増加した。特に、Na_2CO_3 の酸化分解が生じる 3.9 V vs. Na^+/Na 以上では 60.7 mAh g^{-1} の増加が見られた。これは、Na_2CO_3 の分解が 2 電子反応と仮定すると、約 84%の Na_2CO_3 が酸化分解した容量に相当する。初回放電後の $Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 正極の X 線回折図形から、Na_2CO_3 を正極に添加することで Na が補填され、無添加よりも多くの Na が $Na_xFe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ へ挿入されることが分かった。以上の結果から、初回充電での Na_2CO_3 正極添加剤の酸化分解によって Na が反応系内に補填され、ハードカーボン負極を用いたフルセルにおける正極利用率が向上することを見出した。

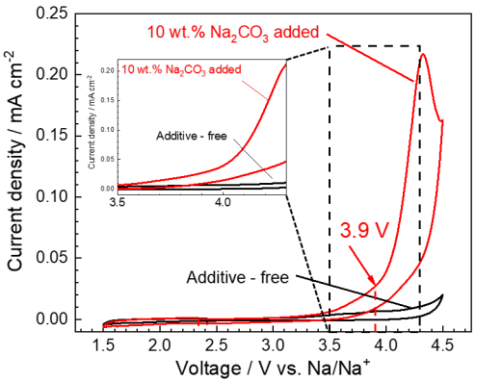


Figure 1. CV curves for Co_3O_4 composite electrodes containing 10 wt.% Na_2CO_3 cathode additive in Na cell. Na_2CO_3-free electrode is shown for comparison.

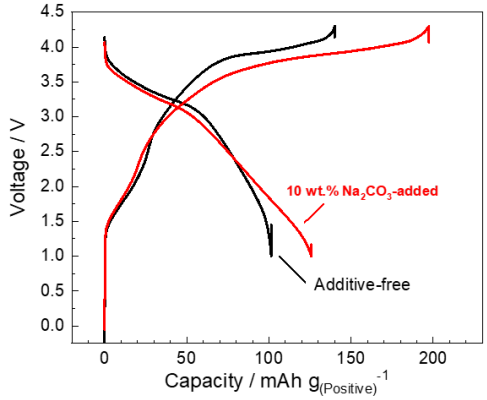


Figure 2. Charge/discharge curves of hard-carbon||$Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ full cells with/without 10 wt.% Na_2CO_3 cathode additive.

(1) N. Yabuuchi, S. Komaba, *et al.*, *Nat. Mater.*, **11**, 512 (2012).
(2) G. M. Singh, T. Rojo, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **37**, 61 (2013).
(3) N. Yabuuchi, S. Komaba, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4404-4419 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション9（一般講演/学生講演）

座長:宮崎 晃平(京都大学)

2021年3月23日(火) 09:00 ～ 09:45 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[2I01(学生講演)] Na_2CO_3過剰添加により調製した $NaTi_2(PO_4)_3$負極のサイクル特性改善

○山下 真歩[1]、喜多條 鮎子[1]、小林 渉[2]、岡田 昌樹[2] （1. 山口大学、2. 東ソー）

09:00 ～ 09:15

[2I02(一般講演)] メカニカルミリングにより作製したマイクロサイズ Sn／ AB複合体を負極に用いたナトリウムイオン電池の電気化学特性

○丸林 良嗣[1]、山本 佳嗣[1]、廣田 充弘[2] （1. 三重県工業研究所、2. トライス株式会社）

09:15 ～ 09:30

[2I03(学生講演)] Controllable synthesis of orderly layered $VMoS_2$ as anode with super electrochemical performance for sodium ion batteries

○岳 喜岩[1]、王 佳佳[1]、何 [1]、 召[1]、于 涛[1]、吉田 暁弘[1,2]、阿布 里提[1]、官 国清[1,2] （1. 弘前大学、2. 弘前大学地域戦略研究所）

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

2I01

Na_2CO_3 過剰添加により調製した $NaTi_2(PO_4)_3$ 負極のサイクル特性改善

○山下真歩[1]，喜多條鮎子[1]，小林 渉[2]，岡田昌樹[2]（山口大[1]，東ソー[2]）
Cycle stability of the obtained $NaTi_2(PO_4)_3$ anode by adding excess-Na_2CO_3 for aqueous sodium-ion battery
Maho Yamashita,[1] Ayuko Kitajou,[1] Wataru Kobayashi,[2] and Masaki Okada[2] (Yamaguchi Univ.,[1] Tosoh Corp.[2])

１．目的

コストパフォーマンスが重要視される定置用大型蓄電池の候補の一つとして、水系 Na イオン電池が注目されている。水系 Na イオン電池は、電解液の高濃度化により広い安定電位窓が実現できるようになったことにより、正極・負極材料の選択性も広がっている。その中でも $NaTi_2(PO_4)_3$（NTP）は、S. I. Park ら[1]によって水系 Na イオン電池用負極として報告されて以降、最も有望な負極の一つとして検討されている。しかしながら、その作動電位は水の水素発生電位に近く、長期サイクルにおける容量劣化の要因の一つとして考えられており、この材料の特性改善が水系 Na イオン電池の実用化に向けて必要不可欠である。我々のグループでは、NTP の負極特性改善向けたアプローチとして、B. Kang らにより $LiFePO_4$ の合成時の Li・Fe・PO_4 の組成最適化により、$LiFePO_4$ 表面に形成する非晶質層が高い容量維持率と出力特性に寄与する[2]ことに着目した。そこで本研究では、NTP についても同様の効果が見られるのかについて明らかとするため、焼成温度の最適化および、NTP の出発原料となる Na_2CO_3 の過剰添加を行った NTP の合成及び、その電気化学特性について検討を行った。

２．実験

NTP の合成は、湿式混合法を用いて行った。出発原料として、Na_2CO_3、チタンブトキシド、$NH_4H_2PO_4$ を化学量論比で量り取り、これをエタノールで分散させ前駆体を得た。この前駆体を 350 ºC、5 時間、大気雰囲気下で仮焼成を行った後、700 又は、800 ºC、12 時間、大気雰囲気下で再度焼成した。Na_2CO_3 過剰 NTP の合成は、出発原料の混合時に Na_2CO_3 の組成比を、それぞれ 5 wt.%～15 wt.%となるように過剰に添加し、同様の方法で合成した。電極は、上記で得られた試料：アセチレンブラック：PTFE = 80：15：5（重量比）となるように秤量・混錬し、ペレット状に成型した。電気化学特性は、三極式ビーカーセルを用いて評価した。試験極は作成した NTP 電極を Ti メッシュに挟んだものを用い、対極に $Na_2Ni[Fe(CN)_6]$ペレット、参照極に銀塩化銀電極（Ag-AgCl/saturated KCl, RE-6, BAS Inc.）、電解液に 17 mol/kg $NaClO_4$ 水溶液を用いている。

３．結果および考察

得られた NTP は、菱面体で空間群 *R*-3c であることを XRD 測定より確認した。また、得られた NTP は、いずれの Na_2CO_3 添加量であっても、初回放電（Na 脱離反応）容量は 120 mAh g^{-1} 程度であり、Na_2CO_3 過剰添加は、NTP の可逆容量に影響を与えていないことが明らかとなった。次に、得られた NTP の出力特性について検討を行うため、電圧範囲：-0.9 V～-0.3 V、電流密度：2 mA cm^{-2}～25 mA cm^{-2}、25 ºC の条件で行った結果を Fig. 1 に示す。いずれの試料においても電流密度が 10 mA cm^{-2} まではほとんどレート特性に変化は見られなかった。しかしながら、電流密度が 15 mA cm^{-2} 以上となると、電流密度が増加するにつれて pure NTP や Na_2CO_3 添加量の多い 15 wt. %-NTP では可逆容量が劣化していく様子が確認された。

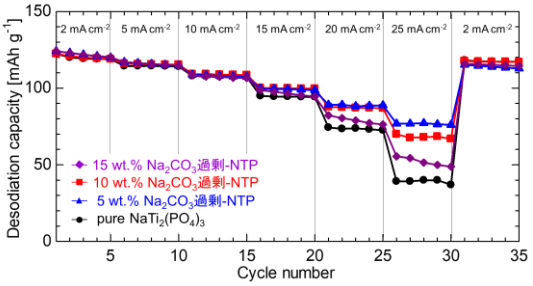


Fig. 1 The rate capabilities of the obtained NTP anodes under various rates from 2 mA cm^{-2} to 25 mA cm^{-2}.

25 mA cm^{-2} の可逆容量を 2 mA cm^{-2} の可逆容量と比較した場合の Q_{25mA}/Q_{2mA} では、32 % (pure)、62 % (5wt.%)、57 % (10 wt%)、45 % (15 wt.%)であり、5 wt.%-NTP が最も良好なレート特性を示す事が明らかとなった。当日は、得られた NTP 負極の粒子径サイズやレート特性改善の要因などについての詳細を報告する。

(1) S. I. Park, *et al., J. Electrochem. Soc.*, **158**, A1067 (2011).
(2) B. Kang, *et al., Nature*, **458**, 190 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I02

メカニカルミリングにより作製したマイクロサイズ Sn／AB 複合体を負極に用いたナトリウムイオン電池の電気化学特性

○丸林良嗣[1]，山本佳嗣[1]，廣田充弘[2]（三工研[1]，トライス[2]）

Electrochemical Characteristics of Micro-sized Sn/Acetylene Black Composites Prepared by Mechanical Milling for Sodium Ion Battery Anodes

Ryoji Marubayashi,[1] Yoshitsugu Yamamoto,[1] and Mitsuhiro Hirota[2] (Mie Pref. Ind. Res. Inst.,[1] Tris Inc.[2])

1．目的

ナトリウムイオン電池は，高エネルギー密度を有し Na 資源量の豊富さなどから次世代の大型蓄電デバイスへの適用が期待されている．負極活物質としての高容量 Sn（理論容量 847mAh g^{-1}）は，充放電時の Na との合金化過程で膨張収縮を起こすことがよく知られており[1]，充放電サイクルに伴い活物質の集電体からの剥離などにより急激に容量が低下する．その対策のひとつは Sn のナノサイズ化であり，もうひとつは，カーボン材料などをマトリックス材としバッファー機能を持たせることにより膨張収縮の応力を緩和しようとするものである．しかし前者は，高コストで粉塵の有毒性などの観点から望ましくない．そこで，本研究では，マイクロサイズの Sn 粒子を用い，その表面をアセチレンブラック（AB）で被覆しつつマトリックス材とした Sn/AB 複合体をメカニカルミリング（MM）にて作製し，ミリング処理時間と充放電サイクル特性の関係を粒度分布や比表面積，断面 SEM 像などを基に考察した．

2．実験

MM による Sn と AB との複合化は，質量比を 7 : 1 とし，回転数 300rpm，処理時間 1, 3, 6, 12, 24 h とした．得られた Sn/AB 複合体と導電材として作用する AB を PANa バインダー溶液に添加，混錬しスラリーを得た．スラリーを Al 箔に塗布し，130 °C にて 4 h 真空乾燥を行って作用極とした．対極には金属 Na，電解液には 1.0M $NaPF_6$ EC/DEC/FEC(=49:49:2, v/v)を用い 2032 型コインセルを作製した．定電流充放電試験は，25 °C にて電流密度は 50 mA g^{-1} とし，電位範囲 0.005 V-0.650 V にて実施した．

3．結果および考察

Fig.1 に Sn 及びミリング時間を変化させ作製した Sn/AB 複合体のサイクル特性を示す. Sn および Sn/AB_1h においては，約 20 サイクル後から急激に放電容量の低下が見られた．50 サイクル後の放電容量は，Sn，Sn/AB_1h，Sn/AB_6h，Sn/AB_24h の順番にそれぞれ 135 mAh g^{-1}，217 mAh g^{-1}，635 mAh g^{-1}，584 mAh g^{-1} を示し，ミリング時間が 6 h 以上において高容量で良好なサイクル特性が得られた．これは，Sn への AB の被覆が適切に行われたことで AB がバッファーとして作用し Na との合金化の際の膨張収縮による応力が緩和できたためと考えられる．

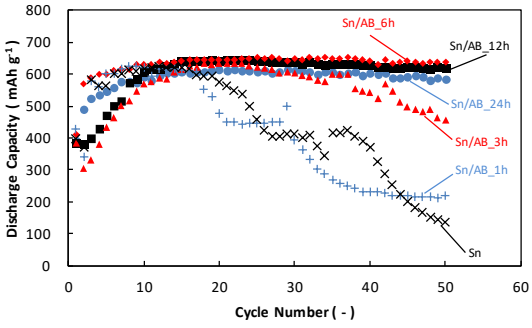


Fig.1 Changes in cycle characteristics of Sn/AB composites and Sn electrodes of the fabricated sodium ion batteries with various milling time.

Fig.2 に充放電サイクル前の Sn 及び Sn/AB_6h の断面の SEM 画像を示す. (a)では約 3 μm の Sn 層が Al 箔上に隙間なく覆われているため電極に水平な方向への歪は積算され，Sn 層全体として大きな変位が生じ，Al 箔から剥離する可能性が高まると考えられる．(b)では白い Sn/AB 複合体の層が不規則に積層しているように見える．不規則形状の Sn/AB 複合体の粒子層が連なる形で Al 箔上に付着することで，歪が粒子を跨いで積算され難くなり，Al 箔からの剥離が抑えられると推察される．そのため，充放電サイクルを繰り返しても容量が劣化しなかったと考えられる．

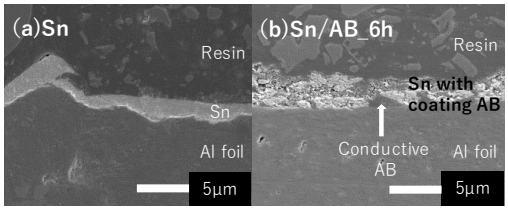


Fig.2 SEM images of cross section of Sn and Sn/AB_6h electrodes before the charge-discharge cycles.

(1) M. Fukunishi, T. Horiba, M. Dahbi, K. Kubota, S. Yasuno, and S. Komaba, *Electrochemistry*, **87(1)**, 70 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I03

Controllable synthesis of orderly layered $VMoS_2$ as anode with super electrochemical performance for sodium ion batteries

○岳 喜岩[1]，王 佳佳[1,2]，何 杨[1]，刘 召[1,2]，于 涛[1]，吉田 暁弘[1,2]，阿布 里提[1]，官 国清[1,2*]（弘前大学[1]，弘前大学地域戦略研究所[2]）

Controllable synthesis of orderly layered $VMoS_2$ as anode with super electrochemical performance for sodium ion batteries

Xiyan Yue,[1] Jiajia Wang,[1] Yang He,[1] Zhao Liu,[1] Tao Yu,[1] Akihiro Yoshida,[1,2] Abuliti Abudula,[1] Guoqing Guan[1,2*]

(Hirosaki Univ.,[1] Institute of Regional Innovation (IRI), Hirosaki Univ.[2])

1. Introduction

Two-dimensional (2D) transition layered metal dichalcogenides (TMDs) have drawn increasing attention as the promising anode material for sodium ion batteries (SIBs) since the stacked layers could provide diffusion channels and more active sites for Na^+ storage. Unfortunately, pure TMDs always have poor electronic conductivity and sluggish kinetics in the process of Na^+ ion diffusion, which greatly limit the cycling stability and rate performance of the SIBs. In order to solve these issues, various efficient strategies such as hollow structuring, interlayer space expanding and combination with carbon materials have been taken to improve the electrochemical performance of TMDs as the anode[1]. However, the process of composite material preparation is complex and requires high temperature calcination. In this work, orderly layered $VMoS_2$ (OL-VMS) was synthesized by a simple hydrothermal method followed by a calcination treatment process, which showed excellent electrochemical performance when used as the anode material for the SIBs.

2. Experimental Method

$VMoS_2$ materials were synthesized through hydrothermal method. In a typical process, 0.3629 g of $Na_2MoO_4{\cdot}H_2O$, 0.234 g of NH_4VO_3 and excess C_2H_5NS (TAA) were dissolved in 30 ml of distilled water with 0.25 ml of ammonia solution by ultrasonic dispersion. Then, the prepared suspension was transferred to 50 ml Teflon-lined sealed autoclave and heated at 220 ˚C for 24 h. After that, the obtained product was collected by centrifugation and washed several times using distilled water and ethanol successively. Finally, the products were dried at 60 ˚C in a vacuum oven for 12 h.

For the preparation of the working electrode, 75 wt % active material, 15 wt% super P and 10 wt% Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) were mixed with N-Methyl pyrrolidone (NMP). The obtained slurry was pasted onto a copper foil, and then dried in a vacuum oven at 80 ° C overnight. The cell was assembled in an argon-filled glove box using the sodium metal and the glass fiber as the counter electrode and the separator, respectively. The electrolyte was 1 M sodium trifluomethanesulfonate ($NaSO_3CF_3$) in diglyme. Charge/discharge measurements were carried out at various current densities over a voltage range of 0.1-3 V.

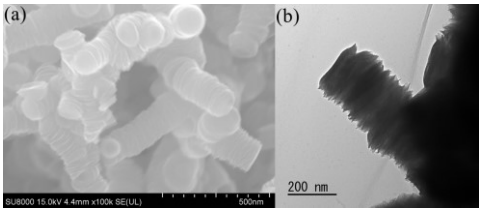


Fig. 1. (a) SEM and (b) TEM images of OL-VMS.

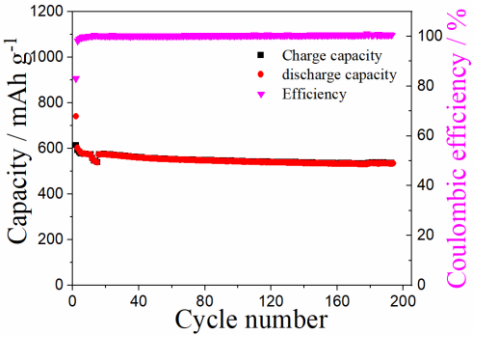


Fig. 2. Cycling stability of OL-VMS at a current density of 2 A g^{-1}.

3. Results and Discussion

Fig. 1a shows the SEM image of OL-VMS. It is clearly seen that orderly layered structure was formed by stacked nanosheets. In addition, the nanostructure of OL-VMS was measured through TEM. As shown in Fig. 1b, the orderly layered structure with a diameter of 200 nm was still observed, which is consistent with the SEM observation. Fig. 2 shows the cycling stability of the OL-VMS as the anode for SIBs at a current density of 2 A g^{-1}. The OL-VMS-based electrode displayed a remarkable cycling stability with a high capacity of 530 mAh g^{-1} even after 190 cycles.

(1) Z. Hu, Q. Liu, S. L. Chou, and S. X. Dou, *Advanced Materials* **29**, 48 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション10（一般講演/学生講演）

座長:薄井 洋行(鳥取大学)

2021年3月23日(火) 09:45 ～ 10:30 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[2I04(一般講演)] グルコン酸塩由来ハードカーボンの合成と Na電池負極特性

○田中 陽子[1]、五十嵐 大輔[1]、久保田 圭[1,2]、多々良 良一[1,2]、駒場 慎一[1,2] （1. 東京理科大学、2. 京都大学 ESICB）

09:45 ～ 10:00

[2I05(一般講演)] 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

○辻本 尚大[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部）

10:00 ～ 10:15

[2I06(学生講演)] 表面改質した低温焼成易黒鉛化炭素の Na吸蔵・放出特性　ー複合表面改質の焼成温度に関する系統的評価ー

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

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2I04

グルコン酸塩由来ハードカーボンの合成と Na 電池負極特性

○田中陽子[1]，五十嵐大輔[1]，久保田圭[1,2]，多々良涼一[1,2]，駒場慎一[1,2]（東京理科大[1]，京都大学 ESICB[2]）

Synthesis and Electrode Performance of Hard Carbon Derived from Gluconates for Sodium Ion Batteries

Yoko Tanaka,[1] Daisuke Igarashi,[1] Kei Kubota,[1,2] Ryoichi Tatara,[1,2] and Shinichi Komaba[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] ESICB-Kyoto Univ.[2])

１．目的

希少金属である Li の代わりに豊富な Na 資源を利用したナトリウムイオン電池が注目されている。その負極材料として知られるハードカーボン (HC) の電気化学特性は、出発原料や炭素化条件の違いによって変化することを我々は報告している[1,2]。中でも、グルコン酸マグネシウム (Mg Glu)を原料の一部として合成した MgO 鋳型 HC が 478 mAh g^{-1} の高容量を示すことを見出した[3]。本研究では、マグネシウム、亜鉛，カルシウムの各グルコン酸塩を原料として HC を合成し、その Na イオン電池負極特性の違いを調査した。

２．実験

Mg Glu, グルコン酸亜鉛 (Zn Glu), グルコン酸カルシウム (Ca Glu)の粉末を Ar 雰囲気下 600 °C で 1 時間加熱して前駆体 (Pre-Mg, Pre-Zn, Pre-Ca)を得た。その後，塩酸による溶液処理、真空乾燥した試料 (Washed Pre-Mg, Washed Pre-Zn, Washed Pre-Ca)を Ar 雰囲気下 1400 °C で 1 時間の加熱によって炭素化を行い、三種のグルコン酸塩由来の HC (HC-Mg, HC-Zn, HC-Ca)を合成した。これら HC を活物質として、アセチレンブラック導電剤、ポリアクリル酸ナトリウム結着剤からなる合剤電極を、常法によって Al 箔集電体上に作製した。対極兼参照極に金属 Na 箔、電解液に 1 mol dm^{-3} $NaPF_6$ / EC : DEC (1:1 v/v)溶液を用いたコインセル中で電気化学特性を評価した。

３．結果および考察

三種のグルコン酸塩を 600 °C で加熱して得られた前駆体の粉末 X 線回折図形を Figure 1 に示す。いずれのグルコン酸塩でも、前駆体は低結晶性炭素由来のブロードな回折線（20°および 40°付近）に加えて、MgO, ZnO, CaO および $CaCO_3$ 由来の回折線が明瞭に現れた。塩酸処理によって、これら酸化物や炭酸塩の回折線はほぼ消失したが、Zn の場合のみ ZnO の僅かな残存を確認した。このことは、塩酸処理によって前駆体に存在する酸化物や炭酸塩が溶解してほぼ除去できることを示している。また、1400 °C の炭素化試料の X 線図形から難黒鉛化性炭素である HC の生成を確認した。得られた HC の初回充放電曲線を Figure 2 に示す。HC-Mg, HC-Zn, HC-Ca の初回可逆容量はそれぞれ 383 mAh g^{-1}, 418 mAh g^{-1}, 347 mAh g^{-1}、クーロン効率はそれぞれ 85.0%, 90.4%, 69.1%を示し、HC-Zn が最も大きな可逆容量と初回クーロン効率を示した。講演では、小角 X 線散乱や窒素吸脱着測定の結果から HC の構造と電気化学特性との関係について議論する。

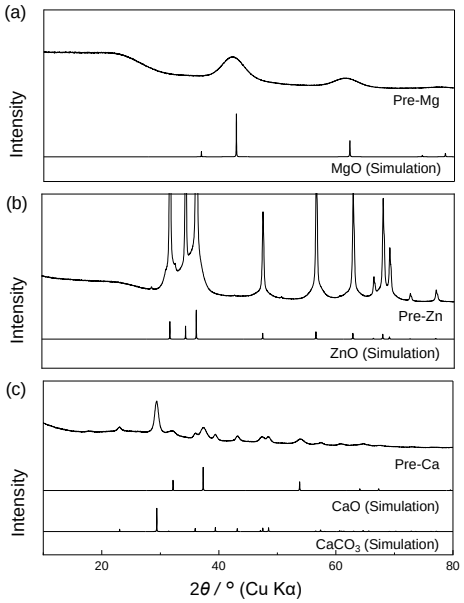


Figure 1. XRD patterns of precursors prepared from (a) magnesium, (b) zinc, and (c) calcium gluconates. Simulated XRD patters of MgO, ZnO, CaO, and $CaCO_3$ are inserted for comparison.

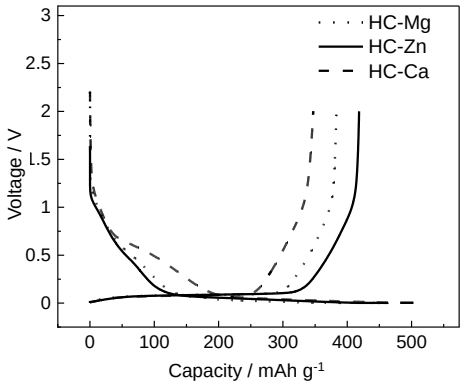


Figure 2. Initial charge-discharge curves of three different HCs in Na cells.

(1) M. Dahbi, S. Komaba, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 3859 (2017).
(2) H. Yamamoto, S. Komaba, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 16844 (2018).
(3) A. Kamiyama, S. Komaba, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.202013951.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I05

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

○辻本尚大[1]，近藤靖幸[2]，横山悠子[3]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[2,1]，安部武志[2,1]
（京大院工[1]，京大地球環境学堂[2]，京大産官学連携本部[3]）

Kinetic Analysis of Insertion/Extraction Behaviors of Alkali Metal Ions into Non-graphitizable Carbon Electrodes
Shota Tsujimoto,[1] Yasuyuki Kondo,[2] Yuko Yokoyama,[3] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[2,1] Takeshi Abe,[2,1]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Universuty[1], Hall of Global Environmental Studies, Kyoto University[2], Office of Society Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University[3].)

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異なる[1]．またナトリウムイオン電池(SIB)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]．そこで難黒鉛化性炭素へのリチウムイオンの吸蔵脱離機構をナトリウム系と比較することにより解析することを目的とした．本研究では焼成温度の異なる二種類の難黒鉛化性炭素に対し，リチウムイオンおよびナトリウムイオンを電気化学的に挿入脱離させ，それらの電気化学的挙動に関して速度論的観点から比較を行った．

２．実験

難黒鉛化性炭素として1800 ℃で熱処理されたCarbotron P (CTP1800：クレハ製)とより低温で熱処理されたCarbotron P S(F) (CTPSF：クレハ製)を用いた．これら二種類の難黒鉛化性炭素の合剤電極をそれぞれ作用極に用い，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.)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.)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．電極／電解液界面における電荷移動抵抗を調べるために，電気化学インピーダンス測定をそれぞれの電極電位を 0.2 V に保持して行った．

３．結果および考察

Fig. 1 (a)にリチウム系, Fig. 1 (b)にナトリウム系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，大きさはどちらもおよそ 5 Ωcm^2 であった．また Fig. 1 (b)の CTP1800 のナトリウム系におけるナイキストプロットで観察される中周波数領域の半円弧も電極／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 150 Ωcm^2 であった．一方で，CTPSF のナトリウム系におけるナイキストプロットでも中周波数側の半円弧が電荷移動抵抗に由来すると考えられ，大きさはおよそ 70 Ωcm^2 であった．ナトリウム系においては炭素の熱処理温度が高い場合に電荷移動抵抗が大きくなったのに対し，リチウム系では電荷移動抵抗の大きさは熱処理温度に依存しないことが示唆された．当日は，この要因に関して活性化エネルギー等も含め詳細に議論する．

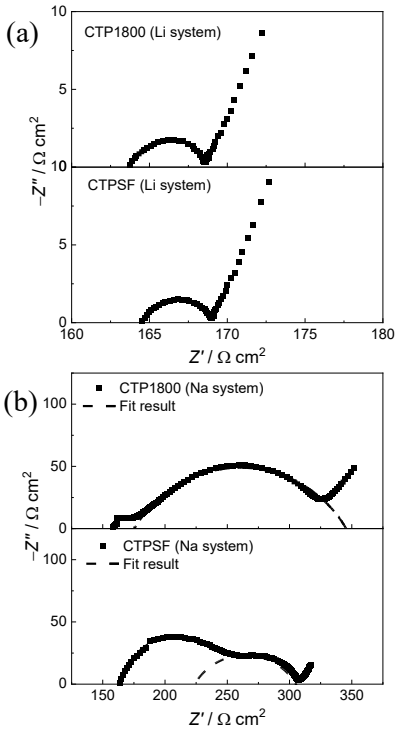


Fig. 1 Nyquist plots of CTP1800 and CTPSF composite electrodes in (a) 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/EC+DEC (1:1 by vol.) and (b) 1 mol dm^{-3} NaTFSA/EC+DEC (1:1 by vol.).

(1) E. Buiel and J. R. Dahn, *Electrochimica Acta,* **45** (1999) 121.
(2) G. Hasegawa, K. Kanamori, N. Kannari, J. Ozaki, K. Nakanishi, and T. Abe, *ChemElectroChem*, **2** (2015) 1917.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I06

表面改質した低温焼成易黒鉛化炭素の Na 吸蔵・放出特性
－複合表面改質の焼成温度に関する系統的評価－

○藤井勇生[1]，菅田桂輔[1]，小村五和[1]，久保田成海[1]，鈴木純二[1]（松江高専[1]）

Na Insertion/Extraction Characteristics of Surface Modified Low Temperature Fired Soft Carbon
- Systematical Evaluation of Combined Surface Modification Related to Firing Temperature -

Yuki Fujii,[1] Keisuke Sugata,[1] Yukikazu Omura,[1] Nnrumi Kubota,[1] and Junji Suzuki[1] (NIT Matsue College[1])

１．目的

低温焼成易黒鉛化炭素（LFSC）は焼成温度とともに内部構造が変化し，それに伴って Na 吸蔵・放出特性も変化する．本研究室は，これまでに 600°C，700°C，800°C 焼成について Na 吸蔵・放出特性と Ag 蒸着後に加熱する複合表面改質（CSM）による Na 吸蔵・放出速度増大について報告してきた．反応速度増大の要因を明らかにするために電気化学的インピーダンス（EIS）で反応抵抗の変化を評価した．CSM によって被膜抵抗（R_f）はわずかに増大したが，電荷移動抵抗（R_{ct}）は激減した [1]．CSM の有効性について更なる知見を得るため 600°C ~ 1300°C の焼成温度に関して反応抵抗の電位依存性を評価した．

２．実験

試料は 600°C ~ 1300°C 焼成のフェルト状メソフェーズピッチ系 LFSC 繊維（Petoca Materials Ltd. ）を用いた．前処理として 300°C - 1 時間の減圧加熱を施した．この試料は Pristine とした．CSM として小型真空蒸着装置で Ag を 90 nm 蒸着した後，350°C - 1 時間の減圧加熱を施した．この試料は CSMs とした．フェルト状試料を 10 mm×10 mm，約 2.5 mg に切出し，Ni エキスパンデッドシートで挟み込み，周りをスポット溶接し，Ni ワイヤを接続して試験極とした．対極と参照極には金属 Na 箔を用いた．電解液には 1 mol/L の $NaClO_4$ を含むプロピレンカーボネイト（PC）を用いた．以上の条件で三電極式電解セルを組立てた．

測定は電位走査法（CV）を走査速度 0.1 mV/s, 走査範囲 5 mV ~ 2000 mV vs.Na/Na$^+$で行った．EIS 測定を測定電位 30 mV ~ 1000 mV vs.Na/Na$^+$, 測定周波数 100 mHz ~ 100 kHz, 印加交流電圧の振幅 10 mV で行った．

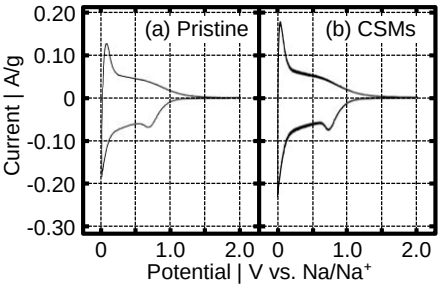


Fig. 1. Cyclic voltammograms of 700°C fired soft carbon, sweep rate is 0.1 mV/s, third cycle, (a) Pristine, (b) CSMs.

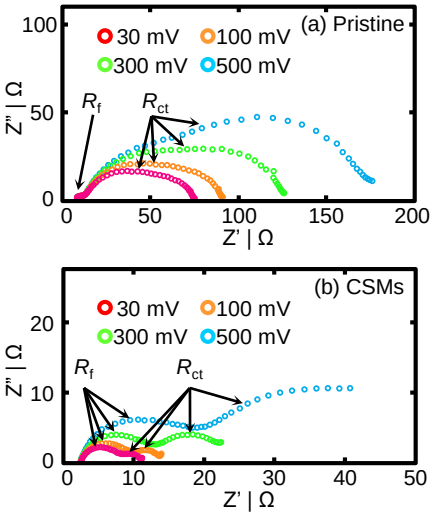


Fig. 2. Nyquist plots of 700°C fired soft carbon, frequency is 100 mHz ~ 100 kHz, AC voltage amplitude is 10 mV, (a) Pristine, (b) CSMs.

３．結果および考察

Fig. 1 に 700°C 焼成 Pristine および CSMs の CV 図（3 周目）を示す．CSM によって電流が増大しており，反応速度が増大したことが明らかである．Fig. 2 に 700°C 焼成 Pristine および CSMs の EIS 結果（ナイキストプロット）を示す．Pristine（Fig. 2 a）の R_f は電位が変化しても一定であった．電解被膜が電位変化に対して安定であると考えられる．Pristine の R_{ct} は電位上昇に伴って増大した．CSMs（Fig. 2 b）の R_f は電位上昇に伴ってわずかに増大するようになった．電解被膜の構造が電位とともに変化したと考えられる．CSMs の R_{ct} は電位上昇に伴い増大したが, Pristine よりも著しく小さくなった. Pristine の R_f と R_{ct} の合計と CSMs の R_f と R_{ct} の合計を比べると，いずれの電位においても CSMs の方が Pristine よりも著しく小さかった．発表では 600°C，1300°C 焼成の結果も交えて CSM の効果を評価する．

(1) 藤井勇生，加納達也，菅田桂輔，小村五和，久保田成海，鈴木純二，2019 年電気化学秋季大会，**2I13**，2019.9.6.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション11（一般講演/学生講演）

座長:嵯峨根 史洋(静岡大学)

2021年3月24日(水) 09:00 ～ 09:45 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3I01(学生講演)] Mg二次電池正極材料α $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$-(1-α)$Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ (α=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9)の電池特性の評価と平均・局所構造解析

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

09:00 ～ 09:15

[3I02(一般講演)] マグネシウム二次電池正極材料α $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$-(1-α)$Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$系酸化物の理論計算を用いた安定構造および電子構造解析

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

09:15 ～ 09:30

[3I03(一般講演)] Mg二次電池スピネル型正極材料 $Mg_{1.33}(V_{1.67-x}Mn_x)O_4$の電池特性と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造解析

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

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

3I01

Mg二次電池正極材料αMgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$-(1-α)Mg(Mg$_{0.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$)O$_4$ (α=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9)の電池特性および結晶・電子構造解析

○岡田 錬，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康（東理大理工）

Study for Crystal and Electronic Structure and Battery Properties of Spinel-Type αMgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$-(1-α)Mg(Mg$_{0.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$)O$_4$ (α=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9) for Mg Rechargeable Battery Cathode Materials

Ren Okada, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1．目的

現在、次世代二次電池として高い体積エネルギー密度が期待されるMg二次電池が注目されている。しかしMgイオンの拡散が困難であり未だに実用化に至っていない。当研究室ではこれまでにスピネル型構造を持つ正極材料MgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$[1]と、Mg(Mg$_{0.33}$V$_{1.57}$Ni$_y$)O$_4$[2]を報告しており、前者は初回放電容量の大きさに優れるが容量維持率が低く、後者は容量維持率が高いことが分かっている。本研究ではこれらの2つの材料の利点を生かすことを目的に、新規正極材料である固溶体αMgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$-(1-α)Mg(Mg$_{0.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$)O$_4$ (α= 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9)の合成と電池特性の評価を行った。さらに粉末試料と充電後、充放電後電極の結晶・電子構造の平均構造解析により充放電機構の解明を行った。

2. 実験

固溶体の合成には逆共沈法を用いた。各金属硝酸塩水溶液を固溶比α=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9となるように混合した後、炭酸ナトリウム水溶液に滴下し生じた沈殿物を乾燥し、ボールミル後焼成することで目的の試料を得た。上記により得られた試料について粉末X線回折による相の同定、ICP-AESによる金属組成の決定、三極式セルを用いた充放電試験を行った。また一部の粉末試料と充放電後電極に対して、放射光X線回折測定 (BL19B2, SPring-8)を行い、Rietveld解析 (RIETAN-FP)により平均構造を明らかにし、放射光X線全散乱測定(BL04B2, SPring-8)の結果を用いてPDF解析を行い、局所構造の検討を行った。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

得られた試料に対してXRDを行った結果、焼成条件を検討することで単一相が得られた。ICP-AESによりα=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9について仕込み組成に対してV組成が小さいことが明らかとなった。充放電試験の結果、α=0.5の試料は約100 mAh/gの放電容量で24サイクル作動し、そしてα=0.3の試料は約160 mAh/gの放電容量で60サイクル作動し(Fig. 1)、各端成分の電池特性と比べ優れた値を示した。粉末試料に対するRietveld解析の結果、良好なフィッティングが得られ、α=0.1, 0.3, 0.5, 0.7の歪みパラメーターは各端成分の値より小さいことが明らかとなった。またMEMを行った結果、α=0.3, 0.5, 0.9の試料は8a-32eサイト間と比べ16d-32eサイト間の共有結合性が高く、8aサイトのMgイオンが拡散しやすい電子密度分布を持つことが明らかとなった。そして結晶・電子構造の2つの面から有利な構造を持つ試料は、優れた電池特性を示したα=0.3, 0.5であった。またPDF解析の結果、16dサイトにおいて大きな割合を占めるV-O$_6$歪みが端成分と比較して緩和されていることが明らかとなった。そして充放電機構を明らかにするためα=0.3の充放電試験後電極についてRietveld解析析を行った。その結果スピネル相:岩塩相の比率は、初回放電後で11:89、2サイクル充電後で64:36、60サイクル放電後で78:22であることが明らかとなり、このことから充放電に伴い可逆的な相転移が起きていると考えられる。またXANES領域の解析を行った結果、Co, Mnのスペクトルが放電後には低価数側へ、充電後には高価数側へエネルギーシフトしており、これらの酸化還元がMgの挿入脱離に寄与していることが明らかとなった。

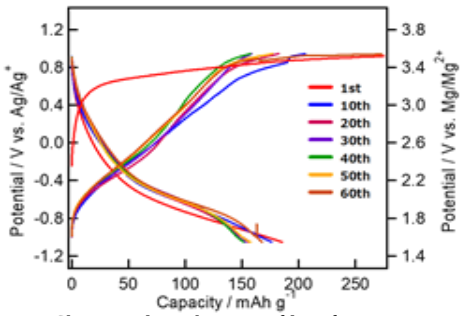


Fig. 1 Charge and Discharge profiles of 0.3MgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$－0.7Mg$_{1.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$ at 90℃, (Electrolyte :0.3M Mg[Mg(G4)][TFSA]$_2$ / P13TFSA, RE ; Ag, CE ; AZ31)

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, M. Ichiyama, N. Ishida, N. Kitamura, *J. Power Sources*, **482**, 228920 (2021).
2) Y. Idemoto, N. Kawakami, N. Ishida, N. Kitamura, *J. Power Sources*, **455**, 227962 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I02

マグネシウム二次電池正極材料αMgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$-(1-α)Mg$_{1.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$O$_4$ 系酸化物の理論計算を用いた安定構造および電子構造解析

○石橋　千晶，岡田　錬，石田　直哉，北村　尚斗，井手本　康（東理大理工）

Stable Structure and Electronic Structure analysis for αMgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$-(1-α)Mg$_{1.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$O$_4$ as Cathode Material for Magnesium Secondary Battery Using Theoretical Calculation.

Chiaki Ishibashi, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Sci.)

１．目的

マグネシウム二次電池は高体積エネルギー密度をもつ次世代電池材料として期待されている。当研究室では、以前よりスピネル型 MgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$ を合成し電池特性の検討を行ったところ、高い放電容量を示すが、サイクル特性が悪く劣化してしまう問題がある [1]。また、Mg(Mg$_{0.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$)O$_4$ を合成し電池特性の検討を行ったところ、MgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$ よりもサイクル特性は向上したものの充放電容量が小さい問題がある [2]。先行研究において、MgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$ と Mg(Mg$_{0.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$)O$_4$ の両方の性質をもつαMgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$ – (1-α)Mg$_{1.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$O$_4$ を合成し電池特性の検討を行ったところ特に a=0.3, 0.5 において Mg(Mg$_{0.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$)O$_4$ よりも充放電容量が大きくかつ MgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$ よりもサイクル特性の良い特徴が報告された [5]。しかし多種類の遷移金属を含む複雑な系であり安定な局所構造や詳細な電子状態は未解明である。また、当研究室ではこれまでに MgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$ などに対して第一原理計算を適用することで、安定構造の解明に加えて、充放電過程における Mg イオンの挿入および脱離メカニズム明らかにしてきた [4,5]。そこで本研究では、第一原理計算を用いて 0.3MgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$ - 0.7(Mg$_{1.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$O$_4$)の安定な局所構造を求めることで、実験研究において合成された試料の局所構造を予測し、電子密度計算や状態密度(density of states; DOS)を行うことで、金属-酸素間の結合状態などの詳細な電子状態を明らかにすることを目的とする。

２．計算方法

GGA+U 法を用いて、スピネル型 0.3MgCo$_{1.5}$Mn$_{0.5}$O$_4$-0.7(Mg$_{1.33}$V$_{1.57}$Ni$_{0.1}$O$_4$)（以下α=0.3）の安定構造と DOS を計算した(VASP code)。構造緩和は共役勾配法によって行い、エネルギー変化量が 2.0×10^{-2}eV/Å 以下の収束条件下で行った。

３．結果および考察

本研究では、先行研究にて合成されたα=0.3 と同じ組成であり、かつ、放射光 X 線回折測定に基づいた Rietveld 解析の結果を再現するように初期モデルを複数個作成し、安定な局所構造の探索を行った [5]。初期モデルの空間群は Fd-3m であり、セルサイズは 2×1×1 である。8a サイトには Mg が 11 個、Co が 2 個、Mn が 2 個、Ni が 1 個含まれ、16d サイトには Mg が 12 個、V が 12 個、Co が 7 個、Mn が 1 個含まれるように初期モデルを作成した。図 1 に得られた安定構造における電子密度解析の結果を示す。図 1 は(100)面での 16*d* サイトの Mg, V と 32*e* サイトの O の電子密度を示している。図 1 より、6 配位である 16*d* サイトの V は周囲の O との電子密度が高く共有結合性が高いが、Mg は電子密度が低く結合性が低いことがわかる。V だけでなく Co, Mn も O との電子密度が高く共有結合性が高い。一方、イオンの拡散に関与する 4 配位の 8a サイトには O との結合性が低く、充放電時に結晶内を移動しやすい Mg を多く含むほど充放電容量が増加すると考えられる。Rietveld 解析の結果より特に充放電容量が大きいα=0.3 では 8*a* サイトの Mg の占有率が高いと報告されており [5]、理論計算の結果は実験結果と矛盾しない。講演当日は遷移金属ごとにおける O との結合性の比較と DOS を用いた価数の検討も行う。

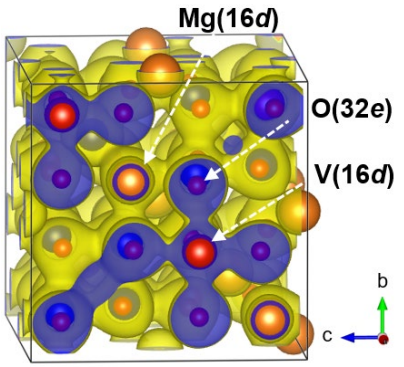


図 1 α=0.3 の安定構造における電子密度 (isosurface level = 0.0552 a_0^{-3} (a_0:Bohr radius))

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。また、本研究は科学研究費助成事業（20K15382）の助成を受けて実施されています。

1) Y. Idemoto et al., *J. Power Source*, **482**, 228920 (2020).
2) Y. Idemoto et al., *J. Power Source*, **455**, 227962 (2020).
3) 岡田　錬, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康、第 61 回電池討論会講演予稿集、2D10 (2020).
4) C. Ishibashi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 1950 (2019).
5) C. Ishibashi et al., *J. Mater. Sci.*,**55**, 13852 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I03

Mg 二次電池スピネル型正極材料 $Mg_{1.33}(V_{1.67-x}Mn_x)O_4$ の電池特性と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造解析

○髙松 実奈，石田 直哉，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 $Mg_{1.33}(V_{1.67-x}Mn_x)O_4$ of Magnesium Secondary Battery.

M. Takamatsu, N. Ishida, N. Kitamura, and Y. Idemoto (Fac. of Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Science)

１．目的

現在、次世代二次電池として高い体積エネルギー密度が期待される Mg 二次電池が注目されている。しかし Mg イオンの拡散が困難であり、未だに実用化に至っていない。当研究室ではスピネル型 MgM_2O_4 について M = Co, Mn, V の報告をしてきた。バナジウムは広い混合原子価をもっており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 $Mg_{1.33}(V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ が報告されている。ここで、y=0.1 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た [1)]。
本研究では、更なるサイクル特性の向上を目的とした新規正極材料である Mn 置換体のスピネル型構造 $Mg_{1.33}(V_{1.67-x}Mn_x)O_4$ の合成を試み、Mn 置換量に伴う電池特性の評価、結晶・電子構造解析を行い、これらの関係を検討することを目的とした。

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、真空炉で焼成(1000℃, 24h, 10^{-4}Pa)することにより試料を得た。得られた試料は粉末 X 線回折により相の同定を行い、ICP-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(-1.1~0.4 V vs. Ag/Ag^+, 負極 : AZ31 (Al 3wt%, Zn 1wt%, Mg 96wt%), 参照極 : Ag, 電解液: 1.0 mol / L $Mg[TFSI]_2$ / triglyme, セパレーター: glass fiber filter)を行い、正極特性について評価した。また、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)により遷移金属元素の価数を検討した。また、充放電後の電極についても放射光 X 線回折測定を用いて Rietveld 解析を行った。

３．結果および考察

得られた試料について粉末 X 線回折を行った結果、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変化した。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。x=0.2 から Mn 置換量が増えると、カチオンミキシングが起こり、8*a* サイトを占有する Mn 量が増加す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 Mn 置換に伴い高価数になった。充放電試験を行った結果、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、x = 0.2 では初回放電容量 67mAh/g から、7 サイクル後には 120mAh/g の放電容量が得られた(Fig.1)。更に、充放電後電極の放射光 X 線回折測定より Rietveld 解析を行った。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。また、8*a* サイトおよび 16*c* サイトに残存した Mg 量が変化していることから、サイクルを重ねることにより、脱離挿入する Mg 量が増えるために、充放電容量が増加すると考えられる。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、ホスト構造が安定し、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 の挿入脱離が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。

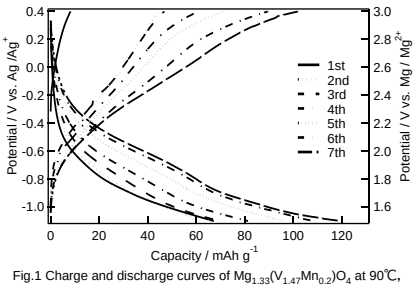


Fig.1 Charge and discharge curves of $Mg_{1.33}(V_{1.47}Mn_{0.2})O_4$ at 90℃, (Electrolyte : $Mg[TFSI]_2$ / Triglyme, RE : Ag, CE : AZ31)

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

S8.電池の新しい展開

セッション12（一般講演/学生講演）

座長:本間 格(東北大学)

2021年3月24日(水) 09:45 ～ 10:30 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3I04(一般講演)] マグネシウム二次電池正極材料 $Mg_x(V, Ni, Co)_{2-x}O_4$の結晶・電子構造及び二次電池特性

○加納 顕人[1]、石田 直哉[1]、張 永[2]、金村 聖志[2]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工、2. 都立大）

09:45 ～ 10:00

[3I05(学生講演)] マグネシウム二次電池正極材料 $Mg(Co,Ni,Mn)_{2-x}Al_xO_4$の電池特性および結晶・電子構造

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

10:00 ～ 10:15

[3I06(一般講演)] BH_4^-を含んだグライム系電解系における Mg析出溶解反応の”その場”観察

西川 尚志[1]、○嵯峨根 史洋[1] （1. 静岡大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

3I04

マグネシウム二次電池正極材料 $Mg_x(V, Ni, Co)_{2-x}O4$ の結晶・電子構造及び二次電池特性

○加納 顕人[1]，石田 直哉[1]，張 永[2]，金村 聖志[2]，北村 尚斗[1]，井手本 康[1]（東理大理工[1]，都立大[2]）

Crystal / electronic structure and secondary battery properties of
cathode materials $Mg_x(V, Ni, Co)_{2-x}O_4$ for magnesium secondary batteries
Kento Kano,[1] Naoya Ishida,[1] Yong Zhang,[2] Kiyoshi Kanamura,[2] Naoto Kitamura,[1] and Yasushi Idemoto[1]
(Tokyo Univ. of Science,[1] Tokyo Metropolitan Univ.[2])

１．目的

近年、リチウムイオン電池に代わる次世代二次電池として Mg 二次電池が注目されている。しかし、Mg の固体内拡散が困難であるため Mg 二次電池として実用可能な作動の報告はほとんどない。本研究室ではスピネル型正極材料 $Mg_4V_{4.7}Ni_{0.3}O_{12}$ を報告しており、比較的高いサイクル特性を示すことを明らかにした[1]。この特性は実用的な電池構成に近づけた Mg 二次電池を試作して評価して確認する必要がある。一方、この系は低いエネルギー密度が課題であり、更なる高エネルギー密度化が必要である。そこで、本研究はこの系を用いてラミネートセルを作製して、特性評価及び分析を行った。さらに、正極材料の Mg:V 比と異種元素の置換を検討して、高エネルギー密度化を目的に新規材料の合成と結晶・電子構造解析を実施した。

２．実験

試料の合成は固相法を用いた。各試料を所定比で混合し、真空炉で焼成 (1000 ℃, 24 h, 10^{-4} Pa) することにより試料を得た。原料の V 源は複数の価数(V, V_2O_3, V_2O_5)を用いて目的物質の形式価数と同じになるように混合した。得られた試料について XRD で相の同定と格子定数の算出、ICP にて組成分析を行った。電気化学測定では、試料と導電材 superC65 (10wt%) とを複合化したものを正極活物質とした。三極式セル (参照極 : Ag) を用いて 90 ℃にて充放電試験 (負極:AZ31、電解液:1.0M $Mg(TFSA)_2$/G3 or 0.3M $Mg[Mg(G4)][TFSA]_2$ / P13TFSA) を行い電池特性について評価した。ラミネートセルでは、室温で放充電試験(電解液: 0.3M $Mg[B(hfip)_4]_2$/G3)を行い、二次電池特性を評価した。放充電後の電極に対して SEM 及び EDX で表面形態の観察と組成分析を行った。結晶構造は放射光 X 線回折データ (BL19B2, SPring-8) に対して Rietveld 解析を、電子構造は放射光 X 線吸収分光法(BL14B2, SPring-8)により、XANES と EXAFS について解析した。

３．結果および考察

合成された $Mg_4V_{4.7}Ni_{0.3}O_{12}$ の放射光 X 線回折と中性子回折データに対して同時に Rietveld 解析することで結晶構造を精密化した。この試料を用いてラミネートセルを作製し放充電試験を行った結果、21 サイクルの放充電を行うことに成功したが、サイクルに伴う劣化が確認された。ラミネートセルは放充電後に解体され、各電極に対して SEM-EDX で分析した。その結果、負極の AZ31 で V と Ni が検出され正極から V と Ni が溶出したことが明らかになった。三極式セル及びラミネートセルのサイクル試験後における電極をそれぞれ Rietveld 解析及び EXAFS 解析した結果、結晶構造と局所構造は矛盾がないことが確かめられた。したがって、ラミネートセルのサイクル劣化の原因は正極材料以外にあると考えられる。一方、Mg:V 比の異なる MgV_2O_4 の合成を行った。V 源に V_2O_3 のみを用いた場合、副相として V_2O_3 が確認されたが、充放電試験により放電容量 160 mAh g^{-1} を示し、正極特性が向上することが判明した。この試料について Rietveld 解析を行った結果、主相の組成が $Mg_{1.17}V_{1.83}O_4$ と評価され、V の価数が 3.09 価として合成されたと考えられる。そこで V 源に V_2O_3 と V 金属を用いて V の価数を 3 価となるよう調整して、再度 MgV_2O_4 の合成を行った結果、XRD により単一相の合成が確認された。同様の手順で $MgV_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ を合成すると、初回放電容量 120 mAh g^{-1}、$MgV_{1.5}Co_{0.5}O_4$ では放電容量 200 mAh g^{-1} を示し、高容量化に成功した (Fig.)。また、この二つの試料において Rietveld 解析を行った結果、Ni は 16d サイト、Co は 8a サイトに占有する傾向があることが明らかとなった。

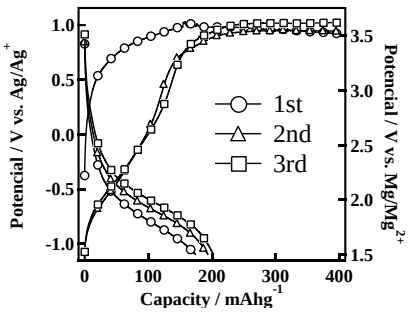


Fig. $MgV_{1.5}Co_{0.5}O_4$/AZ31/Ag
三極式セルの充放電曲線

謝辞　本研究の一部は先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

1) Y. Idemoto, N. Kawakami, N. Ishida, N. Kitamura, *J. Power Sources*, **455**, 227862, (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I05

マグネシウム二次電池正極材料 $Mg(Co, Ni, Mn)_{2-x}Al_xO_4$ の電池特性および結晶・電子構造

○平田　悠貴、石田　直哉、北村　尚斗、井手本　康（東理大理工）

Synthesis, battery characteristics and crystal and electronic structure of Mg secondary battery cathode material $Mg(Co, Ni, Mn)_{2-x}Al_xO_4$

Yuki Hirata, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1．目的

二電子反応であるマグネシウム二次電池は、次世代電池として期待されている。本研究では、新規正極材料としてスピネル型構造の $Mg(Co, Ni, Mn)_{2-x}Al_xO_4$ に注目した。当研究室ではこれまでに、エネルギー密度向上を期待して、$MgCo_2O_4$ に Ni, Mn を置換した系について検討した[1), 2)]。また、Ni, Mn を共置換した $Mg(Co, Ni, Mn)_2O_4$ の探索をしてきた。その中で $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}Mn_{1.0}O_4$ において初回放電容量 200mAh/g と良好な電池特性を示したがサイクル特性に課題があった。その中でリチウムイオン電池において Al 置換がサイクル特性を改善した報告[3)]があり本研究では、$MgCo_{0.5}Ni_{0.5}Mn_{1.0}O_4$ に Al を置換した新規正極材料 $Mg(Co, Ni, Mn)_{2-x}Al_xO_4$ を合成した。また得られた物質について電池特性の評価と結晶・電子構造解析行い、電池特性と結晶構造の関係を明らかにすることを目的とした。

2．実験

全ての試料は逆共沈法にて合成した。得られた試料について、粉末 X 線回折及び ICP-AES を用いて相の同定を行った。合成した試料は三極セル (東洋システム(株))を使用した充放電試験 (90℃, 参照極: Ag, 負極: AZ31,電解液:0.5 M $[Mg(G4)][TFSA]_2$/P13TFSA, セパレーター: glass fiber filter)により評価し、放射光 X 線回折 (BL19B2, SPring-8)と中性子回折 (BL20, J-PARC)より得られた結果に対してリートベルト法により結晶構造解析を行った。さらに、XAFS 測定 (BL14B2, SPring-8)から遷移金属の価数を検討した。

3．結果および考察

試料は、$MgCo_{0.5}Ni_{0.5}Mn_{1.0}O_4$ を基本とし、Al の置換量を 0.1, 0.3, 0.6 と変化させ合成した。合成した各試料について粉末 X 線回折を行った結果、立方晶 (*Fd*-3*m*)のスピネル型構造に帰属された。ICP-AES より、おおよそ仕込み組成通りに合成が成功した。イオン半径の大きい 2 価の Ni の組成が多い試料は相対的に格子定数も増加した。電池特性について上限電位を段階的に引き上げながら充放電試験した(Fig. 1)。放電容量は無置換体と比較して低下したが、サイクル特性は大幅に向上した。特に上限電位を 4.0V vs. Mg/Mg^{2+}まで引き上げた 5-10 サイクルは容量劣化、電位の低下もなかった。中性子回折データを用いた平均構造解析により遷移金属の占有率がより精密化されて、Co, Ni, Mn, Al の 8a サイトへのミキシングが定量化できた。Al, Ni は 16d サイトに置換される傾向があり、Mg は 8*a* サイトに 6,7 割存在していることが分かり、無置換体よりもカチオンミキシングが低減された。このこともサイクル特性向上の一因だと考えられる。また、$MgCo_{0.2}Ni_{0.5}Mn_{1.0}Al_{0.3}O_4$ の 10 サイクル充放電後電極を放射光 X 線回折を利用し、Rietveld 解析した結果、無置換体では初回放電後には 9 割近くが岩塩相に相転移するが、Al 置換体では 10 サイクル後も 8 割に抑えられていた。Al 置換によって岩塩相生成が抑制され、サイクル特性が向上したと考えられる。

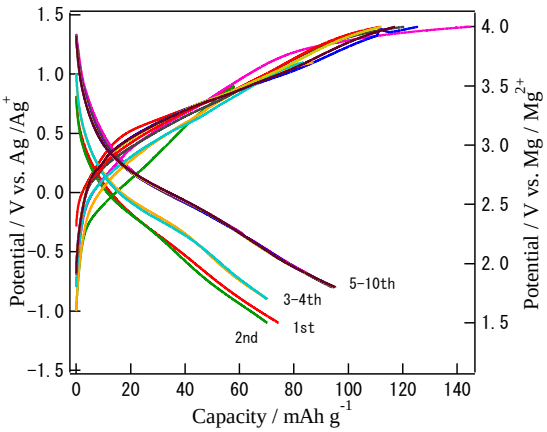


Fig. 1 Charge-discharge curves of $MgCo_{0.2}Ni_{0.5}Mn_{1.0}Al_{0.3}O_4$. Cut-off voltage from 0.9 to -1.1 V vs. Ag/Ag^+ (1st and 2nd), 1.1 to -0.9 V vs. Ag/Ag^+ (3rd and 4th), 1.4 to -0.8 V vs. Ag/Ag^+ (5-10th).

謝辞　本研究の一部は先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

1) 葛西　宏毅, 石田　直哉, 北村　尚斗, 井手本　康, 電気化学会第 85 回大会、3E04(2018).
2) Y. Idemoto, M. Ichiyama, N. Ishida, N. Kitamura, *J. Power Sources*, **482**, 228920 (2021).
3) Y. L. Ding, J. Xie, G. S. Cao, T. J. Zhu, H. M. Yu, and X. B. Zhao, *J. Phys. Chem.*, **115**, 9821–9825 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I06

BH_4^-を含んだグライム系電解系における Mg 析出溶解反応の”その場”観察

西川尚志，○嵯峨根史洋（静大院・工）

“*In-situ*” observation of the Mg plating/stripping behavior in the glyme based solutions with $Mg(BH_4)_2$

Hisashi Nisikawa and Fumihiro Sagane (Graduate school of Engineering, Shizuoka Univ.)

１．目的

金属 Mg の析出溶解反応を負極に利用したマグネシウム二次電池は、現行のリチウムイオン二次電池よりもエネルギー密度、安全性、コスト面において優れた新規二次電池として開発が期待されている。Mg 金属の析出を可能とする電解液には厳しい制約があり、$Mg(N(CF_3SO_2)_2)_2$ ($Mg(TFSA)_2$)をグライムに溶解させた電解液で Mg の析出は可能であるものの、クーロン効率はおおむね 10 %以下と小さく、溶解過電圧も 1.5 V 程度と大きい。$Mg(BH_4)_2$ を電解液に加えることで析出溶解挙動の改善が認められるが、サイクルを重ねた際の挙動については詳細が明らかでない。そこで本発表では、$Mg(BH_4)_2$ を含んだグライム系電解液における Mg の析出溶解挙動を光学顕微鏡にて”その場”観察し、BH_4^-の役割を検討した結果について報告する。

２．実験

作用極に Mg 線、対極に Mg リボン、参照極として Ag 線(内部液 0.01 mol dm^{-3} $AgNO_3$ + 0.1 mol dm^{-3} $Mg(TFSA)_2$/triglyme)、電解液に 0.5 mol dm^{-3} $Mg(TFSA)_2$ + 0.1 mol dm^{-3} $Mg(BH_4)_2$/diglyme からなるガラス製三電極式セルを構築した。電気化学測定としてサイクリックボルタンメトリーにより Mg の繰り返し溶解を行い、その挙動を光学顕微鏡にて観察した。また、種々の溶解電位で保持した際の反応挙動を交流インピーダンス測定により調べた。本実験に用いた参照電極は Mg 金属に対して 2.5 V を示し、以後の電位はすべて Mg^{2+}/Mg 基準で表す。

３．結果および考察

Figure 1(a)にサイクリックボルタモグラム(CV)を、Fig.1(b)には CV 中に記した点(0.5 V)における光学顕微鏡像を示す。0.3 V 付近より Mg の溶解に起因する酸化電流が認められ、その際、Mg 表面から黒色の粒子が流れ出る様子が確認された。また、流出の起こった箇所ではピット形成が確認されたことより、Mg の溶解に伴い、付近の被膜に覆われた Mg 表面が比較的大きな粒子として滑落したものと考えられる。さらに貴掃引を続けると、0.75 V 付近からは電流値が低下し、溶解反応が抑制される挙動が確認された。しかしながら卑掃引時において、ほぼ同じ電位でスパイク上の電流が確認され、その後再び酸化電流が流れだしたことより、溶解反応の抑制は抵抗被膜のような不可逆な反応によるものではなく、電解液中の成分によって反応サイトが塞がれたものと考えられる。このような挙動は $Mg(BH_4)_2$ を加えた系でのみ確認されたことより、BH_4^-あるいはこれを含んだ錯イオンが吸脱着に関与しているものと考えられる。

Figure 2 にインピーダンスプロットを示す。CV で酸化電流が認められる 0.3 V では電荷移動抵抗に起因する円弧成分 1 つが確認されるのに対し、電流値の急激な低下を示した 1.5 V では、低周波側に新たな円弧成分が認められた。これは吸着種の存在を示唆しており、上述の考察を支持する結果が得られた。

当日はサイクル後の電極の表面分析の結果も併せて報告する。

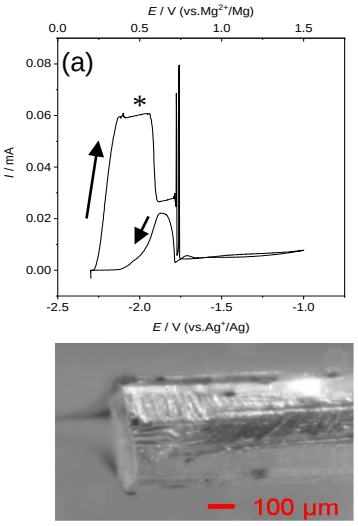


Fig.1(a) CV and (b) optical image of Mg electrode in $Mg(TFSA)_2$ + $Mg(BH_4)_2$/diglyme.

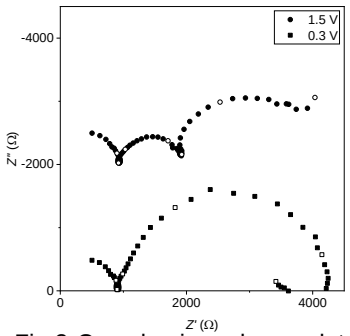


Fig.2 Complex impedance plot of Mg at 0.3 V and 1.5 V.

謝辞
本研究は科研費(18K05293)の助成を受けて行われた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション13（一般講演/学生講演）

座長:内本 喜晴(京都大学)

2021年3月24日(水) 10:45 ～ 11:15 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3I07(学生講演)] スルホン系電解液を用いたマグネシウム金属負極の溶解析出挙動の解析

○鷲尾 歩[1]、副田 和位[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

10:45 ～ 11:00

[3I08(一般講演)] ポリイミドセパレータを用いた金属マグネシウムの溶解析出反応の解明

○斎藤 誠[1]、中林 志達[1]、張 永[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

3I07
スルホン系電解液を用いたマグネシウム金属負極の溶解析出挙動の解析

○鷲尾歩[1]，副田和位[1]，石川正司[1]（関西大学[1]）

Analysis of deposition and dissolution of magnesium anode in sulfone based electrolyte.
Ayumi Washio,[1] Kazunari Soeda,[1] and Masashi Ishikawa[1] (Kansai Univ.[1])

１．目的

次世代二次電池用活物質としてマグネシウム (Mg) が注目されている。Mg は資源が豊富に存在し、大気中で安定な金属材料の中で最も低い酸化還元電位 (約 −2.36 V vs. SHE) を有するため、次世代二次電池の負極活物質として注目されている。さらに金属 Mg の溶解析出反応は 2 電子反応であるため、体積当たりの容量が 3833 mAh cm^{-3} と Li 金属の 2046 mAh cm^{-3} よりも大きく、高い容量を持つ二次電池の構築が期待できる。しかしながら、Grignard 試薬系の電解液などに代表される Mg の可逆な溶解析出が可能である電解液は、反応性が高く有毒な化合物を採用したものが多いといった欠点がある[1]。そこで、安全な電解液の調製を目的とし、グライム[2]などを用いた電解液の開発が進められている。

以前、我々は ethylisopropylsulfone (EiPS) を溶媒として用い、マグネシウムカチオン (Mg^{2+}) とヨウ化物アニオン (I^-) を含む電解液を開発し、Mg 二次電池の可逆な充放電反応を確認した[3]。しかしながら、Mg–I / EiPS 電解液における Mg 金属の溶解析出の詳細はいまだに不明な点が多い。そこで本研究では、Mg–I / EiPS 電解液を用いて析出させた Mg の特性に関する調査を行った。

２．実験

Mg–I / EiPS 電解液を用いた Mg 金属の溶解析出に関して調査するために、作用極に白金 (Pt) 箔 (電極面積：0.785 cm^2)、対極に金属 Mg 箔、セパレーターに紙製のものを使用して二極式セルを構築した。室温下で定電流充電試験を行った後にサイクリックボルタンメトリー (CV) を行うことで、Mg の溶解析出挙動の調査を行った。定電流充電では 10 mA cm^{-2} の電流を 10000 秒印加することで Mg 表面の酸化被膜除去および活性化を行い、その後、作動電圧範囲 −0.5 – 2.0 V、走査速度 1 mV s^{-1} で CV を 5 サイクル行った。

また Mg の溶解析出による表面形態の変化を観察するために、X 線光電子分光 (XPS) を用いた電極表面分析および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた表面観察を行った。CV を 5 サイクル行った後のセルを解体し、取り出した Pt 電極を洗浄、減圧乾燥を行った後に測定を行った。XPS では Ar イオン銃を用いたエッチング処理を施し、電極表面だけでなく深さ方向への分析も行った。

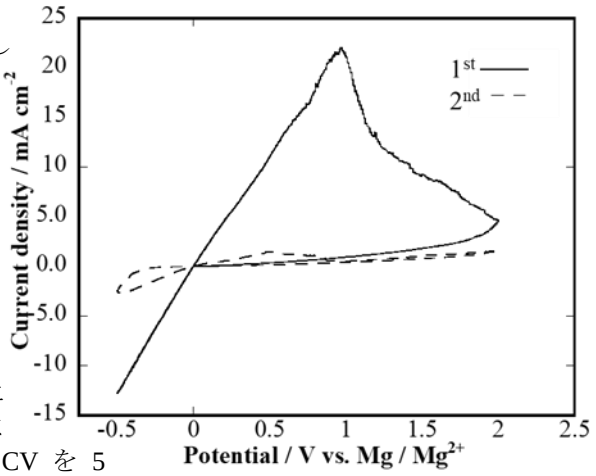


Fig.1 Cyclic voltammograms of Mg deposition and dissolution on Pt substrate in 0.4 mol dm^{-3} Mg - I / EiPS electrolyte.

３．結果および考察

Fig.1 に 0.4 mol dm-3 Mg – I / EiPS 電解液を用いた CV の測定結果を示す。1st サイクルでは一般的な金属の溶解析出反応と同様の応答電流を確認した。しかしながら 2nd サイクルでは析出時に過電圧が生じ、応答電流が減少していることが分かる。また、Mg 溶解時の応答電流が減少したことが確認できる。これは析出時の応答電流が減少したことによって、溶解可能な Mg の量が減少したためであると考えられる。電極の SEM 観察の結果、この 2nd サイクルの析出過電圧は Mg の析出可能なサイトの減少に起因すると考えられる。当日は、析出形態および析出物の表面分析に関しても併せて発表する。

(1) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich and E. Levi, *Nature*, **407**, 724 (2000).
(2) O. Tutusaus, R. Mohtadi, T. S. Arthur, F. Mizuno, E. G. Nelson and Y. V. Sevryugina, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **127**, 8011 (2015).
(3) K. Soeda, M. Yamagata, and M. Ishikawa, 227th ECS-Meeting, Hilton Chicago, 2015.05.24 – 2015.05.28

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I08

ポリイミドセパレータを用いた金属マグネシウムの溶解析出反応の解明

○斎藤 誠[1], 中林 志達[1], 張 永[1], 金村 聖志[1]（東京都立大[1]）

Investigation of magnesium metal dissolution / deposition reaction using polyimide separator.

Makoto Saitou,[1] Yukihiro Nakabayashi,[1] Yong Zhang,[1] and Kiyoshi Kanamura[1] (Tokyo Metropolitan Univ.[1])

1．目的

安全・安価・高容量である次世代二次電池の一つとして負極に金属マグネシウム（Mg）を使用した Mg 二次電池が注目されている。金属 Mg は体積当たりの容量が非常に大きく（3832 mA h cm^{-3}）、安全性にも優れ、豊富に存在する元素である。これまでの研究で、適切な電解液や正極材料が見つかっておらず、それらの探索が Mg 二次電池の研究の中心である。近年、優れた電解液や正極材料の研究が進んでおり、実電池の作製とその評価検討も必要とされている。当研究室では、三次元規則配列多孔構造（3DOM）を有するポリイミド膜を作製し、これをセパレータとすることでリチウムデンドライトの析出を抑制できることを報告してきた[1,2]。本研究では、均一な電流分布を実現可能である 3DOM セパレータを Mg 二次電池に用いることで、より安定した Mg の溶解・析出を行うことができると考え、3DOM セパレータを適用するための検討とその溶解・析出反応について調査を行った。

2．実験

Fig. 1 に評価に用いた 2032 型コインセル内の構成を示す。3DOM-PI セパレータと銅箔間に掛かる圧力を均一化するために､緩衝材としてガラスファイバー(GA55)も用いた。それらのセパレータを用いて、作用極を銅箔、対極を AZ31B 合金（Mg-3 mass%Al-1 mass%Zn)、電解液は可逆的な Mg の溶解・析出反応が確認されている 2 mol dm^{-3} EtMgCl / THF としてコインセルを作製し、Mg の溶解・析出試験を行った。電流密度は 0.5 mA cm^{-2}に、カットオフ電圧を 1.0 V に設定した。

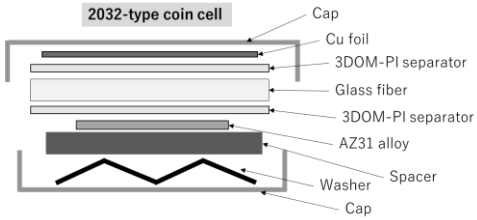


Fig. 1. Cell configuration used for dissolution / deposition test.

3．結果および考察

3DOM-PI セパレータを使用したセルの 1, 10, 100 サイクル目それぞれの溶解・析出試験の結果を Fig. 2 に示す。また、100 サイクル目までのクーロン効率を Fig. 3 に示す。100 サイクル目においても過電圧が約 40 mV、クーロン効率は約 99.9%であり、安定に Mg の溶解・析出を繰り返していると考えられる。したがって、3DOM-PI セパレータを用いたセルにおいて、溶解・析出反応は阻害されず、ほぼ可逆的に起こることが確認された。溶解・析出試験により析出した Mg の表面形態とその詳細な電気化学特性についても調査した。

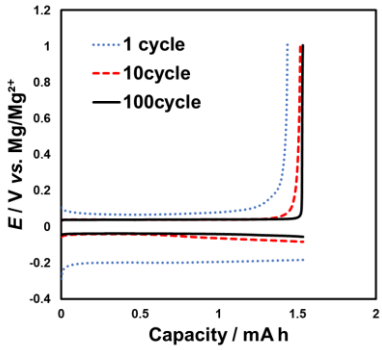


Fig. 2. Mg dissolution / deposition profiles at 1st, 10th, 100th cycles using 3DOM-PI separator.

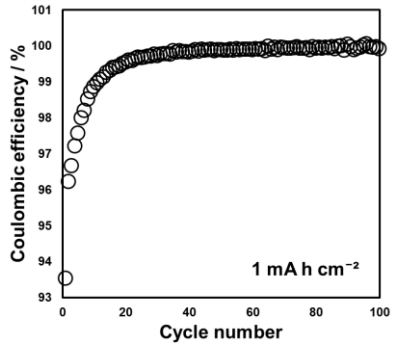


Fig. 3. Coulombic efficiency of Mg dissolution / deposition test of the cell using 3DOM-PI separator.

参考文献

(1) 笹島慶二 他, 第 50 回電池討論会要旨集, p. 55 (2009).
(2) 笹島慶二 他, 第 51 回電池討論会要旨集, p. 33 (2010).

謝辞

本研究は先端的低炭素化技術開発（ALCA-APRING）の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション14（一般講演/学生講演）

座長:渡邉 正義(横浜国立大学)

2021年3月24日(水) 13:15 〜 14:00 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3I09(一般講演)] 電解液の HF低減技術と低 HF電解液が電池性能に与える影響

○中村 彰[1]、合庭 健太[1]、吉永 尚哉[1] （1. オルガノ株式会社）

13:15 〜 13:30

[3I10(一般講演)] リチウムイオン電池正極における有機電解液の反応解析

○川相 誓也[1]、村山 美乃[1]、日浅 巧[2]、三田 洋樹[2]、本橋 一成[2]、山本 英治[1]、徳永 信[1] （1. 九州大学大学院理学府化学専攻、2. 株式会社村田製作所）

13:30 〜 13:45

[3I11(学生講演)] 2,2,2-trifluoroethyl acetate を溶媒とする超濃厚電解液の溶液構造と電気化学特性

○越智 梨瑚[1]、三村 英之[2]、藤井 健太[1] （1. 山口大学、2. 東ソー・ファインケム(株)）

13:45 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

3I09

電解液の HF 低減技術と低 HF 電解液が電池性能に与える影響

○中村　彰，合庭健太，吉永尚哉（オルガノ株式会社）

Electrolyte HF reduction and the impact of low HF electrolyte on battery performance

Akira Nakamura, Kenta Aiba, and Naoya Yoshinaga (Organo Corporation)

１．目的

リチウムイオン電池(LIB)の電解液は、電解質を溶媒に溶解し、添加剤を加えたものが一般的である。電解質が六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)の場合、電解質や溶媒中に存在する微量の水分と $LiPF_6$ との反応により生成したフッ酸(HF)を不純物として含有している。LIB が性能低下する原因の一つとして電解液中の HF が影響することが知られているが、当社では、水分が増加することなく、電解液中の HF を 1 ppm 以下に低減する技術を開発した。本発表では、低 HF 電解液を用いることで LIB が長寿命化できることと、その長寿命化が電解液の分解と正極の Ni 溶出に起因することを解明したので報告する。

２．実験

・低 HF 電解液の作製

1M $LiPF_6$ EC/DMC(1/1=v/v) VC 2 wt%、HF 濃度が 20 ppm の電解液をイオン交換樹脂と接触させることにより、HF 濃度が 1 ppm の低 HF 電解液を作製した。処理前後の HF 濃度は中和滴定法にて、水分量は KF 法にて定量した。

・電池評価および使用済み電池の解体評価

正極に NCM(111)、負極にグラファイト、電解液に上記電解液を用いてラミネートセルを作製し、45℃、充放電レート 1C、カットオフ電圧 2.5 V-4.2 V の条件で充放電試験を行った。試験後のラミネートセルを Ar 雰囲気のグローブボックス内で解体した。取り出した電解液は、LC-MS で分解物を分析し、ICP-MS で金属量の定量を行った。負極は DMC で洗浄し乾燥した後、塗工面を削り取り粉砕し、秤量した粉砕物に酸を添加して加熱しながら湿式分解を行った。この分解液を希釈して ICP-MS で金属量を定量し、負極に存在する金属量を求めた。

３．結果および考察

各電解液の分析結果を Table 1 に示す。イオン交換樹脂を用いて、HF 濃度 1 ppm、水分 10 ppm 未満の低 HF 電解液を作製できることを確認した。

Table 1 の各電解液にて作製したラミネートセルのサイクル特性を Fig. 1 に示す。電解液の HF を低減することで、容量維持率 80%時点で電池寿命が約 50%向上した。電池性能差の要因を解明するため、電解液の分解物と金属量、負極の金属量を定量した。分析結果を Table 2 に示す。HF 濃度が 20 ppm のセルでは、1 ppm のセルに比べ、電解液からは分解物及び Ni が多く検出され、負極からは Ni が多く検出された。電解液や負極から検出された Ni は HF により正極から溶出したものであると考えられる。よって、Fig. 1 の電池寿命の向上は、電解液の HF 低減に伴い電解液の分解と正極の Ni 溶出が抑制されたことに起因すると結論付けた。

Table 1. Impurity concentration in electrolyte

	HF [ppm]	H_2O [ppm]
Untreated (High HF)	20	<10
Treated　(Low HF)	1	<10

Table 2. (LC-MS and ICP-MS) analysis of electrolyte and anode after cycle test

HF			High HF (20 ppm)	Low HF (1 ppm)
Electrolyte	LC-MS	Total peak area	96005	45132
	ICP-MS	Ni [ppm]	180	6.2
		Co [ppm]	6.5	1.2
		Mn [ppm]	5.0	0.54
Anode	ICP-MS	Ni [ppm]	670	45
		Co [ppm]	51	54
		Mn [ppm]	130	160

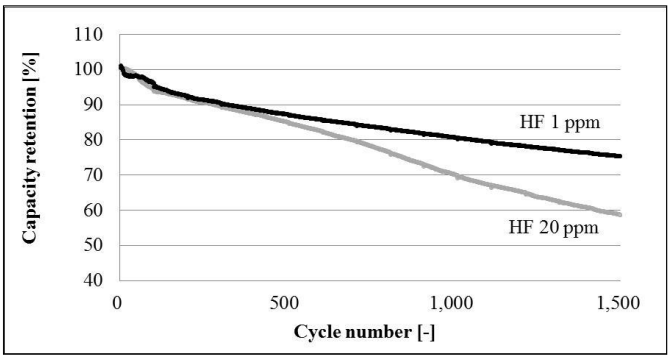


Fig. 1. Relationship between cycle number and capacity retention of the cells assembled with high(●) / low(●) HF electrolyte.

【謝辞】ここで報告する電池評価試験は、国立研究開発法人産業技術総合研究所 電池技術研究部門 電池システム研究グループ・池内勇太氏の指導を受け実施したものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I10

リチウムイオン電池正極における有機電解液の反応解析

○川相 誓也[1], 村山 美乃[1], 日浅 巧[2], 三田 洋樹[2], 本橋 一成[2], 山本 英治[1], 徳永 信[1]
（九大院[1], 株式会社村田製作所[2]）

Reaction Analysis of Organic Electrolyte in the Positive Electrode of Lithium-Ion Battery

Seiya Kawai[1], Haruno Murayama[1], Takumi Hiasa[2], Hiroki Mita[2], Kazunari Motohashi[2], Eiji Yamamoto[1], Makoto Tokunaga[1] (Kyushu University[1], Murata Manufacturing Co., Ltd.[2])

１．目的

高電位状態のリチウムイオン電池正極上では有機電解液の酸化が起きやすく，リチウムイオン電池のさらなる性能向上のためには，電解液の酸化反応機構を理解し，酸化分解を高度に抑制することが課題である．これまでに，充電後に解体洗浄した正極上で電解液溶媒（エチレンカーボネート（EC）/ジメチルカーボネート（DMC））が，酸化される反応と副生する水によって加水分解される反応の反応機構を解析してきた．本発表では，より実電池に近い条件として，$LiPF_6$ 電解液での EC/DMC 溶媒と 4.5 V 充電コバルト酸リチウム電極との反応生成物を分析した．

２．実験

EC/DMC 溶媒（体積比 1/1）に $LiPF_6$ を 1 mol kg^{-1} 溶解させて電解液とした．また，電解液溶媒として，VC（ビニレンカーボネート），FEC（フルオロエチレンカーボネート）なども用いた．Li 電極電位基準で 4.5 V となるよう充電後，解体洗浄して $Li_{1-x}CoO_2$ 電極を調製した．この電極を調製した電解液 100 μL に窒素雰囲気下で浸漬して，アルミラミネートバッグに封止し，50°C で一定時間静置した．その電解液中の生成物を GC, GC-MS, ^{19}F NMR, ^{31}P NMR によって定性，定量分析した．また，アルミラミネートバッグ中の二酸化炭素濃度を北川式ガス検知管で分析した．

３．結果および考察

EC が出発物質と推察される生成物として，主に VC と FEC が検出された．このことは，EC の重水素同位体（EC-d4）を電解液に用いると，VC-d2（m/z = 88）と FEC-d3 (m/z = 109)が観測されたことからも，確認された．それぞれの生成量の時間変化を **Fig. 1** に示す．特に，VC 生成量では，反応開始 3 日目以降から顕著な増加がみられた．その際の電解液を ^{19}F NMR, ^{31}P NMR 分析したところ，$PO_2F_2^-$ および PO_3F^{2-} が観測された．これらは，$LiPF_6$ が酸素または水により分解したと考えられ，$LiPF_6$ の分解生成物が VC，FEC の生成を促進していると推察される．

次に，生成した VC と FEC とが反応中間体となって逐次的に反応し，さらに異なる生成物を与えるかについて，これらを電解液に用いた（$LiPF_6$ の FEC/DMC 溶液と VC/DMC 溶液）反応の生成物を分析した．数種類の化合物が GC および GC-MS によって検出され，VC と FEC は一部が可逆的に反応していることも示唆された．さらに，溶液中の化合物の物質収支を考慮すると，気体の化合物の生成も考えられた．そこで，各溶媒における二酸化炭素濃度を比較すると，VC を含む電解液で最も多くの二酸化炭素が発生していた．このことから VC は, 二酸化炭素を生成する際の主な中間体となっていると推察される．

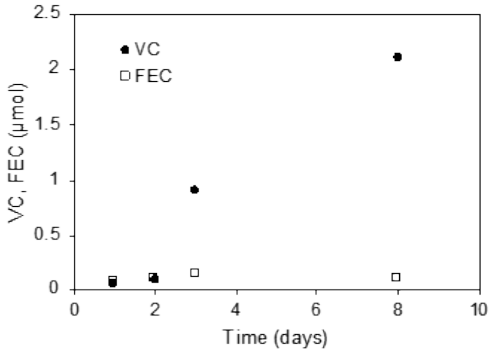


Fig. 1. Time dependence of the yields of VC and FEC.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I11

2,2,2-trifluoroethyl acetate を溶媒とする超濃厚電解液の溶液構造と電気化学特性

○越智梨瑚[1]，三村英之[2]，藤井健太[1]（山口大[1]，東ソー･ファインケム(株)[2]）

Structural and electrochemical properties of Li-ion complexes in TFEAc-based concentrated electrolyte
Riko Ochi,[1] Hideyuki Mimura,[2] and Kenta Fujii[1] (Yamaguchi Univ.,[1] TOSOH FINECHEM corporation.[2])

１．目的

Li 塩濃度を極限まで高めた超濃厚電解液は高電圧作動・高速充放電を可能とする新規電解質材料として注目されている。これまでに多数の実験・理論研究が報告されており、超濃厚電解液の特徴として、(1) Li イオンは複数の対アニオンを介した特殊なイオン秩序構造を形成すること、(2) この特殊構造が電極反応特性と密接に関係していることが報告されている [1,2]。本研究では、フッ素化アセテート溶媒の 1 つである 2,2,2-trifluoroethyl acetate (TFEAc)を溶媒に選択し、Lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)を溶解した超濃厚電解液の溶液構造および電気化学的特性について議論した。

２．実験

LiFSA/TFEAc 電解液(Li 塩濃度: c_{Li} = 1.9 - 3.2 M)に対して粘度測定およびイオン伝導度測定を行った。グラファイト負極に対するサイクリックボルタンメトリー(CV)および定電流充放電試験を行い、電極反応特性を評価した。高エネルギーX 線全散乱(HEXTS)実験および分子動力学(MD)シミュレーションを組み合わせた精密構造解析により、溶液構造を分子レベルで明らかにするとともに、電気化学特性との相関関係について議論した。

３．結果および考察

Li イオンと TFEAc のイオン対(1:1)錯体に対して DFT 計算を行い、得られた安定化エネルギーから金属イオンへの配位能を示す Gutmann ドナー数を予測したところ D_N = 9.1 であった。これは、TFEAc が低配位性溶媒であることを示唆している。粘度測定およびイオン伝導度測定の結果から、最高濃度[c_{Li} = 3.2 M, Li/TFEAc = 1:2 (by mol)]における粘度は 26 mPa s と比較的低く、イオン伝導度は 3.4 mS/cm (298 K)を示した。c_{Li} = 3.2 M 電解液に対して CV 測定をおこなった結果 0 V 付近にグラファイト層間への Li イオンへの挿入・脱離に起因する明瞭な酸化還元ピークが観測され、0.5 V 付近に電解液の還元分解に起因するピークが観測された。初期サイクルで見られた電解液の還元分解ピークは 2 サイクル目以降では見られず、不動態皮膜(SEI)の形成が示唆された。c_{Li} = 3.2 M 系に対して充放電試験を実施したところ、(1) 初期サイクルでグラファイト負極の理論容量(~370 mAh/g)に匹敵する高い放電容量を示し、10 サイクル目までは容量劣化がほとんどみられないこと(2) 商用電解液(1.0 M $LiPF_6$/EC+DMC)に匹敵する優れたレート特性を示すことがわかった(Fig.1)。HEXTS 実験および MD シミュレーションを組み合わせた分布関数解析により、溶液構造を詳細に調べたところ、(1) Li イオンにはすべての TFEAc および FSA アニオンが配位していること(2) 複数の Li イオンが FSA アニオンを介して連結したイオン秩序構造を形成することが示唆された。イオン秩序構造と電気化学特性の相関は当日議論する。

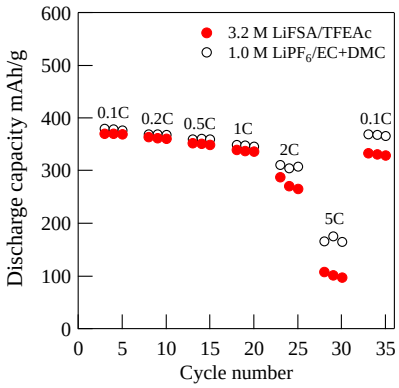


Fig.1 Discharge capacities with varying C rate value for the graphite electrode in 3.2 M LiFSA/TFEAc electrolyte and 1.0 M $LiPF_6$/ EC+DMC (1:2 by volume).

[1] Yamada et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039−5046 (2014)
[2] Fujii et al., *J. Phys. Chem. C*, **120**, 17196-17204 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション15（一般講演/学生講演）

座長:石川 正司(関西大学)

2021年3月24日(水) 14:00 ～ 14:45 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3I12(一般講演)] Li[N(CF_3SO_2)$_2$]-スルホラン系電解液中における Li析出・溶解反応に対する Solid Electrolyte Interphaseの影響

○西川 みか[1]、内谷 僚宏[1]、松本 崇敬[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学）

14:00 ～ 14:15

[3I13(学生講演)] リチウム金属表面におけるスルホラン系高濃度電解液の還元分解機構

○宇賀田 洋介[1]、多々良 涼一[1]、上野 和英[1]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[1] （1. 横浜国大院工、2. 横浜国大IAS）

14:15 ～ 14:30

[3I14(学生講演)] ポリスルフィド難溶性電解液と多機能添加剤チタンブラック含有硫黄正極を用いたリチウム硫黄電池

○李 尚霖[1]、劉 佳麗[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

3I12

Li[N(CF$_3$SO$_2$)$_2$]-スルホラン系電解液中における Li 析出・溶解反応に対する Solid Electrolyte Interphase の影響

○西川　みか，内谷　僚宏，松本　崇敬，芹澤　信幸，片山　靖（慶大）

Effects of the Solid Electrolyte Interphase on the Deposition and Dissolution of Lithium in Li[N(CF$_3$SO$_2$)$_2$]-sulfolane-based Electrolyte

Mika Nishikawa, Tomohiro Uchiya, Takaaki Matsumoto, Nobuyuki Serizawa, and Yasushi Katayama (Keio Univ.)

１．目的

Li[N(CF$_3$SO$_2$)$_2$]（LiTFSA），スルホラン（SL）および 1,1,2,2,-tetrafluoroethyl 2,2,3,3,-tetrafluoropropyl ether（HFE）からなる電解液は，リチウム硫黄電池の電解液として有力視されており [1]，当電解液中での Li 金属負極の析出溶解反応には Li 表面の固体・電解液界面相（SEI）の役割が重要と考えられている．そこで，各種電解液中にて Li 上に SEI を形成し，Li 金属負極の析出溶解反応に対する影響を検討した．併せて、SEI のキャラクタリゼーションを行った．

２．実験

LiTFSA，SL および HFE をモル比で 1:2:2 に混合した電解液を調製した．また，SEI 形成用に Li[N(FSO$_2$)$_2$]（LiFSA）とテトラグライム（G4, CH$_3$(OCH$_2$CH$_2$)$_4$OCH$_3$）をモル比で 1:1 に混合した電解液を調製した．この電解液に Li 箔を 24 時間浸漬することで Li 金属負極上に SEI を形成した．Li|Li コインセル（セパレータ : セルガード 3501，電解液 : LiTFSA:SL:HFE=1:2:2）を作製して定電流充放電試験を行い，サイクル特性を評価した．加えて，Li 金属負極のみのサイクル特性を検討するために，正極にチタン酸リチウム（LTO）を用いたコインセルを作製し，同様に SL 系電解液中で充放電試験を行った．

また，Li 金属負極上に形成した SEI を大気非暴露で XPS 測定および TEM 観察を行った．

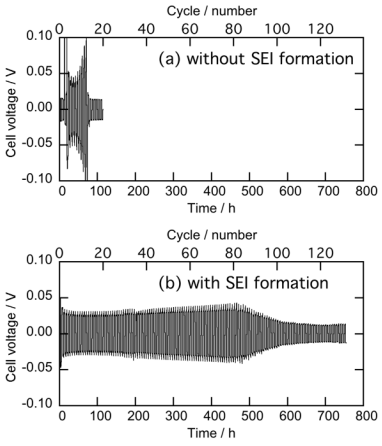


Fig. 1. Voltages of a Li|LiTFSA-SL-HFE|Li cell (a) without and (b) with SEI formation in LiFSA-G4. Current density: 0.371 mA cm^{-2}. Electric charge: 3.6 C cm^{-2}. Rest: 10 min.

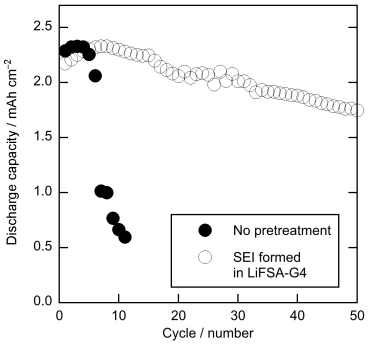


Fig. 2. Cycle dependence of the discharge capacity of a Li|LiTFSA-SL-HFE|LTO cell without and with SEI formation on Li. Current density: 0.371 mA cm^{-2}. Cut-off: 1.2-2.0 V. Rest: 10 min.

３．結果および考察

Fig. 1 に，Li|Li コインセルにて，SL 系電解液中で電流密度 0.371 mA cm^{-2}，電気量 3.6 C cm^{-2} でサイクル試験した際の電圧変化を示す．未処理の Li 金属では，初期から次第に電圧が増加し 14 サイクルで短絡した．一方で，あらかじめ SEI を形成した Li 金属では，初期の電圧が小さく，100 サイクル程度まで短絡しなかった．Fig. 2 に Li|LTO コインセルにて，SL 系電解液中で電流密度 0.371 mA cm^{-2}，CC-CV 充電，CC 放電，カットオフ 1.2 ~ 2.0 V で充放電試験した際の放電容量のサイクル依存性を示す．未処理の Li 金属では 5 サイクル以降容量が大きく低下した．一方で，あらかじめ SEI を形成した Li 金属では，50 サイクル以上充放電が可能であった（容量維持率は 25 サイクルで 95.6 %，50 サイクルで 81.3 %）．

SEI の XPS スペクトルからは，SEI 中に LiFSA 由来の FSA$^-$と LiF に帰属可能なピークが確認された．SEI の形成により，Li 析出溶解特性が大きく改善されることがわかった．当日は，XPS および TEM の結果を踏まえて SEI が Li 析出溶解反応に与える影響について議論する．

本研究は科学技術振興機構（JST）・先端的低炭素化技術開発 特別重点領域次世代電池（ALCA-SPRING）からの委託により実施された．関係者各位に謝意を表します．

(1) A. Nakanishi *et al.*, *J. Phys. Chem. C,* **123**, 14229 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I13

リチウム金属表面におけるスルホラン系高濃度電解液の還元分解機構

○宇賀田 洋介[1], 多々良 涼一[1], 上野 和英[1,2], 渡邉 正義[2], 獨古 薫[1,2], (横浜国大院工[1], 横浜国大 IAS[2])

Reductive decomposition of highly concentrated Li salt/sulfolane electrolytes on Li metal surface

Yosuke Ugata,[1] Ryoichi Tatara[1], Kazuhide Ueno,[1] Masayoshi Watanabe,[2] and Kaoru Dokko[1] (Department of Chemistry and Life Science Yokohama National Univ.[1], Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.[2])

1．目的

リチウム金属は高い理論容量と低い標準電極電位を有することから、二次電池の代替負極材料とみなされている。しかし、リチウム金属と電解液との間の副反応による低いクーロン効率がリチウム金属負極を実用化する上での大きな問題となっている。近年、リチウム塩濃度高濃度電解液が、リチウム金属の析出/溶解反応の副反応の抑制やサイクル寿命の向上に効果的であることが数多く報告されている[1]。当研究室では、スルホラン(SL)を溶媒に用いたリチウム塩高濃度電解液中において、リチウムイオンの配位子交換によるホッピング伝導が発現することを報告している[2]。また、高濃度 $LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSA)/SL 電解液はリチウム硫黄電池の電解質としても適用可能であることを見出している[3]。本研究では、SL 系高濃度電解液中におけるリチウム金属の析出/溶解反応を、ガス分析や表面分析等により解析し、電解液の還元分解機構を調査したので報告する[4]。

2．実験

アルゴン雰囲気グローブボックス内でLiTFSAとSL、$LiN(SO_2F)_2$ (LiFSA)とSLをそれぞれモル比1:2、1:3となるように混合し、電解液を調製した。調製した電解液中でのリチウム金属析出/溶解反応の可逆性を調べるために、作用極に銅箔、参照極兼対極にリチウム箔を用いたコインセルを作製し、クロノポテンショメトリーを行った。0.1 mA cm^{-2}の電流密度で1時間酸化(還元)電流を流し、測定温度は30 °Cで行った。

3．結果および考察

Li/Cuセルを用いたクロノポテンショメトリーによって得られた各セルのリチウム金属の析出/溶解反応のクーロン効率を**Figure 1**に示す。[LiTFSA]/[SL] = 1/2を用いたセルではリチウムの析出/溶解反応の平均クーロン効率が80%未満と低く、リチウム金属の析出時に不可逆な電解液の分解が起きていることが示唆された。一方で、[LiFSA]/[SL] = 1/3を用いたセルは高いクーロン効率(≃ 96%)を示した。電気化学質量分析法を用いたガス分析の結果から、[LiTFSA]/[SL] = 1/2電解液中ではリチウム金属の析出反応時にリチウム金属表面でSL分子が還元され、テトラヒドロチオフェンやブタンが生成されることがわかった。一方で、[LiFSA]/[SL] = 1/3電解液中ではこれらの副反応が抑制されることを確認しており、これによってリチウム金属の析出/溶解反応の高い可逆性が達成されているものと考えられる。Li塩のアニオン種によるリチウム金属の析出/溶解の可逆性の違いは、リチウム金属表面上の被膜の違いに起因していると考えられるが、リチウム金属の析出形態や表面被膜をXPSにより解析した結果も報告する。

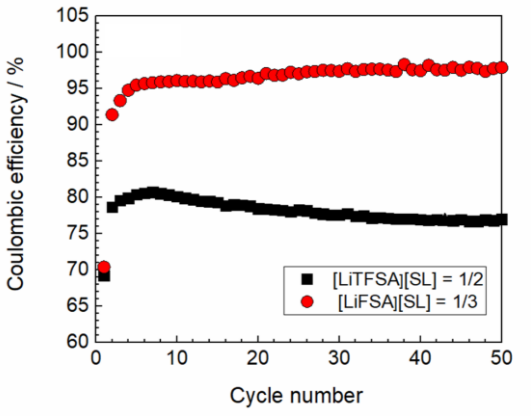


Figure 1. Coulombic efficiency of the Li deposition/dissolution in Li/Cu cells with [LiTFSA]/[SL] = 1/2 and [LiFSA]/[SL] = 1/3 electrolytes.

4．参考文献

1. J. Qian et al., *Nat. Commun.*, **6**, No.6362 (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., *ACS Appl. Energy Mater*., accepted (2021). (DOI: 10.1021/acsaem.0c02961)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I14

ポリスルフィド難溶性電解液と多機能添加剤チタンブラック含有硫黄正極を用いたリチウム硫黄電池

○李　尚霖[1]，劉　佳麗[1]，上野　和英[1]，獨古　薫[1]，渡邉　正義[1]（横浜国大[1]）

Titanium black additive for the cathode of high energy density lithium-sulfur battery with sparingly solvating electrolyte

Shanglin Li,[1] Jiali Liu,[1] Kazuhide Ueno,[1] Kaoru Dokko,[1] and Masayoshi Watanabe[1](Yokohama National Univ.[1])

１．目的

リチウム硫黄(Li-S)電池の極めて高い理論エネルギー密度から、現行のリチウムイオン電池の壁を超えることが可能であり、例えば電気自動車の走行距離を大幅に延せる等の効果が期待されている。しかし、実際のLi-S 電池を高エネルギー密度化するためには、単位電極面積あたりの硫黄担持量の増加および電解液量の削減が必須である。ところが、汎用有機電解液は正極放電生成物（ポリスルフィド）を大量に溶解し、硫黄担持量 S [mg]に対する電解液量 E [μL]を表す E/S 値を削減すると、放電容量が極めて低くなることが報告されている[1]。そこで我々はポリスルフィド難溶性電解液を開発し、パウチセルを作製することで電解液量の削減を実現して来た。一方、硫黄担持量の増加は世界的に試みられているが、ある程度以上に増加させると、正極内部の電子伝導パスおよびイオン伝導パスが不十分になるため硫黄の利用率が低くなり、単位面積当たりの放電容量が逆に減少する事例が多く報告されている[2]。

このような研究背景から、本研究ではチタンの酸窒化物である黒色顔料チタンブラック(TiB)を正極添加剤として利用することにより、高硫黄担持正極作製時によく見られる電極表面の亀裂のない高品位正極を実現し、さらに電解液の濡れ性を高めることで、従来の炭素硫黄正極より優れたレートおよびサイクル特性を有する高性能硫黄正極の創製を目的とした。

２．実験

炭素材料にケッチェンブラック(KB)を用いて、溶融熱含浸法により、炭素硫黄複合体(KB/S = 1/3)を作製した。水系バインダーにカルボキシメチルセルロース(CMC)とスチレンブタジエンラバー(SBR)、集電体にアルミ箔を用いて、普通の炭素硫黄正極(KB/S : CMC : SBR = 96.5 : 1.5 : 2)と TiB 添加の炭素硫黄正極(KB/S : TiB : CMC : SBR = 93.5 : 3 : 1.5 : 2)をそれぞれ作製した。また、負極にリチウム金属、スルホラン(SL)系の高濃度ポリスルフィド難溶性電解液を用いて、コインセルまたはパウチセルを作製し、電池試験を行なった。その後、サイクル後の硫黄正極について、SEM 及び XPS などの測定を行なった。

３．結果および考察

Fig.1a,b から、TiB 未添加の炭素硫黄正極と比較し、TiB 添加の炭素硫黄正極をでは、高硫黄担持条件においても亀裂の無い高品位な複合電極が作製できた。極めて疎水性の高い KB/S を安定に水系媒体に分散し、かつ高品位な電極を作成することは、一般に困難であるが、TiB 両親媒性の効果により実現されたと考えられる。さらに電解液溶媒である SL に対する濡れ性も TiB 電極で大きく増大し(**Fig. 1c,d**)、複合電極中でイオン伝導パスを形成し易いと期待された。これらの電極を用いて Li-S 電池を作製した所、TiB 電極で優れたレート特性及びサイクル特性が得られた。この特性は TiB 電極での多孔構造の維持、電極触媒効果によると考えている。さらに TiB 添加電極と SL 系のポリスルフィド難溶性電解液を用いて、パウチセルを作製したところ、E/S 値を 3.0 まで削減可能であり、初期放電において 353 Wh kg^{-1} の高エネルギー密度を有する Li-S 電池の作製に成功した。詳しい結果は、当日の発表で説明する。

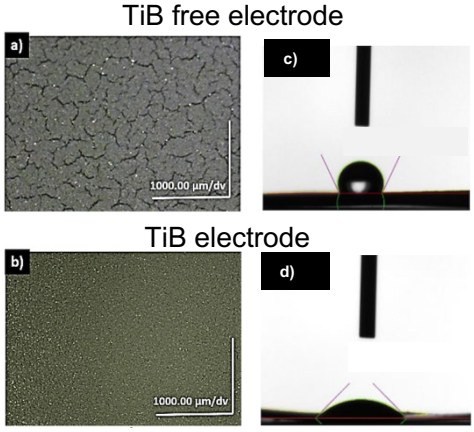


Fig. 1 SEM photographs of high S-loading electrodes (> 4 mg cm^{-2}) (left panel), and wettability of SL onto the electrode surface (right panel).

(1) M. Hagen, *et al., Adv. Energy Mater.*, **5**, 1401986 (2015).
(2) M. Ue *et al., Mater. Horiz.,* **7**, 1937-1954 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション16（一般講演/学生講演）

座長:片山 靖(慶應義塾大学)

2021年3月24日(水) 15:15 〜 16:00 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3I15(一般講演)] ミクロ多孔性活性炭-硫黄複合正極を用いた Li-S電池におけるクロロ置換電解液の効果

○松井 由紀子[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

15:15 〜 15:30

[3I16(学生講演)] Li-S電池用途の窒素含有ミクロ多孔性活性炭-硫黄複合体正極に適したスルホラン電解液の開発

○殿納屋 剛[1]、松井 由紀子[1]、日名子 英範[2]、石川 正司[1] （1. 関西大学、2. 旭化成株式会社）

15:30 〜 15:45

[3I17(学生講演)] ポリグリシドール修飾ミクロ多孔性カーボンを利用した Li-S電池正極の性能向上

○吉田 瑠那[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

3I15

ミクロ多孔性活性炭-硫黄複合正極を用いたLi-S電池におけるクロロ置換電解液の効果

○松井由紀子，石川正司（関西大）

Effect of chloro-substituted electrolyte on Li-S battery using sulfur cathode composed of microporous activated carbon composites

Yukiko Matsui, Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

1．目的

リチウム硫黄電池(Li-S)は，硫黄が 1,672 mAh g^{-1} という非常に高い理論容量を有し，かつ軽量であるため，次世代二次電池として注目されている有望系の一つである．しかし硫黄の放電還元種ポリスルフィド(Li_2Sx: x=4-8)が電解液に溶出するため，著しい容量減衰を引き起こす．この課題に対し Li_2Sx 溶出を抑制する様々な電解液設計が提案されている．本研究室では電解液溶媒に fluoro-ethylene carbonate(FEC)を適用し，初回放電時に硫黄正極上に被膜形成をさせることで Li_2Sx の溶出抑制をするフッ素置換電解液を報告した [1]．本研究は chloro-ethylene carbonate (ClEC) 溶媒を電解液に適用し，Li_2Sx 溶出抑制しつつ高放電容量を発現する電解液組成の検討を目的とした．

2．実験

クロロ置換電解液は ClEC，hydrofluoroether (D2)の混合溶媒に lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) と vinylene carbonate(VC)を溶解させ 1.0 mol dm^{-3} LiTFSI / ClEC:D2 (5:5) +VC [9+1] (by vol.)になるように調製した．比較系のフッ素置換電解液は 1.0 mol dm^{-3} LiTFSI / FEC:D2 (5:5) +VC [9+1] (by vol.)として調製した．上記の構成で Li/各電解液/Li の対称セルを構築し，印可電圧 10 mV でクロノアンペロメトリー (CA) を測定した．また，ミクロ多孔性活性炭-硫黄複合活物質 (硫黄担持量 61 wt.%)，硫黄非含有活性炭 [2]，導電助剤 CNT，ポリペプチドバインダーを 75 : 19 : 1 : 5 の重量比で混合したスラリーをアルミ多孔質集電体 (3D-Al 集電体:住友電工製セルメット)に充填，乾燥し硫黄正極とした．3D-Al 集電体の使用により硫黄ロード量は約 12 mg cm^{-2} であった．負極に Li 箔，各電解液，ポリオレフィン系セパレータを組み合わせてラミネートセルを構築し，電流密度 167.2 mA g^{-1} (0.1 C-rate)，電圧範囲 1.0-3.0 V，室温 25℃の環境下で定電流充放電試験を行った．

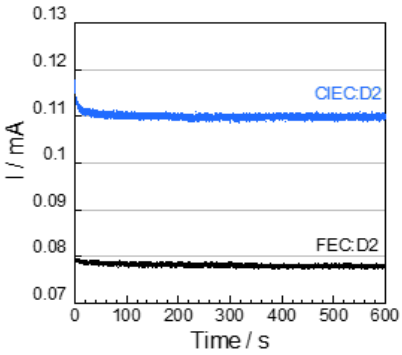


Fig.1 Chronoamperometry profile of Li-Li cells with LiTFSI/ClEC:D2+VC（－）and LiTFSI/FEC:D2+VC（－）electrolytes.

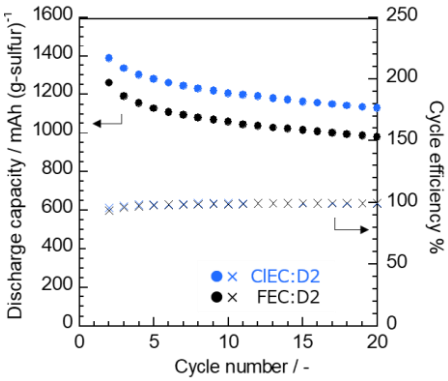


Fig.2 Cycle performance of Li-S cells using LiTFSI/ClEC:D2+VC（●×）and LiTFSI/FEC:D2+VC（●×）electrolytes.

3．結果および考察

Fig. 1 に各電解液中における CA 測定の結果を示す．フッ素置換電解液の初期電流 I_0，定常電流 I_S の値は 0.085 mA および 0.078 mA であるのに対し，クロロ置換電解液は 0.122 mA および 0.109 mA でフッ素置換電解液よりも高電流値を示した．定電流充放電試験の結果を Fig.2 に示す．フッ素置換電解液を用いた Li-S 電池の 2 サイクル目の放電容量の 1260 mAh $(g\text{-}S)^{-1}$ に対し，クロロ置換電解液の放電容量は 1387 mAh $(g\text{-}S)^{-1}$ を示し，その後も高放電容量を維持しつつサイクル作動した．以上の結果より，ClEC 溶媒を用いたクロロ置換電解液は，Li-S 電池の放電容量向上に寄与するといえる．当日はその他の電気化学測定や放電容量向上のためにクロロ置換電解液の組成について検討を行った結果を報告する．本研究発表は ALCA-SPRING 次世代電池プロジェクト [JPMJAL1301] の成果であり謝意を表する．

1) 鳥居祐哉他，電気化学会第 84 回大会要旨集，3O19(2017).
2) 松井由紀子他，第 61 回電池討論会要旨集，1H09(2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I16

Li-S 電池用途の窒素含有ミクロ多孔性活性炭-硫黄複合体正極に適したスルホラン電解液の開発

○殿納屋剛[1]，松井由紀子[1]，日名子英範[2]，石川正司[1]（関西大[1]，旭化成[2]）

Development of sulfolane-based electrolyte suitable for nitrogen-containing microporous activated carbon-sulfur composite cathode for Li-S battery
Takeshi Tonoya,[1] Yukiko Matsui,[1] Hidenori Hinago,[2] and Masashi Ishikawa[1] (Kansai Univ.,[1] Asahi Kasei Corp.[2])

1．目的

リチウム硫黄 (Li-S) 電池は，リチウムイオン電池の約 10 倍 (1672 mAh g^{-1}) の高い理論正極容量を有しており，資源的に豊富な材料であるために次世代型二次電池として期待されている．しかしながら，本電池における硫黄は充放電時に生成する反応中間体 Li_2S_x (x = 4 – 8) が電解液中に溶出するため，著しい容量減衰につながる問題を抱えている．この問題解決手法として，本研究室では硫黄を含窒素ミクロ多孔性活性炭であるアズルミン酸カーボン (AZC) 細孔内に充填し，溶媒和電解液と組み合わせることで Li_2S_x 溶出抑制を更に高めることが可能となったことを報告した[1]．本研究は，新たな Li-S 電池用溶媒和電解液の溶媒として注目されているスルホラン (SL)[2] を AZC 硫黄複合正極に適用し、SL 電解液組成の最適化と充放電機構の解析より Li_2S_x の溶出を抑制し，高発現容量が可能な SL 電解液の高性能化を目的とした．

2．実験

AZC と硫黄を 40 : 60 の重量比にて混合し密閉容器内で溶融拡散にて，AZC 細孔中に硫黄を充填し AZC-S 複合体 (硫黄担持量60 wt.%) を得た．AZC-S，導電助剤 (AB・VGCF)，分散剤 (CMC)，結着剤 (SBR) を 84 : 10 : 3 : 3 (by wt.) で混合し Al 集電箔上に塗布し硫黄正極とした．電解液として sulfolane (SL) : hydrofluoroether (D2) = 1 : 1 (by vol.) の混合溶媒に lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI) を0.5, 1.0, 2.0 Mの塩濃度 (M: mol dm^{-3}) となるように調製した．負極にリチウム金属，ポリオレフィン系微多孔膜をセパレータに用いて二極式セルを構築し，電流密度 167.2 mA g^{-1} (0.1 C-rate)，電圧範囲 1.0 – 3.0 V, 室温 25°C 環境下で定電流充放電試験を行った．

3．結果および考察

AZC-S を正極活物質とし，各濃度の SL 電解液を適用した Li-S 電池の初回充放電曲線を Fig. 1(a) に示す．0.5 M 電解液では，放電時 2.1 V に Li_2S_x の溶出に由来すると考えられるショルダーが観察されたのに対し、1.0，2.0 M 電解液はその挙動が見られなかった．Fig. 1(b) に 25 サイクルまでの定電流充放電試験の結果を示す．0.5 M 電解液では Li_2S_x 溶出のため 2 サイクル目以降に急激な容量減衰となった．一方，1.0 M，2.0 M 電解液では，1 サイクル目 1697 mAh g^{-1}，1729 mAh g^{-1}，2 サイクル目 1353 mAh g^{-1}，1361 mAh g^{-1} と大きな放電容量を示した．どちらも 25 サイクル目まで放電容量に大きな差は確認できないが，1.0 M 電解液のクーロン効率は 100%を超えたためわずかながら Li_2S_x の溶出が示唆された．以上の結果より，2.0 M 電解液が Li_2S_x の溶出を抑制し最も安定した充放電を可能とする電解液であった．当日は，各電解液濃度に対して，その他の電気化学特性および更なる容量減衰抑制のための電解液組成の検討を行った結果を報告する．本研究発表は ALCA-SPRING 次世代電池プロジェクト [JPMJAL1301] の成果であり謝意を表する．

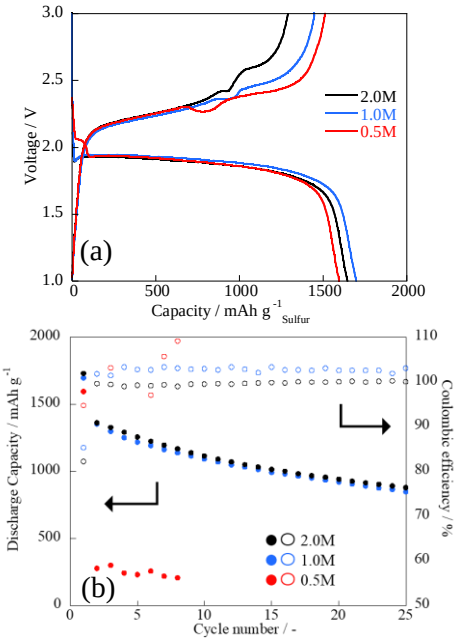


Fig. 1 Discharge-charge curves (a) and cycle performance (b) of Li-S batteries with 2.0M (●○), 1.0M (●○) and 0.5M (●○) sulfolane-based electrolytes.

1) S. Usuki et al., *Electrochemistry*, **85** (2017) 650.
2) A. Nakanishi et al., *J. Phys. Chem.*, **123** (2019) 14229.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I17

ポリグリシドール修飾ミクロ多孔性カーボンを利用した Li-S 電池正極の性能向上

○吉田瑠那，石川正司（関西大）

Polyglycidol-Functionalized Microporous Carbon Cathode Enhancing Li-S Battery Performance

Luna Yoshida, Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

１．目的

リチウム硫黄 (Li-S) 電池は，エネルギー密度が非常に高いため (2500 Wh kg^{-1})，次世代型二次電池として有望視されている．しかし，硫黄は充放電時に反応中間体 Li_2S_n (n = 4 – 8) を形成し，多くの電解液に溶出する問題がある．Li_2S_n (n = 4 – 8) が溶出すると，Li-S 電池の急激な容量劣化や自己放電が引き起こされる．この問題に対して，当研究室では，ミクロ多孔性カーボン (AC，平均細孔径 : 2 nm 以下) に硫黄 (S) を複合することで，Li_2S_n (n = 4 – 8) の溶出を抑制することに成功し，Li-S 電池を安定作動させることが可能となった [1]．また，AC に対して酸化剤を用いた表面処理を施すことで，Li-S 電池の放電容量が増加することを報告した [2, 3]．そこで本研究では，AC-S 複合正極の更なる電池特性向上を目的とし，カーボン表面の酸素官能基から開環重合する特徴を持つ環状エーテル (グリシドール) [4] を使用した新たな表面修飾方法を検討した．また，AC に対するポリグリシドール修飾が Li-S 電池の充放電特性に与える影響についても調査した．

２．実験

濃硝酸による酸化処理を施した [3] 粉砕済み AC (ball mill AC) とグリシドールを混合し，Ar 雰囲気下で 80ºC，5 min 加熱した。これにより，ball mill AC 表面の酸素官能基からグリシドールが重合し，ポリグリシドール修飾された Gly. ball mill AC を得た. 得られた試料表面の構成元素比は XPS で測定した. 各 AC と S を 52 : 48 (by wt.) となるように混合し，155°C で 5 h 加熱することで各 AC-S 複合体 (ball mill AC-S，Gly. ball mill AC-S) を得た．各 AC-S，導電助剤 (AB)，分散剤 (CMC)，結着剤 (SBR) を 89 : 5 : 3 : 3 (by wt.) で混合し，これを Al 集電箔上に塗布することで正極を作製した．負極に金属 Li，電解液に lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) : tetraglyme (G4) : hydrofluoroether (D2) = 10 : 8 : 40 (by mol)，セパレーターにポリエチレン系微多孔膜を用いた 2 極式セルを構築し，電流密度 167.2 mA g^{-1} (0.1 C-rate)，電圧範囲 1.0 – 3.0 V，室温 25°C 環境下で定電流充放電試験を行った．

３．結果および考察

Table 1 に，XPS による C 1s，O 1s スペクトルのピーク面積から算出した各 AC の元素比を示す．ball mill AC と比較して，Gly. ball mill AC は表面酸素比が増加した．このことから，Gly. ball mill AC 表面にポリグリシドールが重合したことが示唆された．Fig. 1 に ball mill AC-S および Gly. ball mill AC-S を正極活物質とした Li-S 電池の定電流充放電試験の結果を示す．ポリグリシドール修飾を施すことで 100 cycle 後の放電容量が約 100 mAh g^{-1} 増加し，容量維持率 (Discharge Capacity at 100 cycle / Discharge Capacity at 2 cycle × 100 [%]) が 47.4 % から 57.0% に向上した．これは，充放電に伴う Li_2S_n の溶出がポリグリシドールにより抑制されているためと考えられる．当日はポリグリシドール修飾が Li-S 電池の電池特性を向上させる機構について更に詳しく報告する．本研究発表は ALCA-SPRING 次世代電池プロジェクト [JPMJAL1301] の成果であり謝意を表する．

Table 1 XPS composition ratio of each AC.

	C [atom.%]	O [atom.%]
ball mill AC	78.8	21.2
Gly. ball mill AC	77.0	23.0

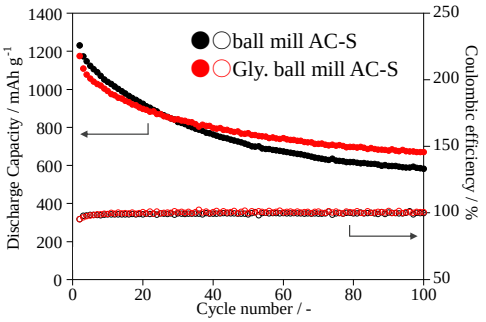


Fig. 1 Discharge capacity and coulombic efficiency vs. cycle number of Li-S cells assembled with ball mill AC-S and Gly. ball mill AC-S composite positive electrodes.

1) T. Takahashi et al., *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **25** (2015) 612.
2) S. Okabe et al., *Electrochemistry*, **85** (2017) 671.
3) 吉田瑠那他，電気化学会第 87 回大会要旨集，3G17 (2020).
4) L. Zhao et al., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **50** (2011) 1388.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション17（学生講演）

座長:門間 聰之(早稲田大学)

2021年3月24日(水) 16:00 ～ 16:30 S8-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3I18(学生講演)] Electrochemical characterization of lithium-sulfur battery with free-standing nanofibrous SiO_2/C interlayer

○Belgibayeva Ayaulym[1]、谷口 泉[1] （1. 東京工業大学）

16:00 ～ 16:15

[3I19(学生講演)] **Uniformly Fe_3O_4-impregnated carbon microspheres as a redox mediator for Li-sulfur batteries**

○Adi Akylbek[1]、Taniguchi Izumi[1] （1. 東京工業大学）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

3I18

Electrochemical characterization of lithium-sulfur battery with free-standing nanofibrous SiO_2/C interlayer

○Ayaulym Belgibayeva，Izumi Taniguchi（Tokyo Tech.）

Electrochemical characterization of lithium-sulfur battery with free-standing nanofibrous SiO_2/C interlayer
Ayaulym Belgibayeva and Izumi Taniguchi (TokyoTech)

1．Introduction

Sulfur is promising high-capacity cathode material (1675 mAh g^{-1}), attracting researchers worldwide due to its abundance, low cost, and lightweight. However, its practical application is limited due to the dissolution in a liquid electrolyte and shuttle to the anode side of polysulfides (Li_2S_x, $2<x\leq8$) formed as intermediate products of electrochemical reactions[1].

In this work, we applied a free-standing SiO_2/C composite nanofiber mat (FS-SiO_2/C-CNFM) as an interlayer for a lithium-sulfur battery and studied its effect on the electrochemical properties. The effectiveness of FS-SiO_2/C-CNFM on the improvement of the active material utilization and polysulfide shuttle restrictions was compared to that of commercial carbon paper (CFP). The polysulfide adsorption/conversion mechanisms were studied in detail.

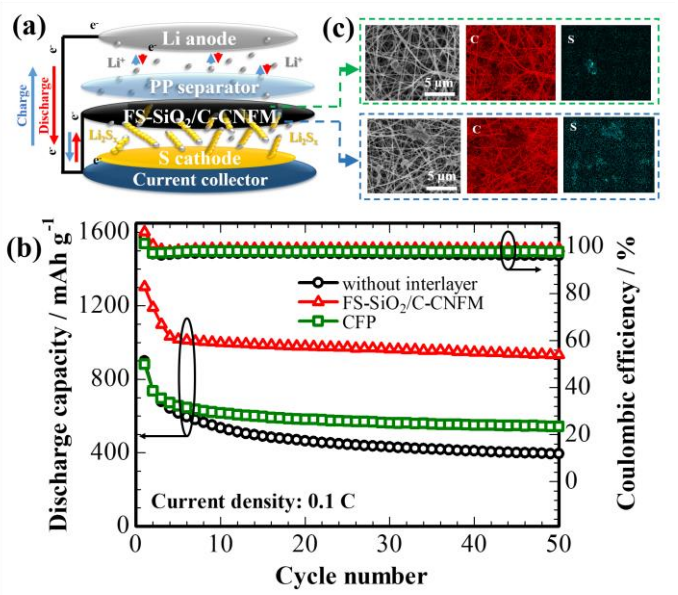


Fig. 1 A schematic illustration of lithium-sulfur cell with a FS-SiO_2/C-CNFM interlayer (a), cycle performance of the cells with and without different interlayers (b), EDS mapping of elements on the interlayer after 50 cycles.

2．Experimental details

FS-SiO_2/C-CNFM was synthesized by electrospinning with heat treatments as described elsewhere[2] using tetraethyl orthosilicate (TEOS) and polyvinylpyrrolidone (PVP) as SiO_2 and C sources, respectively. The concentration of PVP was fixed as 5 wt.% The electrochemical performance was evaluated in CR2032 coin-type cell. FS-SiO_2/C-CNFM interlayer circular discs with a mass of 4-5 mg were punched with the same diameter as S/C (60 wt.% S) cathodes and placed between the cathode and polypropylene separator, as illustrated in **Fig. 1a**. The electrochemical performance of cells with carbon fiber paper (CFP, TGH-H-30, 110 μm thick) with a mass of 8.2 mg was also studied for comparison. A 1 mol L^{-1} solution of lithium bis(trifluoromethane sulfonamide) (LiTFSI), dissolved in a mixed solvent of 1,3-dioxolane (DOL) and 1,2-dimethoxyethane (DME) (v/v = 1/1), was used as the electrolyte, 0.2 M $LiNO_3$ was used as the electrolyte additive.

3．Results and discussion

Fig. 1b represents the cycle performance of the lithium-sulfur cells without and with FS-SiO_2/C-CNFM, or CFP interlayers cycled at 0.1 C between 1.85 and 2.8 V vs. Li/Li^+ up to 50 cycles. The cell with FS-SiO_2/C-CNFM delivered the highest initial discharge capacity of 1304 mAh g^{-1} and retained over 900 mAh g^{-1} after 50 cycles due to the improved ionic and electronic conductivities of the cathode by interlayer components.

Fig. 1c illustrates the EDS mapping of FS-SiO_2/C-CNFM as an interlayer after 50 cycles. The separator and cathode sides of the FS-SiO_2/C-CNFM interlayer have a uniform distribution of sulfur, probably coming from the electrolyte salt LiTFSI. However, the appearance of other sulfur-containing nanoparticles can be seen on the cathode side, indicating the entrapment of dissolved polysulfides.

(1) D. Bresser, S. Passerini and B. Scrosati, *Chem. Commun.* **49** (90), 10545 (2013).
(2) A. Belgibayeva and I. Taniguchi, *Electrochim. Acta*, **328**, 135101 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I19

Uniformly Fe_3O_4-impregnated carbon microspheres as a redox mediator for Li-sulfur batteries

○Akylbek Adi, Izumi Taniguchi (Tokyo Tech.)

Uniformly Fe_3O_4-impregnated carbon microspheres as a redox mediator for Li-sulfur batteries
Akylbek Adi, Izumi Taniguchi (Tokyo Tech.)

1. Introduction

Li-sulfur batteries have attracted considerable attention due to their high theoretical specific capacity (1675 mAh g^{-1}) and energy density (2600 Wh kg^{-1})[1]. Nevertheless, there are many technical issues to overcome before the practical application of these batteries. To address the main of them associated with lithium polysulfide shuttling, we prepared uniformly Fe_3O_4-impregnated carbon microspheres (C/Fe_3O_4) as a redox mediator in Li-sulfur batteries.

2. Experimental section

Fe_3O_4-impregnated carbon microspheres (C/Fe_3O_4) were synthesized by facile and one-step spray pyrolysis. The precursor solution of iron nitrate and sucrose dissolved in distilled water was spray-pyrolyzed at 700ºC in the N_2 atmosphere. The as-synthesized particles were dried at 110ºC in a vacuum oven. The crystal structure of the samples was analyzed by X-ray diffraction (XRD), and the morphology was observed by scanning electron microscopy (SEM). To evaluate the positive effect of C/Fe_3O_4 microspheres as a redox mediator for Li-sulfur batteries, a modified separator was prepared by a coating of the slurry consisting of 80 wt.% C/Fe_3O_4, 10 wt.% acetylene black (AB) and 10 wt.% polyvinylidene fluoride (PVDF) dispersed in 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) onto a polypropylene (PP) separator by a doctor blade technique. The slurry coated PP separator was then dried at 60ºC in a vacuum oven. A sulfur cathode was made of 80 wt.% S/AB (with a sulfur content of 60 wt.%), 10 wt.% AB and 10 wt.% PVDF coated on Al foil and dried at 60ºC for 4 h in a vacuum oven. The electrolyte was 1.0 M bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiTFSI) dissolved in 1,3-dioxolane (DOL) and dimethoxymethane (DME) (1:1 vol.) with 0.2 M $LiNO_3$. The electrochemical performance of the C/Fe_3O_4 functionalized separator (PP-C/Fe_3O_4) was evaluated using CR2032 coin-type cells with a lithium foil as a reference and counter electrode. The assembled cells were galvanostatically cycled in the cut off voltage of 1.85–2.8 V at 0.1 C (1 C=1675 mA g^{-1}).

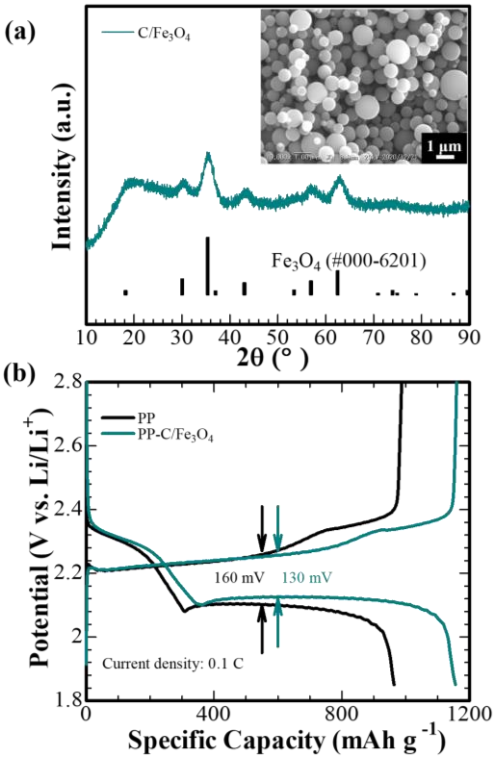


Fig. 1 XRD pattern and SEM image (inset) of C/Fe_3O_4 microspheres (a); and initial charge/discharge curves of the cells with PP and PP-C/Fe_3O_4 coated separators (b).

3. Results and discussion

Fig. 1a shows XRD pattern and SEM image (inset) of uniformly Fe_3O_4-impregnated carbon microspheres (C/Fe_3O_4) synthesized by one-step spray pyrolysis. The XRD pattern has a broad peak between 20–30 2θ degrees corresponding to an amorphous carbon. All other appeared peaks were indexed to a pure magnetite (Fe_3O_4). The C/Fe_3O_4 particles have a spherical morphology with an average diameter of 0.7 μm. **Fig. 1b** shows initial charge/discharge curves of the cells with a conventional PP and C/Fe_3O_4-functionalized PP separators in the cut off voltage of 1.85–2.8 V at 0.1 C. The cells with a conventional PP separator demonstrated an initial charge/discharge capacities of 987/963 mAh g^{-1}, whereas the cells with C/Fe_3O_4-functionalized PP separator outperformed it with increased charge/discharge capacities of as high as 1159/1156 mAh g^{-1}. In addition to that, the overpotential of the cell with the functionalized separator decreased from 160 to 130 mV indicating a catalytic activity of iron nanoparticles for lithium polysulfide conversion.

(1) A. Manthiram, S. H. Chung, and C. Zu, *Advanced materials*, **27 (12)**, 1980-2006 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1（一般講演）

座長:藪内 直明(東京電機大学)

2021年3月22日(月) 09:00 〜 09:45 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1J01(一般講演)] ベイズ最適化による $LiNiO_2$サイクル特性向上へ向けた添加元素の探索

〇吉田 智大[1]、前園 涼[2]、本郷 研太[3] （1. 住友金属鉱山株式会社、2. 北陸先端科学技術大学院大学　情報科学系、3. 北陸先端科学技術大学院大学　情報社会基盤研究センター）

09:00 〜 09:15

[1J02(一般講演)] Ni-rich系 $LiNi_xAl_{1-x}O_2$(x=0.95, 0.92)層状正極活物質の合成と電気化学特性

〇金田 治輝[1,2]、古市 佑樹[1]、池澤 篤憲[2]、荒井 創[2] （1. 住友金属鉱山（株）、2. 東京工業大学）

09:15 〜 09:30

[1J03(一般講演)] Ni-rich正極材料における Co, Al, Mn置換の効果

〇東間 崇洋[1]、前園 涼[2]、本郷 研太[2] （1. 住友金属鉱山(株)、2. 北陸先端科学技術大学院大学）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 電気化学会

1J01

ベイズ最適化による $LiNiO_2$ サイクル特性向上へ向けた添加元素の探索

○吉田智大[1]，前園涼[2]，本郷研太[3]（住友金属鉱山[1]，北陸先端大情報[2]，北陸先端大情報基盤[3]）

Bayesian Optimization for improving the Cycle Performance in $LiNiO_2$

Tomohiro Yoshida,[1] Ryo Maezono,[2] and Kenta Hongo[3] (Sumitomo Metal Mining,[1] Sch. Info. Sci., JAIST,[2] RCACI, JAIST[3])

１．目的

$LiNiO_2$ は高容量・低コストのリチウムイオン電池正極材料とて注目を集めている．しかしながら，充放電を繰り返したのちの電池容量の維持率が他の正極材料を使用したものと比較して低く，その克服が強く求められている．Ni を別元素で置換する方法が効果的であるが，添加元素が 2 種，3 種…と増加するにつれその組み合わせの数は爆発的に増大する．そのためすべての組み合わせの中から最適な添加元素を見出すことは，実験的にはもちろんのこと第一原理計算に代表される計算科学のアプローチからも困難である．そこで本研究はベイズ最適化による高効率スクリーニングにより，2 種元素添加の中から最適な組み合わせ候補を見つけ出し，第一原理計算で絞り込みを行う効率的元素置換探索手法の確立を目的とする[1]．

２．計算手法

充放電に伴う c 軸長変化をサイクル特性の指標とした[2]．$Li_{12}Ni_{10}XYO_{24}$ を基本構造とし，X，Y を第 3 周期以降の金属元素とした．Li 脱離 0%と 83%の最安定な構造を第一原理計算から求め，c 軸長の変化を算出した．第一原理計算には VASP を用いた．初めにランダムに 32 の組み合わせについて c 軸長変化を計算し，このデータを基にベイズ最適化による探索を実施した．記述子は置換元素 X，Y の元素情報や Li 脱離 0%構造の格子定数などの情報を用いた． ベイズ最適化には Python ライブラリ COMBO を用いた．

３．結果および考察

図 1 は探索履歴を示している．探索数が 32 まではランダムに選択した元素置換候補であり，c 軸長変化が大きいものから小さいものまで探索しており，効率が悪い．一方ベイズ最適化に切り替えた後(探索数 33 以上)は c 軸長変化が小さいものを集中的に探索できていることがわかる．c 軸長変化を抑制する元素の組み合わせとして、CrMg，CrRe などを見出した．ベイズ最適化の結果，c 軸長変化を抑制する元素の組み合わせを，すべての場合について計算することなく見出すことができた．

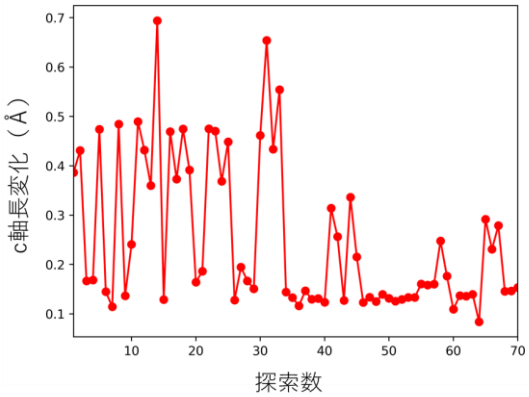


図 1　探索履歴

(1) T. Yoshida, R. Maezono and K. Hongo, *ACS Omega* **5**, 13402 (2020).
(2) C. S. Yoon, D-W. Jun, S-K. Myung, and Y-K. Sun, *ACS Energy Lett.* **2**, 1150 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J02

Ni-rich 系 $LiNi_xAl_{1-x}O_2$ (x=0.95, 0.92)層状正極活物質の合成と電気化学特性

○金田 治輝[1, 2]，古市 佑樹[1]，池澤 篤憲[2]，荒井 創[2]（住友金属鉱山(株)[1]，東京工業大学[2]）

Synthesis and Electrochemical Performance of the Ni-rich $LiNi_xAl_{1-x}O_2$ (x=0.95, 0.92) Layered Cathode Materials
Haruki Kaneda,[1,2] Yuuki Furuichi,[1] Atsunori Ikezawa,[2] and Hajime Arai[2]
(Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.,[1] Tokyo Institute of Technology[2])

１．目的

近年、電気自動車 (EV)の普及に伴い高容量かつ低コストなリチウムイオン二次電池 (LIB)の開発が望まれている。高容量正極材料として Ni-rich 層状正極活物質が注目されており、実用化されている層状正極活物質(e.g. NCA, NCM)には、電気化学特性の改善のためにコバルト (Co)が含まれている。一方で、Co は高価であり、地球上の一部地域に偏在している元素であるため、Co 使用量の削減は正極・電池の低コスト化や原料調達のリスクを低減するメリットがあると考えられている[1, 2]。このような背景から、Co 量を可能な限り削減した正極活物質のニーズが高まっている。我々は、Co を含まない Ni-rich 系 $LiNi_xAl_{1-x}O_2$ (x=0.95, 0.92)層状正極活物質について検討し、Co を含む材料系と比較しても優れたポテンシャルをもつことを確認したので、その取り組みについて報告する。

２．実験

反応晶析法により均一粒径を有する $Ni(OH)_2$ を作製した。$Ni(OH)_2$ を純水中に分散させ、$NaAlO_2$ と H_2SO_4 を用いて Al コートを行い、$Ni_{0.95}Al_{0.05}(OH)_2$, $Ni_{0.92}Al_{0.08}(OH)_2$ を作製した。Co を含む系との特性を比較するために、同様の方法で $Ni_{0.95}Co_{0.05}(OH)_2$, $Ni_{0.95}Co_{0.03}Al_{0.02}(OH)_2$ を作製した。作製した 5 種類の水酸化物粒子と LiOH とを Li/Me (Me=Ni, Ni+Co, Ni+Al, Ni+Co+Al)=1.02 となるように混合し、O_2 雰囲気で 680～720°C で焼成した。得られた 5 種類の正極活物質を LNO, NC95, NA95, NA92, NCA95 と表記する。作製した活物質に導電助剤と結着材を加えたものを正極とし、負極にカーボン、電解液に 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$-EC/DEC (3:7vol.%)を使用したラミネートセルを用い、45°C、充放電レート 2C、充放電電圧範囲 2.5-4.2 V の条件で 500 回充放電を行った。途中 100 サイクルごとに 0.2C のレートで充放電を行った。また、サイクル試験前後に交流インピーダンス測定や各種電極評価についても行い、劣化挙動を解析した。

３．結果および考察

Fig. 1 に作製した正極活物質のサイクル評価結果を示す。同一 Ni 比率である NC95 と NA95 の比較から、サイクル前後ともに放電容量は NC95 の方が高かったが、500 サイクル後の容量維持率は同等であった。Al 比率を高めた NA92 は、500 サイクル後の容量維持率 75%と優れたサイクル特性を示した。Fig. 2 に各正極活物質のサイクル前後の SOC80%における電気化学インピーダンスの評価結果を示す。サイクル前の電荷移動抵抗 (R_{ct})は、LNO が最も高く、NA 系は他のサンプルに比べわずかに低い傾向がみられた。サイクル後の R_{ct} は、LNO が最も大きく、NC95 や NCA95 についても、サイクルに伴い顕著に R_{ct} が増大していた。一方で、NA95 や NA92 はサイクルに伴う R_{ct} の上昇が大幅に抑制されており、Al 置換により表面劣化が顕著に抑制されることが示唆された。この結果から、本研究で合成した NA 系正極活物質は、高温かつハイレートという過酷な条件下においても、極めて優れたサイクル特性を有することが示唆された。

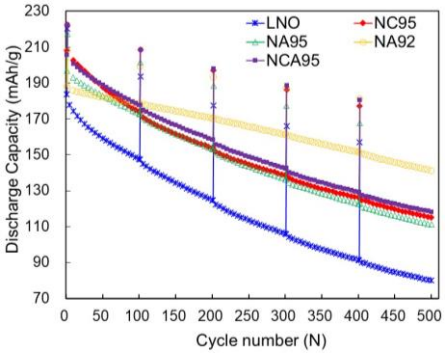


Fig. 1. Cycling performance of the prepared samples in the 2.5-4.2 V voltage range and at a current rate of 2C at 45°C. Every 100 cycles were discharged at 0.2C rate.

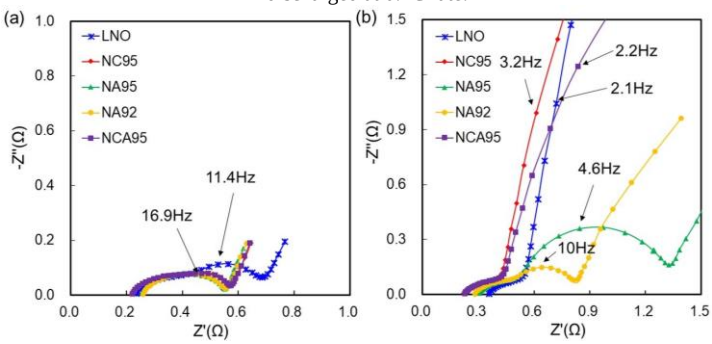


Fig. 2. Nyquist plots of the prepared samples (a) before and (b) after 500th electrochemical cycle at SOC80%.

当日は、NA 系正極活物質や Co 含有系の結晶構造や詳細な電気化学挙動の比較、バルクの観点からみた劣化挙動の解析結果についても報告する。

参考文献

[1] D. L. Wood et al., J. Power Sources. 275 (2015) 234–242.
[2] X. Fu et al., Environ. Sci. Technol. 54 (2020) 2985–2993.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J03

Ni-rich 正極材料における Co, Al, Mn 置換の効果

○東間崇洋[1]，前園涼[2]，本郷研太[2]（住友金属鉱山(株)[1]，北陸先端科学技術大学院大学[2]）

Role of substituted elements Co, Mn, and Al in Ni-rich cathode material
Takahiro Toma,[1] Ryo Maezono,[2] and Kenta Hongo[2] (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.,[1] JAIST[2])

1．目的

近年、リチウムイオン電池の高エネルギー密度化、低コスト化を達成する手段の一つとして Ni-rich 正極材料の実用化が期待されている。しかしながら、$LiNiO_2$ に代表される Ni-rich 正極材料はレート特性、サイクル特性、熱安定性といった特性に課題がある。そこで我々は、高い比容量と上述の特性を両立させることを目的として、$LiNiO_2$ の Ni の一部を Co、Mn、Al のうち 1 元素、あるいは 2 元素で置換した Ni 比率が 90at%を超える $LiNi_{1-x-y-z}Co_xMn_yAl_zO_2$($x, y, z$=0, 0.04, 0.08、$x$+$y$+$z$=0, 0.08)の検証を行った。本研究では、Ni-rich 組成系における置換元素種 Co、Al、Mn が電気化学特性へ及ぼす影響とそのメカニズム検証を実験および第一原理計算により行った。

2．実験

共沈法により得た $Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yAl_z(OH)_2$ と、LiOH とを Li/(Ni+Co+Mn+Al) =1.02 のモル比率となるよう混合し、O_2 雰囲気で 740°C で焼成することで $LiNi_{1-x-y-z}Co_xMn_yAl_zO_2$ を合成した。得られた活物質の結晶構造、粒子性状評価は、XRD、SEM により実施した。電気化学特性は、電解液に 1M $LiPF_6$/EC+EMC(3:7vol%)を適用して構成したコインセル(Li 負極、ハーフセル)、およびラミネートセル(グラファイト負極、フルセル)を用いて、初期充放電容量、レート特性、サイクル特性の評価を行った。密度汎関数理論(DFT)による第一原理計算は、Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)を用いて行った。交換相関汎関数には SCAN+rvv10 汎関数、擬ポテンシャルには PAW を適用した。

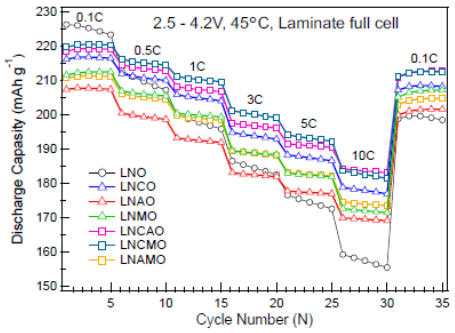


Fig. 1 Rate capability at different rates of 0.1–10C.

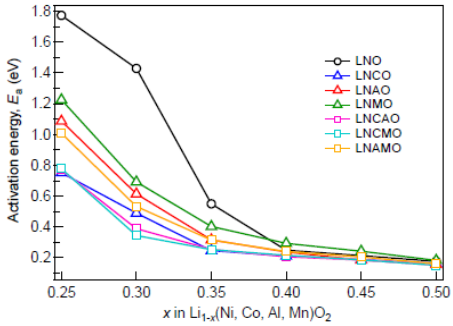


Fig.2 Relationship between Li concentration and activation energy E_a.

3．結果および考察

Fig.1 に各試料のレート評価結果を示す。10C レートでの放電容量は Co 置換系で最も高い値を示し、LNO は最も低い値を示した。Fig. 2 に活物質中 Li 濃度に対する活性化エネルギー変化を示す。活性化エネルギーは、Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT)法により求めた拡散係数を用いて算出した。Fig. 1 の高レートでの放電容量は高 Li 濃度(低 SOC)領域の活性化エネルギーとおおよそ負の相関があることから、高レートでの容量は固体内 Li^+拡散の活性化エネルギーが支配的であることが示唆された。置換元素による活性化エネルギー変化について考察するため、Li 拡散パスに隣接する元素(Ni, Co, Al, Mn)と障壁エネルギーの関係を Climbing image nudged elastic band (CI-NEB)法により求めた。Fig. 3 に各置換元素における Li-O 相関距離と障壁エネルギーの関係を示す。Li-O 相関距離は固体内 Li 濃度に対応するパラメタであり Li-O 相関距離 2.55 - 2.65Å の領域が Fig. 2 の x = 0.25 – 0.35 の領域におおよそ対応する[1]。Fig. 2 の実験値と Fig. 3 の計算値は良い一致を示しており、Li 拡散パスと近接元素種との相互作用がレート特性を支配することが示唆された。発表当日は、充放電中の相転移の影響やサイクル特性結果もあわせて報告する。

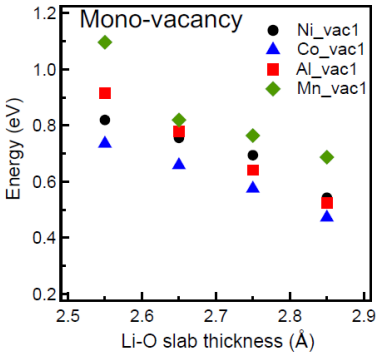


Fig. 3 Activation barrier for Li^+ diffusion as a function of the Li-O slab.

(1) T. Toma, R. Maezono, and K. Hongo, *ACS Appl. Energy Mater*. **3**, 4078 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション2（一般講演/学生講演）

座長:折笠 有基(立命館大学)

2021年3月22日(月) 09:45 ～ 10:30 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1J04(学生講演)] 0.1Cでリチウム脱離した $Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (x = 0.09) 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）

09:45 ～ 10:00

[1J05(一般講演)] Li(Ni,Co,Mn)O2多孔質正極材における組成検討

○松本 大地[1]、菅沼 慎介[1]、林 一英[1] （1. 住友金属鉱山株式会社）

10:00 ～ 10:15

[1J06(一般講演)] 三元系正極材（ LiNixCoyMnzO2）の劣化要因解析

○黄 嵩凱[1]、菅沼 慎介[1]、林 一英[1] （1. 住友金属鉱山）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1J04

0.1C でリチウム脱離した $Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (x = 0.09) の緩和解析

○亢 健[1]，高井茂臣[1]，薮塚武史[1]，八尾 健[2]（京大院エネ科[1]，京大[2]）

Structural Relaxation of $Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (x = 0.09) after Lithium Extraction 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) は電気自動車用の電源の正極材料として優れた性能を示す．$Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ は広く研究，実用化されているが，近年はより高容量の Ni-rich NCM に注目が集まっている．近年我々は，Ni-rich の $Li_x(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ (NCM811) に対して 0.01C で高電位領域 (x = 0.06 ~ 0.12)までリチウム脱離し，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．

2．実験

活物質には $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (住友金属鉱山) を用いて，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 Al 箔に塗布・乾燥するとこにより正極を作製した．対極を金属リチウム，電解液を 1M $LiPF_6$ (EC:DMC = 2:1) を用いて，二極式金属セルを Ar 雰囲気下で電池を組み立て，リチウム脱離を行った．電流密度を 0.1 C として，$Li_x(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$ の組成式で x = 0.09 まで充電した．充電終了後直ちにアルゴン雰囲気でセルを解体し，正極を取り出して気密試料台に設置した．X 線回折計を用いて充電終了後 50 時間までの各緩和時間において 15° ≦ 2θ ≦ 75°の範囲で X 線回折測定を行った．得られた XRD プロファイルに対して層状岩塩型構造 (空間群 $R\bar{3}m$) を仮定し，H2 相および H3 相の 2 相共存を仮定して Rietveld 解析を行った．

3．結果および考察

Fig. 1 に $Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ を x = 0.09 までリチウム脱離した後，50 時間まで緩和した試料の X 線回折測定の結果を示す．18°から 20°までの 003 回折ピークを拡大し，挿入図に示した．挿入図中には 2 つのピークが現れ，18.7°付近のピークは H2 相のピークで，19.4°付近のピークは H3 相のピークである．H2 相のピークは大きな変化が見られなかったが，H3 相のピークは緩和時間につれて低角度側へシフトした．Fig. 2 に緩和過程における H2 および H3 相のモル分率の変化を示す．緩和過程における H2 および H3 相は大きな変化が見られなかった．これは，充電終了直後でも H2-H3 の相変化はほぼ平衡になると考えられる．また，以前 0.01C で充電を行った $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ の緩和解析の結果と比較して議論する予定である．

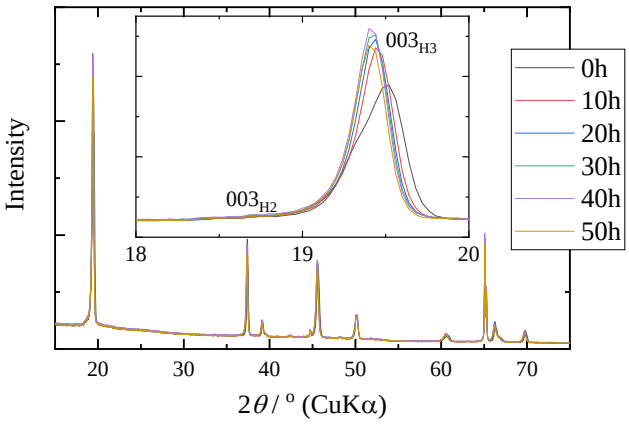


Fig. 1 X-ray diffraction of $Li_{0.09}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ obtained during relaxation time after termination of lithium extraction at 0.1 C.

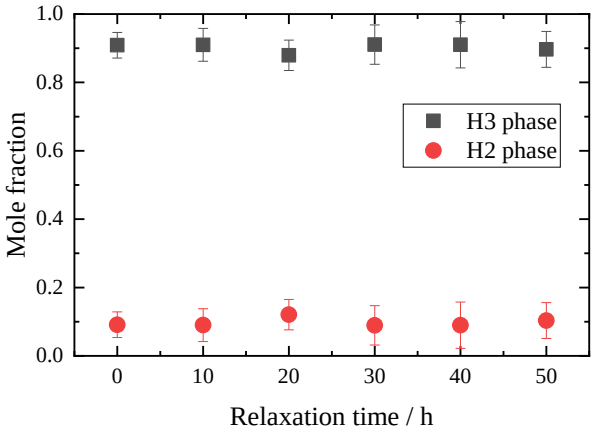


Fig. 2 Obtained mole fraction change of $Li_{0.09}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ during the relaxation time.

(1) J. Kang, S. Takai, T. Yabutsuka, and T.Yao, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 010518 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J05

Li（Ni, Co, Mn）O_2 多孔質正極材における組成検討

○松本　大地，菅沼　慎介，林　一英
（住友金属鉱山株式会社）

Comparison of the structural and electrochemical properties Li (Ni, Co, Mn) O_2 cathode materials with porous structure

D. Matsumoto, S. Suganuma, K. Hayashi
(Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

１．目的

車載用リチウムイオン二次電池(以下、LIB)向け正極材料として、容量やコスト、安全性等の観点から、Li (Ni, Co, Mn) O_2 (以下、NCM)が注目されている。近年、更なる低コスト化を目指すアプローチが検討されており、その一つとして、資源リスクの高い Co 原料の比率を抑えた材料設計が挙げられる。一方、材料を構成する Ni,Co,Mn の組成比は、電池特性へ大きく影響を及ぼすため、低コスト化と高性能の両立を目指すためには重要な要素となる。そこで本研究では、組成比による電池特性への影響を把握することを目的とし、Co 組成を低比率で固定し、Ni,Mn 比率を任意に制御した活物質について、比較検証することとした。

２．実験

Li (Ni, Co, Mn) O_2 の前駆体となる(Ni, Co, Mn) $(OH)_2$ は、所定の組成比となるように調整した Ni, Co, Mn 水溶液を原料として、NaOH 水溶液との中和晶析法により合成した。Ni, Co, Mn 水溶液は、Co 組成を 20at%固定とし、Ni,Mn 比率を任意に制御して、4 水準の液を調整した。

各水準ともに、中和反応においては、晶析槽内の遷移金属イオンの過飽和度を反応途中で切り替えることによって、内部構造の制御された前駆体を得た。この前駆体を所定量の LiOH と混合したのち、焼成し、多孔質構造を有する Li (Ni, Co, Mn) O_2 活物質を合成した。

粒子の形状及び構造を確認するため、得られた活物質の断面 SEM 観察を実施した。結晶構造の解析は Cu-Kα線を用いた X 線回折法およびその Rietveld 解析によった。

電池特性の評価として、上記活物質を正極、金属 Li を負極、$LiPF_6$/EC-DEC を電解液とするコインセルを作製し、室温、SOC 20%条件下での充放電カーブと交流インピーダンス測定によって評価した。また、透過法による X 線吸収微細構造分光法（XAFS）を行い、遷移金属イオン価数の差異について調査した。

３．結果および考察

組成比を任意に制御した 4 水準の活物質について、断面 SEM 観察と物性分析を実施した結果、いずれも多孔質構造を有し、同等の粒子物性となっていることを確認した。

Fig. 1 に交流インピーダンススペクトルを示す。Ni 比率が高くなるほど、電荷移動抵抗(R_{ct})に相当する低周波側の円弧の半径が小さくなり、抵抗低下が確認された。

Fig. 2 より、Ni 比率と Li 席占有率に正の相関がみられ、Ni 比率が高いものほどカチオンミキシングが抑制されていることが示唆された。ここで、カチオンミキシングの主要因として Ni 価数の差異に着目し、XAFS 測定を行った。Fig. 3 に透過法で測定した Ni-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。Ni 比率が高いものほどメインピークが高エネルギー側にみられ、Ni 価数が高くなっていることを示唆する結果となった。

以上より、高 Ni 比率の活物質ほど Ni 価数が高く、カチオンミキシングが抑制されるため、低抵抗になると考えられる。

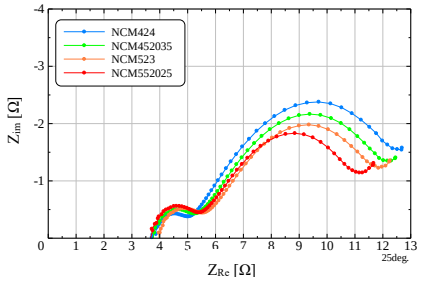


Fig. 1 AC impedance spectra of half-cell.

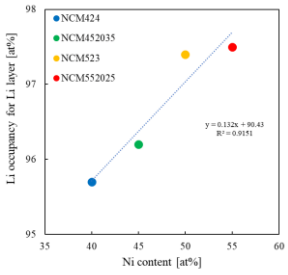


Fig. 2 Li occupancy of the Li site.

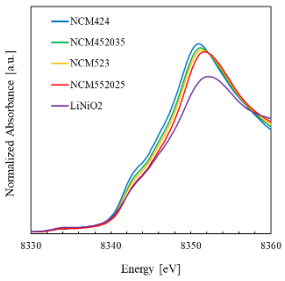


Fig. 3 Normalized XAFS spectra of Li(Ni, Co, Mn)O_2 at the Ni K-edge XANES spectra.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J06

三元系正極材（$LiNi_xCo_yMn_zO_2$）の劣化要因解析

○黄　嵩凱，菅沼　慎介，林　一英
（住友金属鉱山株式会社）

Analysis of Degradation Factors of $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ Cathode Material

W.S.K. Bong, S. Suganuma, K. Hayashi
(Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

1．目的

ハイブリッド自動車（HV）向けリチウムイオン電池は、屋外使用の為、−20～60 ℃の広い温度領域において長期間にわたり電池性能を維持することが求められる [1)]。しかし、三元系正極材($LiNi_xCo_yMn_zO_2$)を用いた電池では、高温環境下で長期保存すると容量低下や抵抗上昇といった電池性能の低下が発生しやすいため、電池特性の改善が大きな課題となっている。性能向上をはかるためには、まず、電池材料の劣化機構を解明することが重要である。そこで本研究では、様々な分析手法を用いて、高温保存試験前後の正極材で生成した微細構造変化を解析し、容量低下や抵抗上昇を引き起こす劣化メカニズムの解明を目的とした。

2．実験

$LiNi_xCo_yMn_zO_2$ の前駆体となる $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$ は、Ni･Co･Mn の硫酸塩を原料として、水酸化ナトリウムとの中和反応により合成した。この前駆体を所定量の LiOH と混合したのち、焼成することによって、$LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 正極材を合成した。電池性能の評価として、上記正極材を正極、黒鉛を負極とするラミネートセルを作製し、高温保存試験（60℃以上、28 日）前後の充放電カーブと抵抗（DC-IR）を測定した。また、劣化メカニズムを解明するため、試験前後の電池を解体し、正極膜を取り出した（試験前の正極膜を劣化前、試験後の正極膜を劣化後と記す）。取り出した正極膜それぞれをジメチルカーボネート(DMC) で洗浄し、乾燥させた。乾燥後の正極膜を X 線吸収微細構造分光法（XAFS）や球面収差補正走査透過型電子顕微鏡（Cs-STEM）などの分析手法で測定を行った。

3．結果および考察

電池評価を実施した結果、試験前後で電池の容量は 2 割低下し、抵抗は 2 倍増加しており、電池特性の悪化が確認された。

Fig.1 に劣化前後の $LiMeO_2$(Me:Ni,Co,Mn)粒子の最表面を拡大した HAADF-STEM 像を示す。いずれのサンプルにおいても、粒子内部に見られるような層状構造の原子配列（コントラストが強いものが Me 原子、コントラストが弱いものが Li 原子）とは異なり、Li 原子の位置に Me 原子が混入し、いわゆるカチオンミキシングが起こっていることが確認された。このカチオンミキシングによる変質層は、劣化後、厚みが約 3 倍（4~5nm）に増加しており、高温保存試験中に表面の劣化が進行していたことを示唆している。

また、軟 X 線 XAFS を用いて、全電子収量法（TEY）で、粒子表面数 nm 領域に着目し、O-K 殻吸収端のスペクトルを採取した。Fig.2 に劣化前後の O-K 殻吸収端のスペクトルを示す。劣化後、$LiMeO_2$ 由来のピークが減少し、NiO 由来のピークが増加していることがわかる。

以上の結果から、充電状態で正極材が高温の電解液と反応することで、粒子表面にカチオンミキシングが起こり、岩塩構造（NiO ライク層）の変質層が形成したと推察される。この変質層が正極の抵抗の増加を引き起こしたものと考えられる。

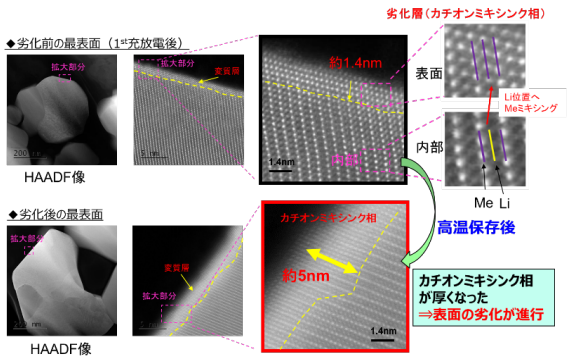


Fig.1 Cross-sectional HAADF-STEM images of $LiMeO_2$ particle before and after high temperature storage test.

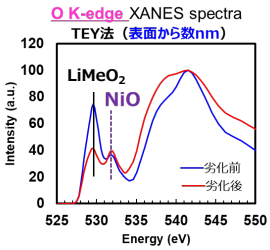


Fig.2 O K-edge XANES spectra of $LiMeO_2$ particle before and after high temperature storage test.

(1) 黒角，et.al.，JSR Technical Review No.127(2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション3（一般講演/学生講演）

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

2021年3月22日(月) 10:45 ～ 11:30 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1J07(一般講演)] タングステン酸リチウム被覆による Ni系正極活物質の耐久性向上

○藤本 宰平[1]、岡本 遼介[1]、林 一英[1] （1. 住友金属鉱山株式会社）

10:45 ～ 11:00

[1J08(学生講演)] TiO_xと Li_2CO_3のダブルコーティングによる $LiNi_aCo_bAl_{1-a-b}O_2$ (a >0.85) 正極の耐水性の向上および水系バインダー工程への適用

○渡邉 達也[1]、平井 孝仁[1]、安藤 風馬[1]、鵜川 晋作[2]、イ ホジン[2]、入井 友海太[3]、槙 文彦[3]、郡司 貴雄[1]、武 建飛[4]、大坂 武男[5]、松本 太[1] （1. 神奈川大学、2. JSR株式会社、3. 日本化学産業株式会社、4. 青島産業エネルギー貯蔵技術研究所、5. 神奈川大学工学研究所）

11:00 ～ 11:15

[1J09(学生講演)] カソード電解質界面（ CEI）の形成による水系リチウム二次電池用 LiNiO2電極の電気化学特性向上とそのメカニズムの究明

○李 昌熹[1]、横山 悠子[3]、近藤 靖幸[2]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京大院工、2. 京大地環堂、3. 京大産官学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1J07

タングステン酸リチウム被覆による Ni 系正極活物質の耐久性向上

○藤本 宰平[1]，岡本 遼介[1]，林 一英[1]（住友金属鉱山[1]）

Improvement in durability of Ni-based cathode active material by coating with lithium tungstate
Saihei Fujimoto,[1] Ryosuke Okamoto,[1] and Kazuhide Hayashi[1] (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd[1])

1．目的

$LiNi_xCo_yAl_zO_2$（以下 NCA と記す）は $LiCoO_2$ より単位重量あたりの容量が高い正極活物質として注目されており、電気自動車用電源のリチウムイオン電池に活用されている。電気自動車のさらなる寿命向上のため、リチウムイオン電池の耐久性向上が求められている。Ni 系正極活物質の耐久性向上の手法として、タングステン酸リチウムによる表面改質が知られている[1]。本研究では、転動流動コーティング装置を用いて、NCA の表面をタングステン酸リチウムで被覆することで、耐久性向上を検討した。

2．実験

Li と W を含有した水溶液をコート液とし、NCA（以下 bare NCA と記す）にタングステンの添加量が 0.5at%となるように転動流動コーティング装置を用いてコート処理した。コート後、真空乾燥を行い、タングステン酸リチウム被覆 NCA（以下 W0.5 と記す）を得た。タングステンの被覆状態を SEM 観察により確認した。また、タングステン化合物を XRD 測定により同定した。bare NCA または W0.5 に導電助剤、結着材を加えたものを正極として、負極にカーボン、電解液に 1M $LiPF_6$- EC/DEC (3:7vol.%) を使用したラミネートセルを用いて、60℃、充放電レート 2C、充放電電圧範囲を 3.0-4.1V の条件で 500 回充放電を行った。また、サイクル試験前後に交流インピーダンス測定、サイクル後の正極膜の断面 SEM 観察も行った。

3．結果および考察

W0.5 の表面を SEM 観察し、高輝度なタングステン化合物が点在していることを確認した。XRD 測定で、タングステン化合物は Li_2WO_4 であることを同定した。図 1 に作製した活物質のサイクル評価結果を示す。500 サイクル後の容量維持率は、bare NCA(72.3%)よりも W0.5(82.6%)の方が高く、タングステン酸リチウム被覆によってサイクル特性が改善することを確認した。図 2a、b に 500 サイクル前後の 4.0V における交流インピーダンス測定の結果を示す。W0.5 の電荷移動抵抗(R_{ct})の増加が bare NCA より小さく、NCA 表面の劣化が抑制されていることがわかった。図 3 にサイクル試験前後の活物質の断面 SEM 像を示す。サイクル試験前後で比較すると、W0.5 よりも bare NCA の方が一次粒子間の空隙が広がっている。この結果から、タングステン酸リチウム被覆によって NCA の膨張収縮に伴う新生面の生成が抑制されたことで、抵抗増加が抑制され、耐久性向上に寄与したと考えられる。

(1) T. Aida, Y. Tsutsui, S. Kanada, J. Okada, K. Hayashi, and T. Komukai, *J. Solid State Electrochem.* **21**, 2047 (2017).

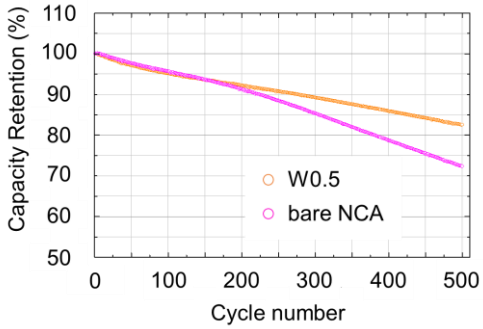


Fig.1. Cycling durability at 60℃. The voltage range is from 3.0V to 4.1V, and the current rate is 2C.

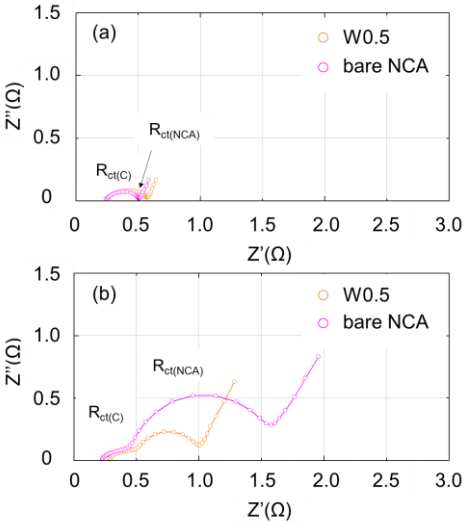


Fig.2. Nyquist plots at 4.0V (a) before and (b) after the cycling test.

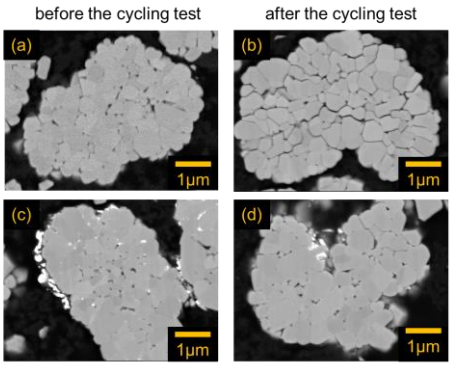


Fig.3. SEM images before and after the cycling test. (a), (b) bare NCA and (c), (d) W0.5.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J08

TiO_x と Li_2CO_3 のダブルコーティングによる $LiNi_aCo_bAl_{1-a-b}O_2$ (a > 0.85、NCA) 正極の耐水性の向上および水系バインダー工程への適用

○渡邉 達也[1], 平井 孝仁[1], 安藤 風馬[1], 鵜川 晋作[2], イ ホジン[2], 入井 友海太[3], 槙 文彦[3], 郡司 貴雄[1], 武 建飛[4], 大坂 武男[5], 松本 太[1]（神奈川大学[1], JSR 株式会社[2], 日本化学産業株式会社[3], 青島産業エネルギー貯蔵技術研究所[4], 神奈川大学工学研究所[5]）

Surface Double Coating of $LiNi_aCo_bAl_{1-a-b}O_2$ (a > 0.85) Cathode with TiO_x and Li_2CO_3 to Apply a Water-Based Hybrid Polymer Binder to Li-Ion Batteries' Preparation

Tatuya Watanabe[1], Takahito Hirai[1], Fuma Ando[1], Shinsaku Ugawa[2], Hojin Lee[2], Yuta Irii [3], Fumihiko Maki[3], Takao Gunji[1], Jianfei Wu[4], Takeo Ohsaka[5], Futoshi Matsumoto[1] (Kanagawa University[1], JSR Corporation[2], Nihon Kagaku Sangyo Co.[3], Qingdao Industrial Energy Storage Research Institute[4], Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology[5], Research Institute for Engineering, Kanagawa University[6])

１．目的

近年、リチウムイオン二次電池（LIB）の製造プロセスにおいてコストの削減、環境問題への意識の高まりから、有機系バインダーから水系バインダーへの移行が望まれている[1]。しかし、高電圧、高容量正極材料である NCA を水に曝すと pH が上昇し集電箔へのダメージが生じ、性能が低下してしまう問題が挙げられている。NCA に水系プロセスを適応するためには、NCA 表面から金属イオンの溶出を防ぐ保護層が必要である。本研究では、NCA 表面に水に不溶な酸化チタン（TiO_x）と Li_2CO_3 層で二重にコーティング行うことによって NCA と水の接触を防ぎ耐水性・充放電特性の安定化を目的とした。

２．実験

NCA への TiO_x 表面コーティングは、転動流動コーティング装置を用い行った。しかしこの手法では NCA 表面を TiO_x 層で完全に被覆することができなかった。そこで TiO_x でコーティングされていない NCA 表面に対し Li_2CO_3 層でコーティングすることを試みた。TiO_x コーティングされた NCA を用いた調製した水系スラリーに CO_2 ガスを 1 時間バブリングし、Li_2CO_3 コーティングを施した。バブリングした際に NCA 表面に残存する LiOH と水系スラリー中の炭酸イオンとの反応によって NCA 表面に Li_2CO_3 層が形成すると考えた。

３．結果および考察

TiO_x/ Li_2CO_3 コーティングを施したサンプルについて NCA を完全に被覆していることを STEM-EDX を用いて確認を行った (図 1)。図 1(a)より NCA 表面上にコーティング層を確認した。また図 1(b)よりコーティング層に含まれる元素である Ti, O, Li, C の元素を確認できたため目的物質でコーティング層が形成されていることが確認できた。次にコーティングを施した NCA を用いて正極を作製し、充放電試験を行った結果を図 2 に示す。TiO_x あるいは Li_2CO_3 のみをコーティングしたサンプルの充放電試験結果は有機系バインダーを使用したサンプルと比較し性能が低下した。TiO_x あるいは Li_2CO_3 のみでは NCA を完全に覆うことができず、水系スラリーの調製において、NCA が露出している部分から金属イオンが溶出したと考えられる。また Li_2CO_3 コーティングではスラリーの pH は抑えられているが Li_2CO_3 の導電性が低いため性能が低下しているとも考えられる。一方、TiO_x/Li_2CO_3 コーティングした NCA を用いた正極では有機バンダーを用いた電池と同等の性能を観察することができた。この結果より NCA に TiO_x/Li_2CO_3 コーティングを施すことによって耐水性及び充放電特性の安定化が水系プロセスでも可能であることが確認された[2]。

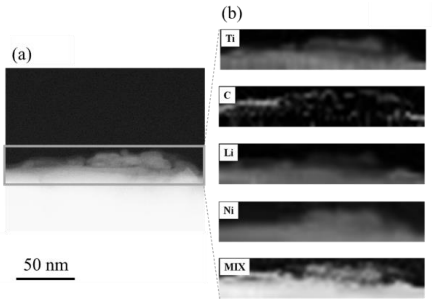


図 1　TiO_x / Li_2CO_3 コーティングを施した NCA 表面の(a)STEM 像および(b)EDX マッピング像

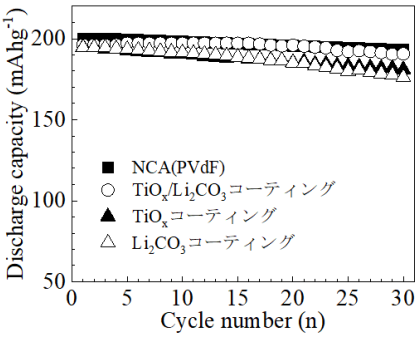


図 2　充放電試験結果

参考文献
[1] David L.WoodIII, *et al.*, *J. Power Sources*, 275 (2015) 234-242.
[2] T. Watanabe, F. Matsumoto, *et al.*, *RSC Advances*, 10 (2020) 13642-13654.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J09

カソード電解質界面（CEI）の形成による水系リチウム二次電池用 $LiNiO_2$ 電極の電気化学特性向上とそのメカニズムの究明

○李昌熹[1]，横山悠子[3]，近藤靖幸[2]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1,2]，安部武志[1,2]
（京大院工[1]，京大地球環境学堂[2]，京大産官学[3]）

Improvement and Mechanism of Electrochemical Performances of $LiNiO_2$ Electrodes for Aqueous Lithium-ion Batteries by Formation of Cathode Electrolyte Interphase (CEI)
Changhee Lee,[1] Yuko Yokoyama,[3] Yasuyuki Kondo,[2] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1,2] and Takeshi Abe[1,2]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] Hall of Global Environmental Research, Kyoto Univ.,[2] Office of Society Academia Collaboration for Innovation, Kyoto Univ.[3])

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電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，Li_2CO_3 や LiOH は固体電解質界面（SEI）やカソード電解質界面（CEI）と呼ばれる電極表面被膜の主成分として知られている[2]．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．しかし，それらの成分は水に溶解性を有し，加水分解されるため，低濃度電解液においては LNO 表面に沈積されず，電解液に溶解される．本研究では飽和 $LiNO_3$ と LiOH の混合水系電解液を用い，LNO 表面にその生成物を沈積させることにより，CEI 被膜を生成し，LNO の電気化学特性を向上させることを目的とし，そのメカニズムを究明する．

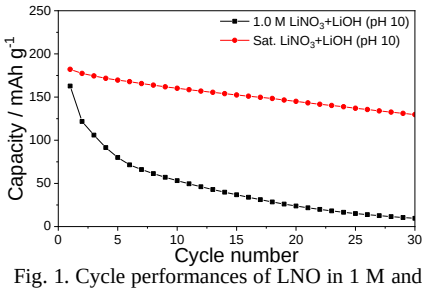


Fig. 1. Cycle performances of LNO in 1 M and sat. $LiNO_3$+LiOH mixed electrolytes (pH 10)

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]．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た．電解液には飽和 $LiNO_3$ と LiOH の混合水系電解液を用い，比較例としては 1 mol dm^{-3} (M) の混合電解液を用いた．電解液の pH は 10 に調整した．

３．結果および考察

サイクルに伴う放電容量の推移（図 1）より，飽和混合電解液で LNO の電気化学特性が向上することが分かった．特に 1 M の混合電解液では 30 サイクル後の LNO の容量維持率が～5.5%にとどまる反面，飽和混合電解液では～72%の容量維持率が得られた．さらに，微分容量解析（dQ/dV vs. V）により，1 M の電解液では不安定な挙動がみられたが，飽和混合電解液では LNO の構造変化に由来するピークらが明瞭に観察された．これは先に述べた LNO の副反応が飽和混合電解液で抑制されたことを示唆している．

一方，充放電測定後の LNO 電極を分析した結果により，飽和混合電解液で測定した LNO でのみ，表面上に CEI 被膜が生成されたことがわかった．特に透過電子顕微鏡（TEM）と X 線光電子分光（XPS）測定から，Li_2CO_3 や LiOH を含有する厚み約十数 nm の被膜生成を明らかにした．また，*ex situ* XPS やインピーダンスなどの結果はリチウムイオンの脱離反応から表面被膜が生成し始めることを示唆している．従って，リチウムイオンの脱離反応の間に LNO の格子内に存在する Ni^{3+} がもっと不安定な Ni^{4+} に酸化され，電解液中の水分子や二酸化炭素と反応することにより，電極の表面上に Li_2CO_3 や LiOH が生成されたことが認められた．さらに，飽和混合電解液ではその生成物の溶解や加水分解が抑制されるため，LNO 表面に堆積して CEI として働き，その結果，LNO の電気化学特性が向上されたと考えられる．

(1) C. Lee, Y. Yokoyama, Y. Kondo, Y. Miyahara, T. Abe, and K. Miyazaki, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 56076 (2020).
(2) Y.-X. Lin, Z. Liu, K. Leung, L.-Q. Chen, P. Lu, Y. Qi, *J. Power Sources* **309**, 221 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション4（一般講演/学生講演）

座長:松本 太(神奈川大学)

2021年3月22日(月) 11:30 ～ 12:15 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1J10(一般講演)] SEM-SXESを用いた $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$電極の解析

○岡本 遼介[1]、寺内 正己[2] （1. 住友金属鉱山株式会社、2. 東北大学 多元物質科学研究所）

11:30 ～ 11:45

[1J11(学生講演)] $LiMnO_2$の相変化挙動に影響する因子の検討

○大黒 祐奈[1]、佐藤 貴仁[2]、藪内 直明[3]、高田 拡嗣[3]、藤井 康浩[3] （1. 横浜国立大学、2. 東京電機大学、3. 東ソー株式会社）

11:45 ～ 12:00

[1J12(一般講演)] Liイオン電池正極材料$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$の充放電過程における平均・電子構造および局所構造のレート依存

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

12:00 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1J10

SEM-SXES を用いた $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 電極の解析

○岡本 遼介[1]，寺内 正己[2]（住友金属鉱山[1]，東北大多元研[2]）

Study of $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ electrode using by SEM-SXES

Okamoto Ryosuke,[1] and Masami Terauchi[2] (Sumitomo Metal Mining[1], IMRAM, Tohoku Univ.[2])

１．目的

走査電子顕微鏡(SEM)観察で、試料に電子線を照射した際に放出される特性 X 線から、試料の化学組成情報が得られることはよく知られている。近年では同手法の軟 X 線領域でのエネルギー分解能が向上し、元素の化学状態情報まで取得できるようになり[1]、電池の開発において重要な、電極材料の酸化還元反応の機序を知る手法として期待される。本報告では Ni^{4+}/Ni^{2+}の酸化還元で動作すると考えられている $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 電極について、SEM に付帯した分光器を用いて軟 X 線発光スペクトル(SXES)を測定し、その充放電反応の機序を研究した結果について述べる。

２．実験

$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$電極はN-メチル-2-ピロリドン溶媒に一定割合で分散した$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$、アセチレンブラック（導電助剤）、ポリフッ化ビニリデン（バインダー）をAl箔に塗工し、乾燥、裁断、ロールプレスして作製した。$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$電極と対極Li箔を用いたコインセルを組み、所定の容量まで充電後、セルを分解し、正極を回収することで、充電率 (State of Charge; SOC) 0%, 50%, 100%の$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$電極を作製した。これらの電極をX線吸収微細構造（XAFS）、SEM-SXESを用いて分析した。XAFSは愛知シンクロトロン放射線センターのビームラインBL5S1にて測定した。SEM-SXESの測定条件は加速電圧5 kV、ビーム電流150~200 nA、1回毎の測定時間10分とした。電極中の活物質を狙った面積方向1.28 μm×0.96 μmの領域を測定範囲として、平均化のために一つの電極の異なる箇所から5回測定し、得られたスペクトルを積算して解析した。

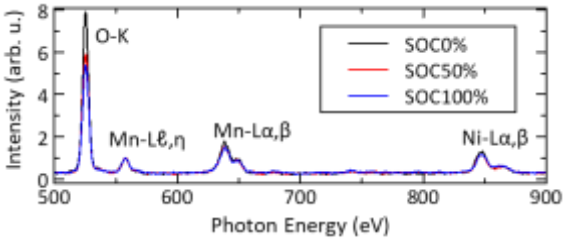


Fig. 1　SXES spectra of $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ electrode at various SOCs. All spectra are normalized by Mn-Lℓ,η peaks at 556 eV.

３．結果および考察

XAFS測定により、充電率の増加に伴い、Ni-K吸収端が高エネルギー側へシフトしており、充電中にNiが価数変化することが示された。これは既報[2]の通りの結果である。Fig. 1にSXESを示す。低エネルギー側から、O-K, Mn-Lℓ, η, Mn-Lα, β, Ni-Lα, βの順に各発光に帰属されるピークが見られる。この中で価電子-内殻電子遷移のO-K, Mn-Lα, β, Ni-Lα, β発光ピーク面積強度を、内殻-内殻電子遷移のMn-Lℓ, η発光ピーク面積強度で規格化した。Fig. 2に充電率に対するO-K発光ピークの規格化強度の変化を示す。充電率が増加すると、規格化強度が減少する。充電反応では酸素とMnの組成比は大きく変化しないため、充電率の規格化強度は酸素の価電子数と比例すると考えられる。このことから$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$の充電反応に酸素の価数変化が関与することがわかった。一方でNi-Lα, β発光ピークでは、XAFSが示すNiの価数変化からの期待に反して、充電に伴う明確な強度減少が確認されなかった。XAFSとSXESの実験結果の違いは、XAFS (Ni-K吸収端) は1s電子の束縛エネルギー変化から価電子の状態を類推するのに対し、SXES (Ni-L発光) は価電子の個数に直接関係するX線発光強度を測定する、という手法の違いに起因すると考えられる。当日は第一原理計算を用いてXAFSとSXESの結果の違いについても考察する。

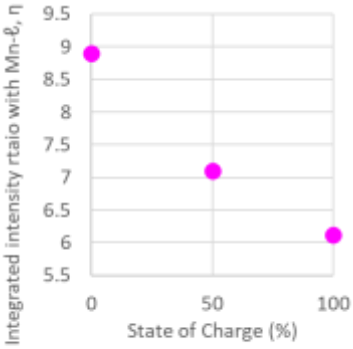


Fig. 2　Variation the integrated intensity of O-K peaks in SXES spectra.

(1) M. Terauchi, *Microscopy* **68**, 330 (2019)
(2) Y. Terada, K. Yasaka, F. Nishikawa, T. Konishi, M. Yoshio, and I. Nakai, *J. Solid State Chem.* **156** 286 (2001)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J11

$LiMnO_2$ の相変化挙動に影響する因子の検討

○大黒　祐奈[1]，佐藤　貴仁[2]，藪内　直明[1]，高田　拡嗣[3],藤井　康浩[3]
（横浜国立大学[1]，東京電機大学[2]，東ソー株式会社[3]）

Studies on factors affecting phase transition behavior of $LiMnO_2$

Yuna Oguro,[1] Takahito Sato,[2] Naoaki Yabuuchi,[1]Koji Takada,[3] and Yasuhiro Fujii[3]
(Yokohama National Univ.,[1] Tokyo Denki Univ.,[2] and Tosoh Corp.[3])

１．目的

電気自動車の更なる高性能化のため、リチウムイオン蓄電池用正極材料として Co/Ni フリーの高エネルギー密度材料が必要とされている。そこで、資源が豊富なマンガンから構成された電極材料が注目されている。直方晶系 $LiMnO_2$ は充放電時に相変化が進行することで高容量が得られるが、そのためには充放電サイクルを繰り返す必要があるといった問題が知られていた。当研究室ではこれまでに、メカニカルミリングにより $LiMnO_2$ の結晶多形である岩塩型酸化物の合成に成功し、充放電時の相変化が抑制できる傾向にあることを確認している。[1] 本研究では、準安定相の岩塩型 $LiMnO_2$ を熱処理することで、新たな $LiMnO_2$ の結晶多形の合成を行い、電気化学特性と相変化挙動に影響する因子を調べた。

２．実験

Li_2CO_3 と Mn_2O_3 を化学量論比で混合しペレットに成形した後、Ar 雰囲気下で 900 ºC 12 時間の焼成を行い、直方晶系 $LiMnO_2$ を合成した。得られた試料を用い、メカニカルミル処理することで岩塩型 $LiMnO_2$ を得た。[1] さらに、得られた試料について 700 ºC 2 時間の熱処理を行うことで異なる $LiMnO_2$ の多形を得た。また、$NaMnO_2$ を原料にイオン交換を行うことで、α-$NaFeO_2$ 型の層状 $LiMnO_2$ を合成した。結晶構造解析は X 線回折装置による測定により行った。$LiMnO_2$ 結晶多形の電気化学特性を評価するため二極式セルを作製し、定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

Figure 1 に異なる $LiMnO_2$ の結晶多形の X 線回折図形を示す。メカニカル処理により得られた岩塩型 $LiMnO_2$ は低結晶性の試料であることが確認された。また、熱処理により、結晶性が向上するが、熱力学的安定相である直方晶 $LiMnO_2$ と比較すると、回折線の角度は一致しているものの、積分強度比は大きく異なることが確認された。一方、いくつかの回折線は $NaMnO_2$ からイオン交換することで得られた α-$NaFeO_2$ 型の層状 $LiMnO_2$ と一致することも確認された。Fig. 2 に示した充放電曲線より、岩塩型 $LiMnO_2$ は傾斜部の多い曲線であったが、熱処理後の試料では電位平坦部が明瞭な充放電曲線となった。また、α-$NaFeO_2$ 型の層状 $LiMnO_2$ では充放電時のヒステリシスが非常に大きいことが確認された。当日はこれらの $LiMnO_2$ の結晶構造と電気化学特性の違いを元に、$LiMnO_2$ の相変化挙動に影響する因子について議論する。

(1) T. Sato *et al*., and N. Yabuuchi, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 13943 (2018).

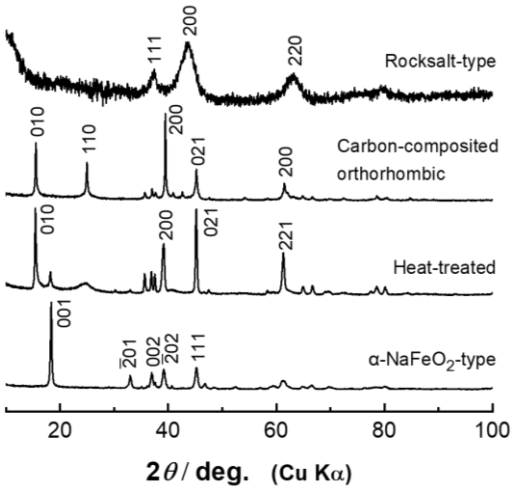


Fig. 1. XRD patterns of different $LiMnO_2$ polymorphs; metastable rocksalt, orthorhombic zigzag-type layered structure, heat-treated sample of rocksalt, and metastable α-$NaFeO_2$-type layered structure.

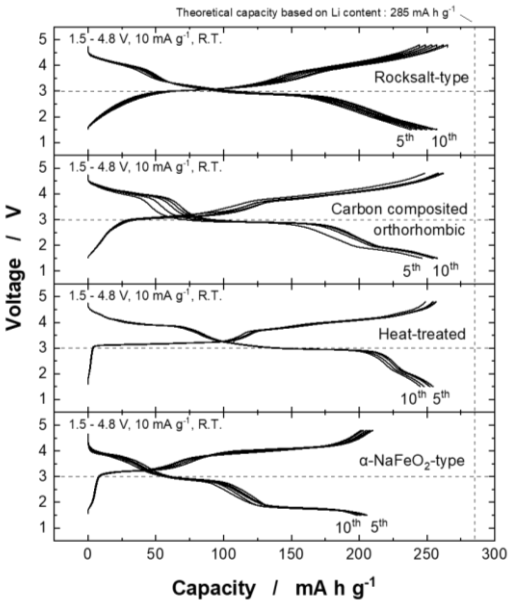


Fig. 2. Charge/discharge curves of different $LiMnO_2$ polymorphs shown in Fig. 1.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J12

Li イオン電池正極材料 $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$ の充放電過程における平均・電子構造および局所構造のレート依存

○嶋　航汰，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 $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$ for cathode material of Li-ion battery

Kota Shima, Naoya Isida, Naoto Kitamura and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

リチウムイオン電池の用途が車載用電源・大型定置用電源と拡大するにつれて、高容量を示す 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の組成やレート特性を初回及び 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分かっており [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、レート依存性を明らかにすることを目的とする

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

粉末 X 線回折測定の結果から Li_2MnO_3 型（単斜晶 *C*2/*m*）の構造が得られたことを確認した。ICP 測定より、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、各レートにおいて占有率の違いがみられた。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。XAFS の結果より、Ni の価数変化は Mn, Co より大きいことが分かった。特に 1 C 充放電において 10 サイクルにかけて充電容量の増加がみられ、充電後が高エネルギー側、放電後が低エネルギー側に大きくシフトしていることから、Ni の 2 価と 3 価の酸化還元が起こりやすいことが示唆される。また、MO_6 八面体のひずみの増加および遷移金属―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考えられる。

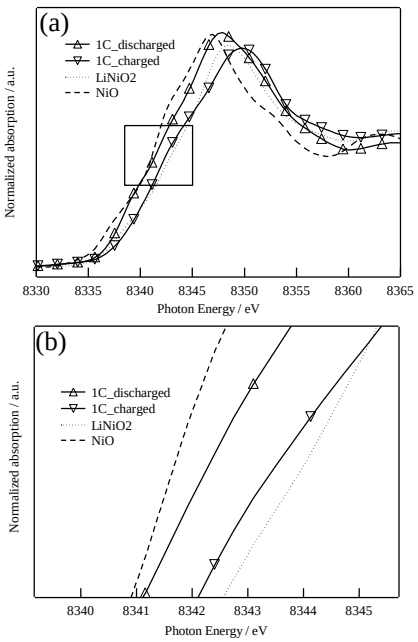


Fig.1 (a) Ni K-edge XANES spectra of 10th charged and discharged sample at 1C-rate, and (b) the enlarged view.

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

S8.電池の新しい展開

セッション5（一般講演/学生講演）

座長:駒場 慎一(東京理科大学)

2021年3月22日(月) 13:15 ～ 14:00 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1J13(学生講演)] LiCrO2への Li・ Mn共ドープによる正極特性改善

○松田 奨平[1]、水上 友[1]、喜多條 鮎子[1] （1. 山口大学）

13:15 ～ 13:30

[1J14(一般講演)] コンバージョン型正極 FeF_3の充放電過電圧に関する検討

○鹿野 昌弘[1]、宮崎 武志[1]、吉井 一記[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）

13:30 ～ 13:45

[1J15(学生講演)] リチウム過剰系正極薄膜電極表面での被膜形成挙動の解析

○バスコロ 慧ジョシュア[1]、安江 拓朗[1]、稲本 純一[1]、松尾 吉晃[1] （1. 兵庫県立大学大学院）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1J13

$LiCrO_2$ への Li・Mn 共ドープによる正極特性改善

○松田奨平，水上　友，喜多條鮎子（山口大）

Cathode properties of Li and Mn co-doped $LiCrO_2$

Shohei Matsuda, Yu Mizukami, and Ayuko Kitajou (Yamaguchi Univ.)

１．目的

Li イオン二次電池の需要は、電気自動車の駆動用電源としても利用されていることから増加の一途をたどっている。大型 Li イオン二次電池の開発においては、更なる高エネルギー密度化に加え、電極材料の低コスト化も重要視されている。現行の Li イオン電池においては、層状岩塩型 $LiCoO_2$ や Co の利用量を削減した $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ などが利用されている。一方、同じ層状岩塩型 $LiCrO_2$ の理論容量 147 mAh/g（0.5 電子反応時）は、$LiCoO_2$ の理論容量（137 mAh/g, 0.5 電子反応時）よりも大きく、Cr の資源的制約も Co よりも小さいことから、新たな正極材料として期待できる。しかしながら、固相合成にて得られた $LiCrO_2$（結晶子サイズ：50 nm）では、電気化学的に不活性であることが知られている [1]。この材料の特性改善への取り組みとして、結晶子サイズの制御や Li_2MnO_3 との固溶体形成が試みられている。結晶子サイズ制御として、水熱合成法で合成した $LiCrO_2$（結晶子サイズ：16 nm）では、150 mAh/g の可逆容量を示す事が知られている [2]。また、$LiCrO_2$ と Li_2MnO_3 の固溶体である $Li_{1.2}Cr_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ が 150 mAh/g の可逆容量を示す事も明らかとなっている [3]。そこで本研究では、$LiCrO_2$ の正極特性改善を目的として、メカニカルミリング法による粒子サイズの最適化を行い、その電気化学特性について検討を行った。また、既に報告されている層状岩塩型 $Li_{1.2}Cr_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ についても同様に、粒子サイズが正極特性に与える影響について検討を行った結果を報告する。

２．実験

層状岩塩型 $LiCrO_2$ 及び、$Li_{1.2}Cr_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ の合成は、固相法を用いて行った。得られた $LiCrO_2$ 及び、$Li_{1.2}Cr_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ の粒子サイズを変化させるため、各試料 2 g とφ3 のジルコニアボール 40 g を粉砕容器に入れ、600 rpm で、1～24 時間、大気雰囲気下においてメカニカルミリングを施すことにより得た。得られた試料は、電気伝導性を付与するため、アセチレンブラック（AB）と 400 rpm、1 時間、大気雰囲気下において、メカニカルミリングを行った。電極は、得られた試料、アセチレンブラック及び、ポリフッ化ビニリデンを重量比 80 : 15 : 5 へ NMP を加え、スラリーを調製し、これを Al 箔上に塗布・乾燥したものを用いた。得られた試料の電気化学特性は、電解液に非水電解液、負極に Li 金属を用いた 2032 コインタイプセルにて評価した。

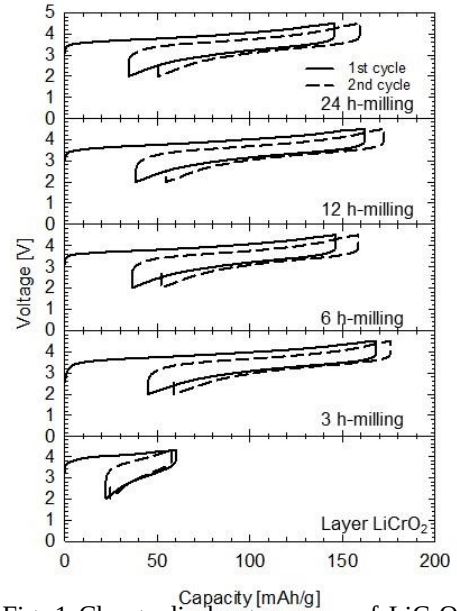


Fig. 1 Charge-discharge curves of $LiCrO_2$ at different milling time.

３．結果および考察

固相合成法により得られた $LiCrO_2$ 及び、$Li_{1.2}Cr_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ は、菱面体晶系（空間群：*R*-3m）の層状岩塩型であった。メカニカルミリング後の各試料は、立方晶系（空間群：*F*m-3m）の不規則岩塩構造が主な生成物であることが確認された。Fig. 1 は、各条件で調製した $LiCrO_2$ の充放電曲線を示している。測定条件は、電流密度 29 mAh/g、電圧範囲 2.0-4.5 V、測定温度 25 ºC で行った。層状岩塩型 $LiCrO_2$ では、初回放電容量が 38 mAh/g であり、ほとんど可逆容量が得られないことが明らかとなった。一方、メカニカルミリングを施した $LiCrO_2$ では、ミリング時間が 3 時間の場合では、層状岩塩型の(0 0 3)面に由来する回折ピークが確認されたが、可逆容量は約 115 mAh/g であった。ミリング時間をさらに長くした場合でも、可逆容量にはほとんど影響がないことが明らかとなった。この結果から、結晶子サイズが小さくなることにより、電気化学的にも活性化することが明らかとなった。$Li_{1.2}Cr_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ についての詳細は、当日報告する。

(1) S. Komaba, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **12**, 355 (2010).
(2) G. X. Feng, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **19**, 2993 (2009).
(3) B. Ammundsen, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(4), A431 (2002).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J14

コンバージョン型正極 FeF_3 の充放電過電圧に関する検討

○鹿野 昌弘，宮崎 武志，吉井 一記，栄部 比夏里（産総研）（

Investigation of Overvoltage for Conversion-Type Positive Electrode FeF_3
Masahiro Shikano, Takeshi Miyazaki, Kazuki Yoshii and Hikari Sakaebe (AIST)

１．目的

三フッ化鉄（FeF_3）は，コンバージョン反応を用いることで高容量を発現する次世代型リチウム二次電池の有望な正極材料の一つである（理論容量 712 mA h g^{-1}）．この材料の実用化に向けて，充放電サイクル特性や充放電曲線における電圧のヒステリシスの改善などの課題がある．これまで，各種のX線分光法などの解析技術を適用し，充放電サイクルに伴う劣化現象を評価し，反応生成物の凝集や高抵抗な皮膜の生成が劣化に影響していることを明らかにしてきた [1,2]．さらに，ヒステリシスの発生機構を明らかにすべく，GITT やインピーダンス測定をアプローチ手法とした過電圧挙動解析結果について報告し，オーダーの異なる時定数成分により過電圧が生じていることを示した [3]．本報告ではこれを発展させ，インサーション反応からコンバージョン反応へと移る領域（約 200 mA h g^{-1} 放電状態）における各時定数成分の寄与について検討したので，報告する．

２．実験

正極は，FeF_3 粉末と導電助剤（カーボン）をボールミリングで処理した後に PVdF バインダーと NMP を加えて調製したスラリーを Al 集電箔上に塗布乾燥することにより作製した．正極合材の組成は重量比で FeF_3 / Carbon / PVdF ＝ 70 / 25 / 5 とした．作製した正極を Li 金属負極，多孔質フィルムセパレータおよび電解液（1.0 M $LiPF_6$ / EC:PC(1:1)）と組み合わせて 2032 型コインセルを作製した．コインセルは，まず 0.1C で 1.0 V まで放電後さらに 4.5 V まで充電し，さらに 200 mA h g^{-1} まで 0.02C から 1C のレートで放電後，電圧緩和のモニターを行った．

３．結果および考察

Fig.1 は，放電終了後に得られた電圧緩和曲線である（約 1 ヶ月）．放電レートによって電圧緩和の挙動が異なり，高レートでの放電後は短い時間で緩和が進行した。一方，低レートでの放電後はより時定数の大きな過電圧成分が存在することが分かった．これは，GITT による解析結果で見出した異なる時定数成分が，緩和過程においては放電レートにより異なる寄与を持つことを示しており，コンバージョン反応の過電圧を検討する上で，重要な示唆である．当日はバナジン酸ガラスとの複合化効果 [4] についても検討を加え報告する予定である．

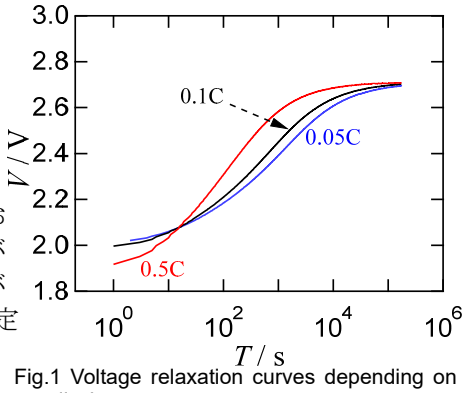


Fig.1 Voltage relaxation curves depending on discharge rate.

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）」（JPNP16001）にて行われたものであり，関係各位に深く感謝いたします．

参考文献

(1) K. Kumagae, K. Okazaki, K. Matsui, H. Horino, T. Hirai, J. Yamaki, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1633 (2016)
(2) H. Senoh, K. Matsui, M. Shikano, T. Okumura, H. Kiuchi, K. Shimoda, K. Yamanaka, T. Ohta, T. Fukunaga, H. Sakaebe, and E. Matsubara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 30959 (2019)
(3) 宮崎 武志，鹿野 昌弘，栄部 比夏里，第 60 回電池討論会 2MH19 (2019).
(4) 宮崎 武志，鹿野 昌弘，栄部 比夏里，平野 辰巳，山木 孝博，木内 久雄，片山 真祥，喜多 條鮎子，岡田人，第 87 回電気化学会大会 1I04 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A01

リチウム過剰系正極薄膜電極表面での被膜形成挙動の解析

○バスコロ慧ジョシュア，安江拓朗，稲本純一，松尾吉晃（兵庫県立大院・工）

Analysis of surface film formation behavior on Li-rich thin-film cathode

Kei Joshua Baskoro, Takuro Yasue, Junichi Inamoto, and Yoshiaki Matsuo (University of Hyogo)

１．目的

リチウムイオン電池の高容量化のため、リチウム過剰系正極の $0.5LiCoO_2$・$0.5Li_2MnO_3$ が注目されている。この材料は初回充電時に表面から酸素を放出し電解液を酸化分解することが報告されている(1)。この分解物は材料表面に被膜を形成し電極の劣化を引き起こす可能性がある。そこで本研究ではパルスレーザーデポジション(PLD)法により $0.5LiCoO_2$・$0.5Li_2MnO_3$ 薄膜電極を作製し、その薄膜電極のサイクルによる表面状態の変化をフェロセンを用いた解析によって詳細に調べた。

２．実験

PLD 法により作製した $0.5LiCoO_2$・$0.5Li_2MnO_3$ 薄膜をモデル電極として作用極に、金属 Li を対極と参照極に、1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/炭酸プロピレン(PC)を電解液に用い三極式セルを組み、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定により作製薄膜電極の電気化学特性の評価を行った(CV1)。また CV1 測定前後の薄膜電極について電解液を 1 mM のフェロセン含有のものに交換し CV 測定を行い、フェロセンの界面電子移動反応活性から表面の電子伝導性を調べた(CV2)。さらに XPS により CV1 測定前後の薄膜電極の表面状態を調べた。

３．結果および考察

作製した薄膜の CV1 測定結果を Fig.1 示す。1st サイクルの 4.6 V 付近の不可逆で大きな酸化ピークから酸素放出が示唆され、またサイクルに伴い 3.9 V 付近の還元ピークが減衰し 3.1 V 付近の還元ピークが成長したことから、酸素放出に伴う層状岩塩型からスピネル型への構造変化が示唆された(1)。この挙動は粉末試料と同様(2)であるため、作製薄膜がモデル電極として適していることが判明した。

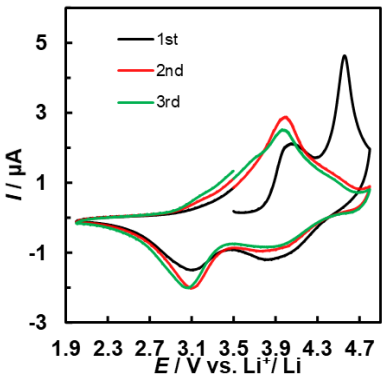


Fig. 1 Cyclic voltammograms of $0.5LiCoO_2$・$0.5Li_2MnO_3$ thin-film electrode in 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC at 30°C.

また CV2 の結果を Fig.2 に示す。サイクル前後ともに不動態化しており、サイクル後は特に顕著であった。ゆえに、サイクル前は表面の一部が、サイクル後は表面全体が不動態膜によって被覆されていることが示唆された。

さらに XPS の結果から、サイクル前は炭酸由来の、サイクル後は炭素同士の結合由来の成分が検出されたため、それぞれ炭酸リチウム、電解液の酸化分解物だと考えられる。酸素放出に伴い電解液の酸化分解生成物が電極表面全体を被覆し、不動態化を促進したことが示唆された。

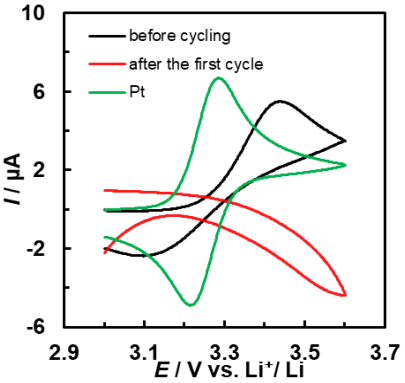


Fig. 2 Cyclic voltammograms of redox reaction of ferrocene on $0.5LiCoO_2$・$0.5Li_2MnO_3$ thin-film electrode before and after cycling in $LiClO_4$/PC at 30 °C.

(1) J. Wandt, et al, *Mater. Today* . **21**, 825-833 (2018).
(2) C. S. Johnson, et al, *Chem. Mater.* **20**, 6095-6106 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション6（学生講演）

座長:直井 勝彦(東京農工大学)

2021年3月22日(月) 14:00 ～ 14:45 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1J16(学生講演)] Li_2MnO_3系材料におけるアニオンレドックスの可逆性に影響する各種因子の研究

○雪下 一樹[1]、藪内 直明[1]、繁田 徳彦[2] （1. 横浜国立大学、2. ビー・エム・ダブリュー株式会社）

14:00 ～ 14:15

[1J17(学生講演)] アニオンレドックスを利用するリチウム過剰マンガン系酸化物の研究

○島田 奈々夏[1]、藪内 直明[1] （1. 横浜国立大学）

14:15 ～ 14:30

[1J18(学生講演)] 準安定リチウム過剰型マンガン系酸フッ化物正極材料の研究

○菅野 飛鳥[1]、藪内 直明[1]、日比野 光宏[2]、名倉 健祐[2]、夏井 竜一[2]、池内 一成[2] （1. 横浜国立大学、2. パナソニック株式会社）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1J16

Li_2MnO_3 系材料におけるアニオンレドックスの可逆性に影響する各種因子の研究

○雪下一樹 [1]，藪内直明 [1]，繁田徳彦 [2]（横浜国大 [1]，ビー・エム・ダブリュー株式会社 [2]）

Study of factors affecting the reversibility of anionic redox in Li_2MnO_3-based electrode materials

Kazuki Yukishita,[1] Naoaki Yabuuchi,[1] and Tokuhiko Handa[2] (Yokohama National University,[1] BMW Japan Co.[2])

1．目的

Li_2MnO_3-$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 系固溶体層状酸化物である $Li_{1.2}Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ は、酸素による電荷補償、つまりアニオンレドックスを利用することで遷移金属イオンのレドックスを基準とした理論容量を超える可逆容量を示す。しかしこの材料は充電時に酸素が脱離し、容量と平均電圧が低下することが実用化における課題である。[1] 本研究では $Li_{1.2}Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ に含まれる遷移金属イオンをイオン結合性の高い Al^{3+}などのイオンで置換することで、アニオンレドックスを活性化するとともに、酸素の脱離を抑制することで、可逆容量の向上及び高エネルギー密度の維持が可能であるか詳細な検討を行った。また、コバルトの存在がどのような役割を果たしているのかを確かめるために、Li_2MnO_3-$LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 系材料において Al^{3+}による置換を行った $Li_{1.2}Al_{0.03}Ni_{0.18}Mn_{0.59}O_2$ を合成し評価した。

2．実験

$Li_{1.2}Co_{0.09}Al_{0.04}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ は原料に Li_2CO_3, Co_3O_4, NiO, $MnCO_3$, $Al(OH)_3$ を用いて、固相法によって温度 1000 ℃ で 12 時間焼成することで得られた。合成した試料は、活物質とアセチレンブラックをボールミル処理により炭素複合化を行った。試料の結晶構造は X 線回折測定 (XRD) を用い、粒子形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価した。試料の電気化学特性評価は二極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験により行った。

3．結果および考察

Fig 1 に $Li_{1.2}Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ の一部を Al^{3+}で一部置換した $Li_{1.2}Co_{0.09}Al_{0.04}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$、また、コバルトをニッケルとマンガンで置き換えた $Li_{1.2}Al_{0.03}Ni_{0.18}Mn_{0.59}O_2$ の XRD 図形と SEM 画像を示す。コバルトの有無に関わらず、1 次粒子が 1 μm 程度であることが確認された。

Fig 2 に炭素複合化処理を行った $Li_{1.2}Co_{0.09}Al_{0.04}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ と $Li_{1.2}Al_{0.03}Ni_{0.18}Mn_{0.59}O_2$ の定電流充放電試験の結果を示す。$Li_{1.2}Co_{0.09}Al_{0.04}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ は、225 mA h g^{-1} の初回放電容量を示したが、15–40 サイクルにかけて容量が低下することが確認された。一方、コバルトを用いていない $Li_{1.2}Al_{0.03}Ni_{0.18}Mn_{0.59}O_2$ は初回放電容量が 145 mA h g^{-1} と低いものの、サイクルを繰り返すことで放電容量はコバルトを使用したものと同程度の 225 mA h g^{-1} まで上昇し、15–40 サイクルにかけて優れたサイクル特性が確認された。これらの結果はコバルトがアニオンレドックスの活性化と構造変化を促進させる一方で、アニオンレドックスの可逆性を低下させる傾向を有することを示唆する結果である。当日はこれらの結果を元に、アニオンレドックスを利用した電池材料の特性に影響する各種因子について詳細に議論する。

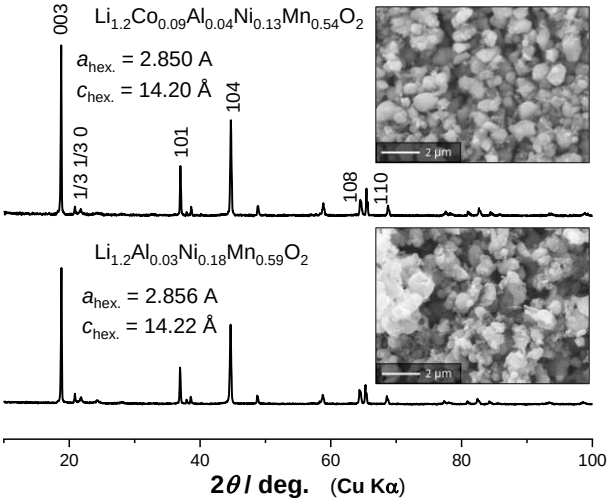


Figure 1. XRD patterns and SEM images of as-prepared $Li_{1.2}Co_{0.09}Al_{0.04}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ and $Li_{1.2}Al_{0.03}Ni_{0.18}Mn_{0.59}O_2$.

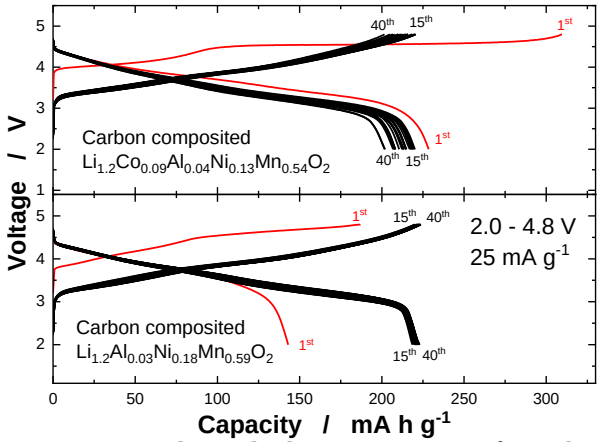


Figure 2. Charge/discharge curves of carbon composited $Li_{1.2}Co_{0.09}Al_{0.04}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ and $Li_{1.2}Al_{0.03}Ni_{0.18}Mn_{0.59}O_2$

参考文献

(1) Enyuan Hu *et al*, *Nature Energy*, **3**, 690 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J17

アニオンレドックスを利用するリチウム過剰マンガン系酸化物の研究

○島田奈々夏，藪内直明（横浜国立大学）

Detailed studies on Li-excess Mn-based oxides with reversible anionic redox

Nanaka Shimada and Naoaki Yabuuchi (Yokohama National Univ.)

１．目的

将来における脱炭素社会を実現するため、リチウムイオン電池の需要が世界中で急速に高まっている。それに伴い、正極材料の更なる高エネルギー密度化に加え、Co や Ni といった資源埋蔵量が限られる元素を使わない電極材料が必要とされている。これまでに資源が豊富な Mn から構成された $LiMnO_2$ をベースとし、$LiMnO_2$ と Li_2TiO_3 ($Li_{1.33}Ti_{0.67}O_2$) の固溶体材料となる Li 過剰型 Mn 系材料が報告されている。(1) これらの材料では充放電時に Mn イオンの固相酸化還元反応に加え、アニオン種である酸化物イオンの固相酸化還元反応が進行することで高容量と高エネルギー密度が得られるという特徴を有している。しかし、アニオンレドックスを実用電池材料において利用するためには、サイクル特性の向上が課題となっている。そこで、本研究では、$LiMnO_2$–Li_2TiO_3 系材料における化学組成や粒子サイズなどの最適化を進め、Li 過剰型 Mn 系材料において高エネルギー密度とサイクル特性の両立が可能であるかどうかの検討を行った。

２．実験

原料の Li_2CO_3 と TiO_2、Mn_2O_3 を混合後、$LiMnO_2$ と Li_2TiO_3 が 2:1 の割合で含まれる組成となる $Li_{1.14}Ti_{0.29}Mn_{0.57}O_2$ を Ar 中で焼成することで合成した。さらに、得られた試料はメカニカルミル処理を行いナノサイズ化させた試料を得た。X 線回折測定を用いてこれらの試料の結晶構造を確認した。合成した試料を正極活物質として用い、導電材にアセチレンブラック、バインダーに PVdF、集電体にはアルミ箔を用いて合材電極を作製した。電気化学特性は二極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験により評価した。

３．結果および考察

Figure 1 に焼成法により合成した $Li_{1.14}Ti_{0.29}Mn_{0.57}O_2$ の X 線回折図形と SEM 像をナノサイズ化した試料の結果と合わせて示す。Fig. 1 より、合成した試料はカチオンが不規則配列した岩塩型構造を有し、メカニカルミル処理によりピークがブロードになっており結晶性が大きく低減すること、また SEM 像より一次粒子のナノサイズ化が確認された。Fig. 2 にこれらの試料について定電流充放電試験を行った結果を示す。Fig. 2 より $Li_{1.14}Ti_{0.29}Mn_{0.57}O_2$ の初回充電容量は Mn の 1 電子分の酸化反応から想定された理論容量を超えており、ナノサイズ化した試料ではアニオンレドックスがより活性化されていることが確認された。

当日は、これらの結果を元に Li 過剰型 Mn 系材料におけるアニオン種の電荷補償の活性化と可逆性に影響する因子について議論する。

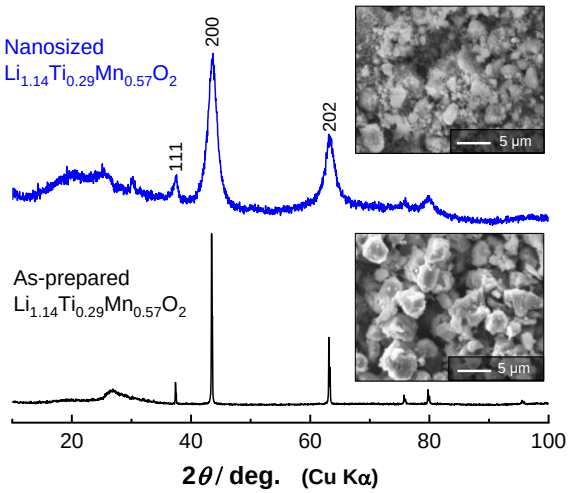


Fig. 1. XRD patterns and SEM images of $Li_{1.14}Ti_{0.29}Mn_{0.57}O_2$ with different particle sizes.

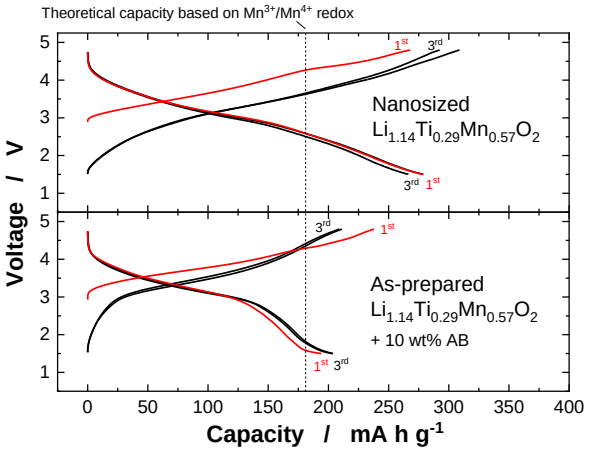


Fig. 2. Charge/discharge curves of $Li_{1.14}Ti_{0.29}Mn_{0.57}O_2$ with different particle sizes at a rate of 10 mA g^{-1} at room temperature.

参考文献

(1) Y. Kobayashi *et al.*, and N. Yabuuchi, *Materials Today*, **37**, 43-55 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J18

準安定リチウム過剰型マンガン系酸フッ化物正極材料の研究

○菅野飛鳥 [1]，藪内直明 [1]，池内一成 [2]，夏井竜一 [2]，日比野光宏 [2]，名倉健祐 [2]
（横浜国立大学 [1]，パナソニック株式会社 [2]）

Study of metastable lithium-excess manganese oxyfluoride as positive electrode materials

Asuka Kanno,[1] Naoaki Yabuuchi,[1] Issei Ikeuchi,[2] Ryuichi Natsui,[2] Mitsuhiro Hibino,[2] and Kensuke Nakura [2]
(Yokohama National Univ.,[1] Panasonic Corp. Ltd.[2])

1．目的

リチウムイオン二次電池用の正極材料は、電気自動車の普及に伴いさらなる高エネルギー密度化が求められている。近年、リチウム過剰型マンガン系酸化物において、酸化物イオンによる電荷補償を利用した高容量材料が活発に研究されているが、その可逆性の低さが実用化への課題となっている。(1) 本研究では、リチウム過剰マンガン系材料の電極反応の可逆性向上を目指し、マンガンの酸化数を低減することができるフッ化物イオンで置換したリチウム過剰マンガン系酸フッ化物正極材料の探索を行う。

2．実験

リチウム過剰型マンガン系酸フッ化物材料は、マンガン酸リチウムとフッ化リチウムを混合後、遊星型ボールミルを用いたメカニカルミリングにより合成を行った。得られた試料は電子伝導性の向上を行うために 10 wt%のアセチレンブラックを複合化処理した試料を調製し、二極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験により電気化学特性の評価を行った。試料の結晶構造はX線回折測定を用いて解析し、粒子形態は走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

3．結果および考察

Figure 1 の LiMnOF, Li_2MnO_2F, Li_2MnOF_2 からなる三角相図に示した組成の異なる酸フッ化物について、合成が可能であるか検討した。Fig. 2 に実際に合成を試みた試料のX線回折図形を示す。Mn^{3+}のみ、及び、Mn^{2+}:Mn^{3+} = 1:1 の組成となる Li_2MnO_2F と Li_2Mn-$O_{3/2}F_{3/2}$ において単相試料が得られ、カチオンとアニオンが共に不規則配列した低結晶性の岩塩型構造に帰属されることが分かった。一方、Mn^{2+}のみを用いた Li_2MnOF_2 では単相が得られなかった。Fig. 3 に炭素複合化処理を行ったそれぞれの試料の定電流充放電試験の結果を示す。単相試料が得られなかった Li_2MnOF_2 は電気化学的に不活性であったが、単相が得られた Li_2MnO_2F と $Li_2MnO_{3/2}F_{3/2}$ では 250 mA h g^{-1} 程度の可逆容量が得られ、Mn^{2+}の割合が増えるとサイクル特性が向上する傾向が確認された。

これらの結果を元に、リチウム過剰型マンガン系酸化物の電池材料としての可能性を議論する。

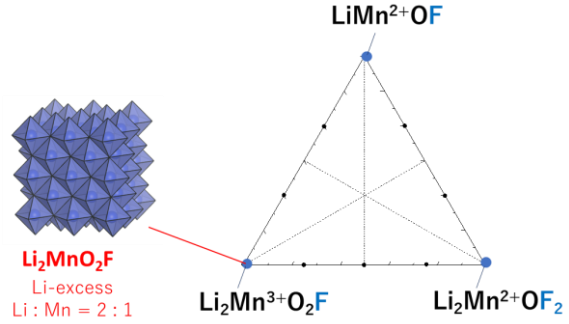


Figure 1. A phase diagram of Li-excess and non-excess metal oxyfluorides with different compositions.

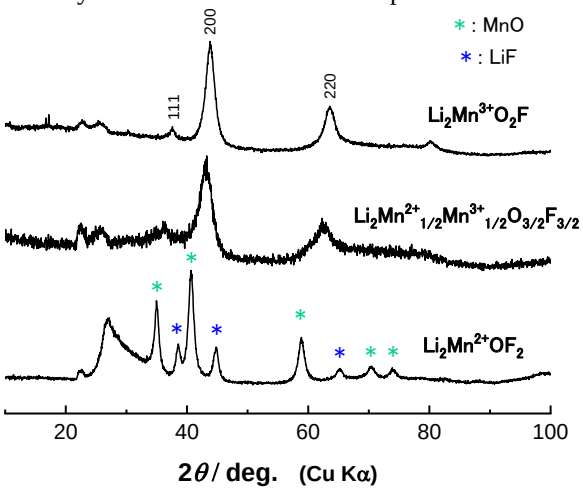


Figure 2. XRD patterns of Li-excess manganese oxyfluorides prepared by mechanical milling

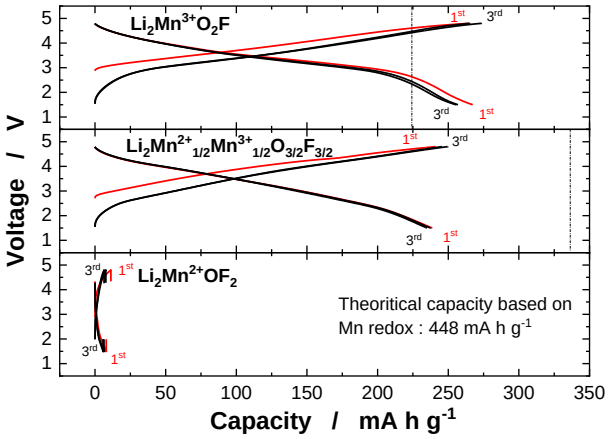


Figure 3. Charge/discharge curves of Li-excess manganese oxyfluorides at a rate of 10 mA g^{-1}

参考文献

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

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション7（一般講演/学生講演）

座長:木村 勇太(東北大学)

2021年3月22日(月) 15:15 ～ 16:00 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1J19(学生講演)] Li_5FeO_4の構造・形態制御による高容量化と反応機構の解明

○中村 祐輝[1]、小林 弘明[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

15:15 ～ 15:30

[1J20(一般講演)] 5V級正極材料 $LiCoPO_4$の表面 Fe^{3+}リッチ相形成および異種元素固溶による電気化学特性向上

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

15:30 ～ 15:45

[1J21(学生講演)] Free-standing $LiCoPO_4$/C composite nanofibers as high-voltage cathode material for lithium-ion batteries

○Belgibayeva Ayaulym[1]、谷口 泉[1] （1. 東京工業大学）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1J19

Li_5FeO_4 の構造・形態制御による高容量化と反応機構の解明

○中村祐輝，小林弘明，本間格（東北大）

Structural and morphological control of Li_5FeO_4 for high capacity LIB and elucidation of reaction mechanism
Yuki Nakamura, Hiroaki Kobayashi, and Itaru Honma (Tohoku Univ.)

１．目的

Li_5FeO_4 や Li_6CoO_4 に代表される逆蛍石型リチウム複酸化物は脱挿入可能なリチウム量が多く，高容量な正極材料として期待されているが，充放電過程で直方晶や正方晶から立方晶への構造変化を伴うため，容量や可逆性に乏しいという課題がある．本研究室では Li_6CoO_4 にカチオンディスオーダー化を施し，立方晶化することで可逆性向上を見出している[1]．本研究では高価・有毒なコバルトに代わり，鉄を用いた Li_5FeO_4 にカチオンディスオーダー化を施し高容量化を実現した．更に種々の分光分析により，反応機構の解明を行った．

２．実験

焼成法により合成した Li_5FeO_4 に対し，遊星ボールミルを用いたメカニカルミリングを行い，カチオンディスオーダー化を行った．合成試料を導電助剤と結着剤と混合して正極を作製し，Li 負極，VC を添加した 1 M $LiPF_6$/EC-DMC 電解液からなるコインセルを用い正極特性を評価した．正極活物質と導電助剤の混合は，メノウ乳鉢による混錬とボールミルによる混合（カーボン複合化）の二種類を検討した．また XRD，SEM，Fe 及び O *K*-edge XAS による反応解析を行った．

３．結果および考察

メカニカルミリング後の試料の XRD パターンより，直方晶逆蛍石型構造由来のピークが消失し，立方晶逆蛍石型構造に帰属できるピークが観察され，カチオンディスオーダーによる立方晶化が示唆された．Fig.1 にカーボン複合化及びディスオーダー化前後の初回充放電曲線を示す．未処理の Li_5FeO_4**(P)**が充放電容量を示さなかったのに対し，カーボン複合化により低電圧域(2.5 V)での放電，ディスオーダー化により高電圧域(3.0 V)の放電が確認された．また，その両方を行ったところ低電圧・高電圧両域で放電が進行，可逆容量は 320 mAh g^{-1} に増加した．ディスオーダー化による反応可逆性の向上，カーボン複合化による導電性の向上により容量が向上したとみられる．以後，高可逆容量を示した本正極の反応メカニズムを調べた．

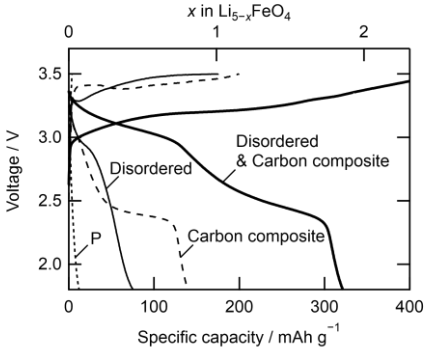


Fig.1 Voltage curves during the first charge/discharge.

Fe 及び O *K*-edge XANES スペクトルより，充電過程では Fe^{3+} と O^{2-} の酸化が同時に進み，放電過程では高電圧域で O_2^{2-} の還元，低電圧域で Fe^{4+} の還元を確認した．ディスオーダー前は Fe のレドックスしか利用できなかったのに対し，ディスオーダー化により Fe^{3+} と O^{2-} の両方のレドックス利用が可能になったため，可逆容量が向上した．また，充放電過程における XRD パターンより，400 mAh g^{-1} の充電後には逆蛍石型構造から岩塩型構造に変化していることが確認された．リートベルト解析により，この岩塩型構造は Li_2FeO_3 に帰属された．すなわち，充放電における，逆蛍石型 Li_5FeO_4 の岩塩型 Li_2FeO_3 への変化が示唆され，副生したアモルファス Li_2O がアニオンレドックス挙動を示したと考えられる．

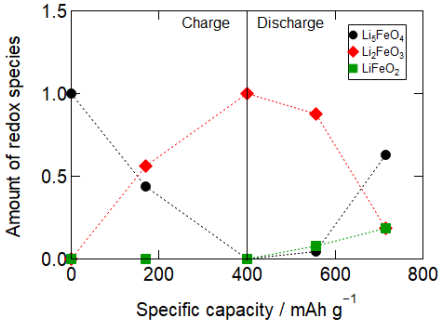


Fig.2 Ratio of Fe species during charge/discharge.

以上の結果を踏まえ，Fe *K*-edge XANES スペクトルの線形結合フィッティングを行った結果，充放電過程の Fe の状態は Li_5FeO_4，Li_2FeO_3 と $LiFeO_2$ の足し合わせで表現できた(Fig.2)．放電後には Li_5FeO_4 は六割程度であり，還元時に $LiFeO_2$ が副生することが示唆された．発表当日は，充放電サイクル性や充放電反応の収支式より得られたアニオン種の割合についても議論を行う．

(1) H.Kobayashi et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, **12**, 43605.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J20

5V 級正極材料 $LiCoPO_4$ の表面 Fe^{3+}リッチ相形成および異種元素固溶による電気化学特性向上

○沖田 尚久[1]，池田 成孝[1]，小泉 京也[1]，岩間悦郎[1]，直井和子[2]，直井勝彦[1,3]
（東京農工大院工[1]，(有)ケー・アンド・ダブル[2]，次世代キャパシタ研究センター[3]）

Formation of Fe^{3+}-Rich Layer on Ti^{4+}-Doped $LiCoPO_4$ Surface for 5-Volts Class Lithium Ion Batteries

Naohisa Okita,[1] Etsuro Iwama,[1] Wako Naoi,[2] and Katsuhiko Naoi[1,2,3]
(Tokyo Univ. of Agri. & Tech.,[1] K &W Inc.,[2] Advanced Capacitor Research Center [3])

１．目的

リン酸コバルトリチウム ($LiCoPO_4$:LCP) は反応電位が 4.8 V *vs.* Li/Li^+と高く，熱安定性にも優れるため，安全かつ高電圧化した蓄電デバイスの実現が期待できる．一方，その高い反応電位により，電解液の酸化分解が生じ，LCP も充放電に伴い不可逆的な結晶構造変化を引き起こすため，サイクル特性が低いという課題があった[1]．当研究室では，ナノ粒子化した LCP に対し，Fe^{3+}を固溶させ，結晶表面に Fe^{3+}リッチ層・結晶内部に空孔を形成させることで，既往の報告を大幅に超えるサイクル特性を達成している(5,000 サイクル後の容量維持率 85%)[2]．しかし，良好なサイクル特性を担保するためには 20%の Fe^{3+}固溶が必要であり，理論的に発現できる容量が 80%に減少してしまう．そこで本研究では，より少ない異種金属量で Fe^{3+}リッチ層・空孔を有する構造を設計することで, サイクル特性を維持したまま発現容量の向上を目指した. 結晶表面の Fe^{3+}リッチ層は、LCP 結晶表面に同じ結晶構造を有する $FePO_4$（FP）をコーティングすることで設計を試みた．結晶内部の空孔は，Fe^{3+}より多価の異種元素である Ti^{4+}を固溶させることで設計を試みた．また，FP コーティング・異種元素ドープが LCP にもたらす結晶学的影響と電気化学的影響について明らかにした．

２．実験

多層カーボンナノチューブ(MWCNT), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Fe(CH_3COO)_2$, CH_3COOLi, クエン酸, $Ti_2(SO_4)_3$ をリン酸水溶液に混合させ，超遠心ナノハイブリッド技術を行い，乾燥・焼成過程を経て，LCP および $LiCo_{0.9}Ti_{0.05}PO_4$ (LCTP)/MWCNT 複合体を得た．さらに，得られた複合体に対して FP をコーティングすることで，FP-coated LCP および FP-coated LCTP/MWCNT 複合体を得た．電気化学評価は対極に Li 金属，電解液に 1M $LiPF_6$ / EC:PC:DMC (1:1:3, vol.%) を用いて行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に各 LCP 複合体の充放電サイクル試験結果を示す．FP-coated LCP では，発現容量およびサイクル特性の向上が確認された．LCTP では，発現容量は向上しているが，サイクル特性の向上は確認されなかった．また，FP-coated LCTP においてサイクル特性は高いままに，更なる発現容量の向上(100 サイクル時の発現容量:115 mAh g^{-1}，容量維持率:99%)が確認された．

FP コーティングを行った複合体の XPS 測定・TEM 観察より，結晶表面に Fe^{3+}が濃化したアモルファス状のコーティング層が確認された．充放電後の XRD，XPS 測定，TEM 観察から，電解液分解や不可逆的構造変化が抑制されていることを確認し，これがサイクル特性向上に寄与したと考えられた．また，FP-coated LCP の XRD・中性子回折測定では，Fe^{3+}が Co サイトに固溶しており，且つ Co サイトに空孔のある構造であることが確認された．また，LCTP においても，同様に Co サイトへの Ti^{4+}固溶および空孔形成が確認された．この結晶内の空孔によって Li^+が脱挿入しやすい構造になっていると考えられた．実際に，上記の 2 つのアプローチを組み合わせた FP-coated LCTP では，Co 利用率が 82%と最も向上しており、充放電後もその Co 利用率が維持されていることを *in-situ* XAFS 測定から確認した．したがって，FP コーティングによる Fe^{3+}リッチ層と Ti^{4+}ドープによる空孔の形成によって、高いサイクル特性を維持しつつ，発現容量を向上させることができたと考えられた．

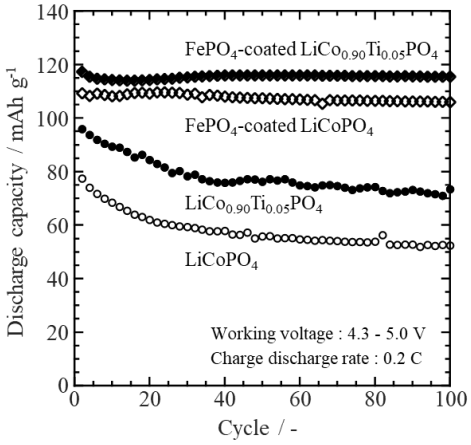


Fig. 1 Cycle performance for LCP/MWCNT composites.

(1) J. L. Allen *et al*., *J. Power Sources* **196**, 8656 (2011).
(2) N. Okita *et al.*, *Chem. Mater.* **30**, 6675 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J21

Free-standing $LiCoPO_4$/C composite nanofibers as high-voltage cathode material for lithium-ion batteries

○Ayaulym Belgibayeva, Izumi Taniguchi（TokyoTech）

Free-standing $LiCoPO_4$/C composite nanofibers as high-voltage cathode material for lithium-ion batteries

Ayaulym Belgibayeva and Izumi Taniguchi (TokyoTech)

1. Introduction

Olivine $LiCoPO_4$ (LCP) is a promising high-power cathode material for lithium-ion batteries due to its moderate capacity of 167 mAh g^{-1} and high working potential of 4.8 V vs. Li/Li^+. However, its practical application is hindered by poor cycle life and rate-capability caused by its low electronic and Li^+ ionic conductivities[1]. Nanostructuring and conductive carbon coating have been proven as practical approaches to improve the electrochemical properties of LCP[2]. The synthesis of carbon composite nanofibers also shown its effectiveness in enhancing the conductivities of LCP due to the unique physical and chemical properties of nanofibrous materials. However, there are only a few reports on the synthesis of LCP/C nanofibers[3].

In this work, we have prepared free-standing LCP/C composite nanofibers by combining spray-pyrolysis, wet ball milling, and electrospinning followed by heat treatment and studied its physical and electrochemical properties.

2. Experimental details

LCP microspheres were prepared by spray-pyrolysis as described elsewhere[2] and ball-milled at 400 rpm using ethanol as a media to prepare a dispersion of LCP nanoparticles. Polyvinylpyrrolidone (PVP) was added as an electrospinning template and carbon source. The viscous dispersions were placed into a glass syringe and electrospun at a high voltage of 15 kV. A feed rate of the precursor solutions is fixed at 1 mL h^{-1}. The electrospun fibers were collected on an Al foil placed 10 cm away from the tip of the stainless-steel nozzle connected to the glass syringe. The as-spun uniform fibers were dried at 150ºC for 12 h and preoxidized at different temperatures in the air oven. Further heat treatment was conducted at 700ºC for 4 h in a N_2 atmosphere. The physical and electrochemical properties of prepared samples were characterized using several analytical techniques.

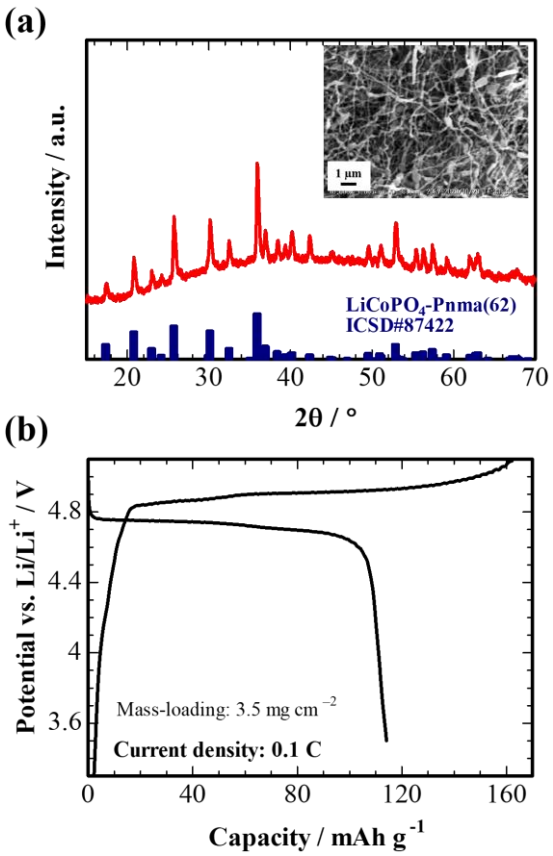


Fig. 1 XRD patterns and potential profiles of LCP/C at 0.1 C. Inset: SEM image.

3. Results and discussion

Fig. 1a shows the XRD pattern after annealing of the LCP/C, preoxidized at 425°C. The prominent peaks of the XRD pattern correspond to the orthorhombic olivine structure with a Pnma space group, without any impurity peak. In the corresponding SEM image in the inset of Fig.1, the sample shows uniform fibrous morphology with a fiber diameter of about 100-200 nm. The content of carbon, determined by TGA analysis, is equal to 7 wt.%.

Fig. 1b shows the initial charge-discharge curves of the LCP/C as a free-standing cathode in a lithium-ion cell. The cell has initial charge and discharge capacities of 162 and 114 mAh g^{-1} at 0.1 C between 3.5 and 5.1 V.

(1) M.Zhang, N. Garcia-Araez, and A. L. Hector, *J. Mater. Chem. A* **6**, 14483 (2018).
(2) T. N. L. Doan and I. Taniguchi, *J. Power Sources* **196**, 5679 (2011).
(3) L. Dimesso, C. Spanheimer, W. Jaegermann, Y. Zhang and A.L. Yarin, *Electrochim. Acta* **95**, 38 (2013).
(4) Y. Li and I. Taniguchi, *Adv. Powder Technol.* **30**, 1434 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション8（一般講演）

座長:井手本 康(東京理科大学)

2021年3月22日(月) 16:00 ～ 16:45 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[1J22(一般講演)] μキャビティ集電体を用いたリチウムイオン電池用正極活物質の電気化学特性評価

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

16:00 ～ 16:15

[1J23(一般講演)] キノン系有機正極を利用した軽量かつ高エネルギー密度な二次電池の開発

○八尾 勝[1]、加藤 南[1]、安藤 尚功[1]、谷本 一美[1]、竹市 信彦[1]、齊藤 貴也[2]、宮川 絢太郎[2]、西山 浩司[2]、高柳 良基[2] （1. 産業技術総合研究所、2. ソフトバンク株式会社）

16:15 ～ 16:30

[1J24(一般講演)] ヒドロキノンスルホン酸を正極活物質とした水溶液系リチウム二次電池の開発

○田港 聡[1]、髙木 宏規[1]、柿本 晃一[1]、森 大輔[1]、武田 保雄[1]、山本 治[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

16:30 ～ 16:45

©公益社団法人 電気化学会

1J22

μキャビティ集電体を用いたリチウムイオン電池用正極活物質の電気化学特性評価

○棟方裕一，長堀大和，金村聖志（東京都立大）

Electrochemical Evaluation of Lithium-ion Battery Cathode Materials by Using μ-Cavity Current Collector
Hirokazu Munakata, Yamato Nagahori, and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

より高いエネルギー密度と安全性を兼ね備えたリチウムイオン電池を実現するためには，電極活物質の電気化学特性を正確に理解し，精密かつ適切な電極設計を行うことが求められる．しかし、コンポジット電極を作製して電極活物質の特性を評価する従来の方法では，電極活物質が本来有する特性を正確に判断することが難しい．これはコンポジット電極の電気化学応答にリチウムイオンの拡散を支配する電極の厚みや多孔度といった影響が強く反映されるためである．一般に，電極のサイズが小さくなると，電極へのイオン輸送は線状拡散から球状拡散へと変化してより円滑に進行する[1]．我々はこの観点に基づき，コンポジット電極の構造の影響を排除して電極活物質の電気化学特性をより正確に評価する方法として，直径 25 μm・深さ 20 μm の μ キャビティ型集電体の応用を検討した．

２．実験

ガラス管に封じた直径 25 μm の金線を 6 mol dm^{-3} の塩酸水溶液中で電気化学的にエッチングし，μ キャビティ集電体を得た．コバルト酸リチウム，アセチレンブラック，ポリフッ化ビニリデンを 92:4:4 の重量比で含む電極スラリーを調製し，μ キャビティ内へ充填して評価用の電極を作製した．本電極の応答を対極に Li 金属を用いた 2 極式セルで評価した．また，同じ電極スラリーを用いて塗工電極を作製し，コインセルを形成してその電気化学応答を比較した．

３．結果および考察

走査型電子顕微鏡を用いた観察から μ キャビティ集電体の形成およびその内部への電極活物質の充填を確認した(Fig. 1)．1 時間で放電が完了する電流密度(1C)で放電を行ったときの放電容量を 100%とし，各電流密度で放電を行った際に得られた放電容量の維持率(レート特性)を Fig. 2 に示す. 従来の塗工電極ではレート特性が厚みに大きく依存し，10 μm 厚の薄い電極であっても電流密度が 50C になるとほとんど放電しない結果となった．一方，μ キャビティに充填されたコンポジット電極は 50C の電流密度においても 80%を超える容量維持率を示した．μ キャビティ集電体の適用により良好なリチウムイオンの拡散が実現された結果といえる．μ キャビティ電極のレート特性からターフェルプロットを作成して求めた見かけのリチウムイオン拡散係数は 1.4 x 10^{-9} cm^2 s^{-1} @depth of discharge = 30% であり，我々がこれまで取り組んできた単粒子測定の結果(1.7 x 10^{-9} cm^2 s^{-1}@depth of discharge = 30%)と良く一致した．このことも μ キャビティ集電体を用いた手法が電極活物質の電気化学特性の正確な評価に有効なことを示唆している．

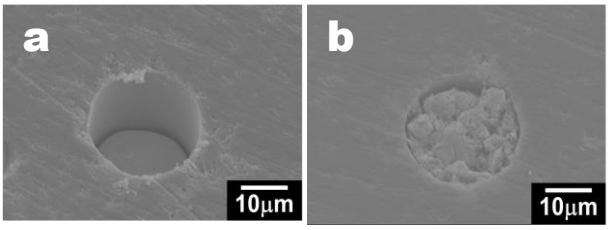


Fig. 1 SEM images of μ-cavity (a) before and (b) after the $LiCoO_2$ composite impregnation.

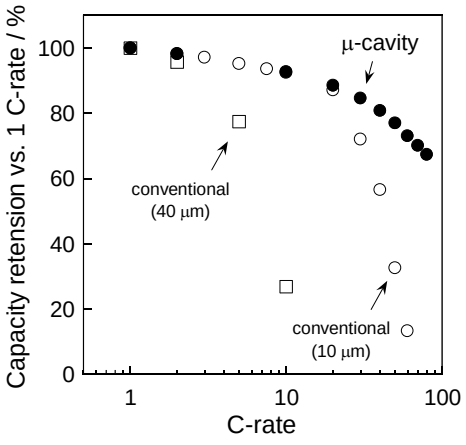


Fig. 2 Comparison of capacity retentions of the $LiCoO_2$ composites in the μ-cavity and on a conventional Al current collector.

(1) A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Ed., John Wiley & Sons (2000).

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 JP18H02075 の助成を受けたものです.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J23

キノン系有機正極を利用した軽量かつ高エネルギー密度な二次電池の開発

○八尾 勝[1]，加藤 南[1]，安藤 尚功[1]，谷本 一美[1]，竹市 信彦[1]，齊藤 貴也[2]，宮川 絢太郎[2]，
西山 浩司[2]，高柳 良基[2]（産総研[1]，ソフトバンク[2]）

High Energy Density and Light Wight Rechargeable Batteries using
Quinone-based Organic Positive-electrode Materials

Masaru Yao,[1] Minami Kato,[1] Hisanori Ando,[1] Kazumi Tanimoto,[1] Nobuhiko Takeichi,[1] Takaya Saito,[2]
Shuntaro Miyakawa,[2] Koji Nishiyama,[2] and Yoshiki Takayanagi[2] (AIST,[1] Soft Bank Corp.[2])

１．目的

リチウム二次電池の高容量化/高エネルギー密度化に向け、我々は多電子移動反応の利用により質量当たりの容量が向上する有機材料に取り組んでいる。一般的に有機材料は、比重が小さく体積エネルギー密度は高まりにくい一方で、質量エネルギー密度は高くなるため、電池の体積よりも質量が重要となる航空機器用途に有効であると言える。さらに、重金属を使用しない有機材料の利用により、リチウム二次電池に使われるレアメタル量が低減できるため、資源問題の観点からも意義がある。我々は近年キノン系材料に取り組み、400 mAh/g を超える材料を見出し報告しており(1,2)、さらなる高容量化に向け、窒素核の酸化還元反応の利用に着手した。一例として、複素環の一種のフェナジン（$C_{12}H_8N_2$）類に注目した。同誘導体の環の周辺にキノン類と同様カルボニル基を複数導入した構造が高容量化に対して特に有効であると考えた。今回、4 つのカルボニル基を分子内に導入したフェナジン-1,4,6,9-テトラオン（$C_{12}H_4N_2O_4$）の電池特性を報告する。

２．実験

ジメトキシアニリンとジメトキシニトロベンゼンの環化反応(3)でフェナジン骨格に誘導し、その後、酸化反応を経て、目的のフェナジンテトラオンを薄褐色の固体として得た(Fig. 1a)。得られた固体を、導電助剤および結着剤と 4:5:1 で混合した電極を作製し、カーボネート系電解液および金属 Li 負極を用いたコイン電池を組み、その充放電特性から、合成したフェナジン類の活物質としての機能を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1b に合成したフェナジンテトラオンを活物質として用いた電極の初回放電曲線を示す。多段の電圧プロファイルが得られ、3.0 V および 2.6 V 付近の応答がカルボニル基の還元に対応し、それ以下の電圧部分がイミンの還元に対応していると考えられる。1 分子あたり 6 電子の移動を考慮にいれた理論容量は 670 mAh/g であり、実際得られた容量の 568 mAh/g は 85%の利用率に相当する。また、平均電圧と放電容量の積で得られる質量エネルギー密度は 1.4 Wh/g であり、$LiCoO_2$（0.5-0.6 Wh/g）の倍以上の値となった。電極構造の工夫で利用率が改善されれば、エネルギー密度は最大で 1.6 Wh/g まで高まりうる。分子内の酸化還元活性な官能基の数を増加させることで更なる高容量化/高エネルギー密度化が可能であると考えている。

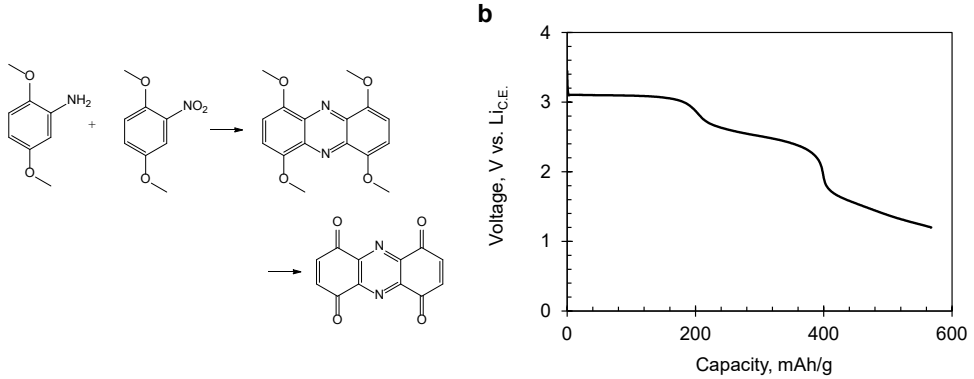


Fig. 1: (**a**) Synthetic route for phenazine-1,4,6,9-tetraone and (b) the initial discharge curve of its electrode in a coin cell using a lithium-based electrolyte solution.

(1) M. Yao, et al., *Commun Mater* **1**, 70 (2020).
(2) https://unit.aist.go.jp/riecen/topics/rstp_12.html (産総研 電池技術研究部門)
(3) D. Conboy, et al., *J. Org. Chem.* **84**, 9811 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J24

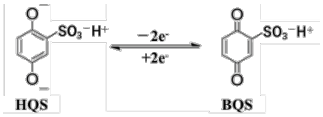
ヒドロキノンスルホン酸を正極活物質とした水溶液系リチウム二次電池の開発

○田港　聡，髙木宏規，柿本晃一，森　大輔，武田保雄，山本　治，今西誠之（三重大）

Aqueous lithium batteries with aqueous hydroquinone sulfonic acid/benzoquinone sulfonic acid redox couple cathode
Sou Taminato, Hironori Takagi, Kouichi Kakimoto, Daisuke Mori, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto, and Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

1．目的

近年環境問題の観点から電気自動車(EV)への関心が高まっている。EV は、電池のエネルギー変換効率が内燃機関(IC)に比べて高いことから、CO_2 排出量と化石燃料の消費量を削減できると考えられている [1]。しかし、現在実用化されているリチウムイオン電池を搭載した EV は、IC エンジン搭載車に比べてエネルギー密度が低いため、航続距離が大幅に不足している。そこで、新たな高エネルギー密度電池を提案する。これまで、我々はレドックス対正極としての水溶性 1,4hydrobenzokinone-2sulfonic potassium (HQSK)/ 1,4benzokinone-2sulfonic potassium (BQSK) とリチウム金属負極から構成されるリチウム電池を提案した [2]。しかし、この電池は放電過電圧に課題があった。そのため本報告では、HQSK/BQSK をイオン交換して得られる 1,4hydrobenzokinone-2sulfonic acid (HQS)/ 1,4benzokinone-2sulfonic acid (BQS)のレドックス対正極を用いた新たな電池を提案する。そのレドックス反応は下記のように示される。



Li/HQS 電池の開回路電圧は 3.7 V であり、理論エネルギー密度は 946 Wh kg^{-1} と計算される。この値は現行のリチウムイオン二次電池(~400 Wh / kg)のおよそ二倍程度である。

2．実験

参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt 電極、作用極に市販の白金担持カーボン(C-Pt)電極を用いた三極ビーカー型のハーフセルにおいて、各種水溶液中で HQS/BQS のレドックス反応の可能性について検討した。水溶液電解液には、硫酸水溶液、酢酸水溶液、BMImCl-HCl の三種類を検討した。Fig. 1 にセルの模式図を示す。

得られた結果を基にフルセルにおいて電池性能評価を行った。負極にリチウム金属、負極側の電解液に $Li(FSO_2)_2N$(LiFSI)-2 tetragraim (G4)-50vol.% dioxolane (DOL)の有機系電解液を用い [3]、水溶液系電解液と有機系電解液の間は、水に安定な $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{0.2}Ti_{1.4}(PO_4)_3$ (LAGTP)で分離した電池を試作しその特性を検討した。

3．結果および考察

Fig. 2 に C-Pt 電極、酢酸を用いたフルセルにおける HQS/BQS と HQSK/BQSK のレドックス反応の定電流充放電の結果を示した。HQS/BQS は HQSK/BQSK よりも低い過電圧を示した。また、HQS/BQS 電池は 0.5 mA cm^{-2}、25 °C において低い過電圧でサイクル可能であることを示した。

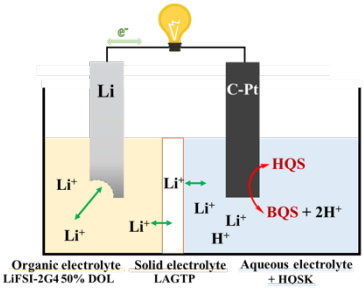


Fig. 1 Schematic of Li / (LiFSI-2G4)-50vol% DOL / LAGTP / HQS-BQS in aqueous electrolyte / C-Pt.

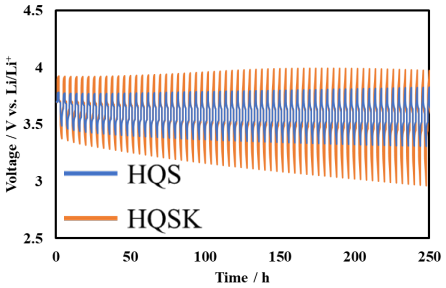


Fig. 2 Cycling performance of the Li/(LiFSI-2G)-50 vol% DOL /LAGTP-epoxy-TiO_2 / 0.8 M HQS or HQSK-5.5 M HAc-2 M LiCl aqueous solution/Pt-C cell at 0.5 mA cm^{-2} for 1 h and 25 °C.

4．参考文献

(1) B. Yang, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **161** A1371 (2014).
(2) H. Takagi and N. Imanishi, *et al.*, PRiME2020, A02-0454 (2020).
(3) Y. Morita, S. Watanabe, D.Mori, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *ACS Omega*, **3**, 5558 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション9（一般講演/学生講演）

座長:盛満 正嗣(同志社大学)

2021年3月23日(火) 09:00 ～ 09:45 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[2J01(一般講演)] レドックスメディエーターを含有した電解液系におけるリチウム空気電池の正極反応解析

○小野 愛生[1]、松田 翔一[1,2]（1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構　エネルギー環境材料研究拠点、2. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構　NIMS-SoftBank先端技術開発センター）

09:00 ～ 09:15

[2J02(学生講演)] Li-空気電池における空気極へのメディエータ塗工の効果とメカニズム解析

○茂呂 樹[1]、林 義哉[2]、本田 怜央[1]、大塚 裕美[3]、伊藤 仁彦[3]、久保 佳実[3]、堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1]（1. 成蹊大学、2. 東京農工大学、3. 物質・材料機構）

09:15 ～ 09:30

[2J03(学生講演)] Br-/Br3-メディエーターを含む非水系リチウム空気電池における放電生成物の分解特性

○田中 瑞季[1]、西岡 季穂[2]、森本 航太[2]、中西 周次[2,3]（1. 大阪大学・基礎工学部、2. 大阪大学・大学院基礎工学研究科、3. 大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター）

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

2J01

レドックスメディエーターを含有した電解液系におけるリチウム空気電池の正極反応解析

○小野愛生[1]，松田翔一[1,2]
（NIMS エネルギー・環境材料研究拠点[1]，NIMS-SoftBank 先端技術開発センター[2]）

Cathode reaction analysis on the electrolytes including Redox Mediators for Li-air battery
Manai Ono,[1] and Shoichi Matsuda[1,2] (Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, NIMS,[1] NIMS-SoftBank Advanced Technologies Development Center, NIMS[2])

1．目的

リチウム空気電池の正極 (空気極) における充電反応は，電池材料にとって過酷な高電位環境，かつ気体／液体／固体の三相界面を反応場とした複雑な反応形態を有している．そのため，未だ実作動条件を満たす高容量，高効率を達成する安定な材料の供給は研究段階であり，詳細な劣化メカニズムの解明が必須である．現在報告されている様々な取り組みの一つとして，レドックスメディエーター (RM) を用いた充電過電圧の抑制が挙げられる．充電反応における Li_2O_2 の分解反応を，メディエーターの酸化還元反応を介して促進することで，電解液分解抑制や酸素効率向上が可能となる．特に，NO_3^-および Br^-両アニオンを含む電解液が，充放電特性向上に寄与することが報告されてきたが [1]，充電中の分解物に関しては，不明な点が多い．本研究では，各種分析手法を組み合わせることで，正極反応の詳細を明らかにすることを目的として検討を実施した．

2．実験

He ガス導入-排出ラインを備えたセルを使用して，RM を含有/非含有した組成の異なる電解液（RM-mix: 0.5M LiTFSI + 0.5M LiNO3 + 0.2M LiBr in TEGDME, RM-free: 1M LiTFSI in TEGDME）の Li-O_2 セルを作製し，電流密度 0.2 mA/cm^2，面積容量 2.0 mAh/cm^2 の条件で測定を実施した．正極と負極の反応を完全に分離するために，隔壁として Li イオン導電性の固体電解質を用いた（オハラ社製 LICGC™）．質量分析計を有するクロマトグラフィーを使用し，①充電反応時に発生する O_2, CO_2 の in situ 測定，②有機ガスや電解液の ex situ 測定を実施した [2]．

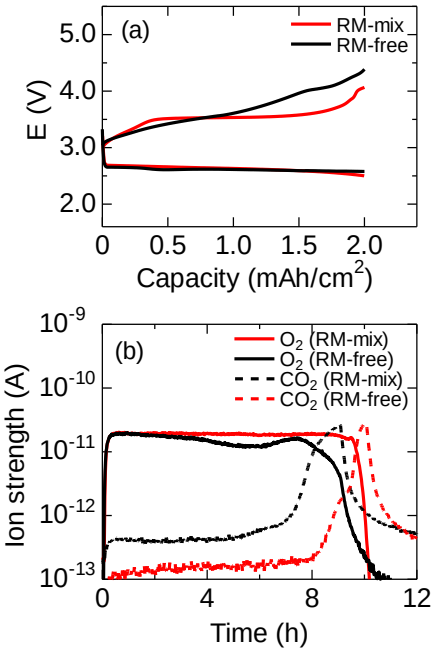


Fig. 1(a) Discharge/Charge curves, (b) On-line MS analysis of Li-O_2 cells

3．結果および考察

上記①から得られた充電曲線とガス分析結果から，全ての電解液について，充電の進行に従った O_2 および CO_2 の発生挙動の相関性を確認した．電解液間で比較すると，二種類の RM を含有した電解液を使用した場合に，充放電特性および酸素回収率が最も向上し，CO_2 を始めとする副生成物の発生量は抑制していた (Fig. 1，red curve)．他方，NO_3^-/Br^-のうち一種類を添加した電解液は，未添加の電解液(Fig. 1，black curve)と比較すると，低い充電過電圧を達成していたにも関わらず，より酸素回収率が低く，充電後半における CO_2 の発生量も RM 未添加のものよりも多かった．Ex situ での充電測定後の分析からは，RM アニオンを含む電解質のイオン量・電解液の溶媒量・ガス化した溶媒の分解物の同定を行い，in situ ガス分析に準じた結果，すなわち，良好な酸素効率を示した．RM-mix の電解液においては，各種の分解に由来する化学種の減少量や発生する分解物の量は少ない傾向が得られたのに対して，NO_3^-/Br^-のうち一種類または RM 未添加の電解液においては，イオンおよび溶媒の分解に起因する副生物の生成が顕著に観察された．これらの結果から，RM の反応物・分解物が，系内で副反応を引き起こす重大な劣化種として作用することを示唆する一方で，複数種類の RM を組み合わせることにより，相乗的に目的反応を制御する可能性を示した．

(1) Xing Xin, Kimihiko Ito, and Yoshimi Kubo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **9**, 25976−25984 (2017).
(2) Makoto Ue, Hitoshi Asahina, Shoichi Matsuda and Kohei Uosaki, *RSC Adv*. **10**, 42971–42982 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J02

Li-空気電池における空気極へのメディエータ塗工の効果とメカニズム解析

○茂呂 樹[1]，林 義哉[2]，本田 怜央[1]，大塚 裕美[3]，伊藤 仁彦[3]，久保 佳実[3]，堀場 達雄[1]，齋藤 守弘[1]
（成蹊大[1]，東京農工大[2]，物材研[3]）

Mechanism Analysis of the Effects of Redox Mediator Coating on Air Electrode for Li-air Batteries

Itsuki Moro,[1] Yoshiya Hayashi,[2] Reo Honda,[1] Hiromi Otsuka,[1] Kimihiko Ito, Yoshimi Kubo, Tatsuo Horiba,[1] and Morihiro Saito[1]
(Seikei Univ.,[1] Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[2] NIMS[3])

１．目的

Li 空気電池（LAB）は、現行の Li イオン電池の 10 倍以上の理論容量（3505 Wh kg^{-1}）を有し、電気自動車の航続距離の延伸に向けて世界的に注目されている。しかし、放電生成物 Li_2O_2 が充電時に分解し難く過電圧が大きく、放充電を繰り返すと徐々に空気極の目詰まりを引き起こすことや、電解液分解や空気極腐食が生じることがそのサイクル寿命を低下している。最近では、レドックスメディエータ（RM）を電解液に添加することで、充電過電圧の低減が試みられているが、この手法では空気極で酸化されて生成した RM^+が Li_2O_2 を分解せずに直接 Li 負極に拡散し、反応することで自己放電することが懸念されている。当研究室では、RM を空気極に塗工・固定化することで、シャトル効果を抑制しつつ RM 機能を向上することを見出している[1]。本研究では、更に $LiNO_3$/テトラグライム（G4）電解液を用いることで Li 負極表面に Li_2O 保護層を形成し、シャトル効果の更なる抑制と LAB 性能の向上を検討した。また、新規 RM の固定化も検討した。

２．実験

空気極は、RM として LiBr または 10-methylphenothiazine (MPT)をケッチェンブラック(KB)に電解液溶解換算で 50 mM 当量添加し、12 wt% PVdF/NMP バインダー溶液を用いて混錬してスラリーを調製し、これをカーボンペーパーへ塗工することで空気極を得た。その後、得られた空気極と Li 負極を用いた LAB 試験セルを作製し、純 O_2 ガスを 1.0 mL s^{-1} で流入し 50°C で定電流放充電試験を行った。印加電流 200 mA $(g\text{-KB})^{-1}$、容量規制 500 mAh $(g\text{-KB})^{-1}$、セル電圧 2.0–4.5 V とした。更に、試験後の空気極の形態や表面状態の変化を SEM 観察や EDS、XPS 分析にて評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、既報の LiTFSI/G4 電解液[1]と本研究の $LiNO_3$/G4 電解液の場合の LiBr 含有空気極を用いた LAB 試験セルの放充電曲線を示す。LiTFSI/G4 電解液では 10 サイクル目で既に放電反応がほぼ進行しないのに対し、$LiNO_3$/G4 電解液では過電圧が若干増大するものの反応を維持していることがわかる。すなわち、Li_2O 保護層によるシャトル効果の抑制が示唆された。また、充電反応も 5 サイクル目まで 3.5 V 付近のプラトーが確認でき、RM 機能もより長く持続した。更に、$LiNO_3$/G4 電解液を用いて新規 RM として MPT を空気極に含有した LAB 試験セルでは、Fig. 2 に示すように放電および充電時の過電圧が更に低減でき、サイクル寿命も向上することを見出した。これらの結果は、放充電試験後の空気極の SEM 観察や EDS・XPS 分析の結果とも一致し、Li_2O_2 の生成分解反応がよりスムーズに進行していることからも支持された。詳細については、当日報告する。

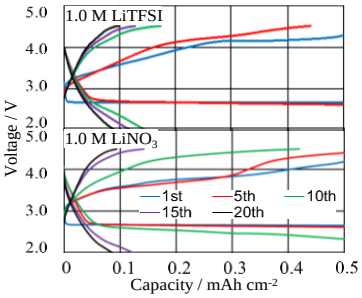


Fig. 1. Discharge/charge curves of the LAB cells using a LiBr-coated air-electrode with different electrolytes.

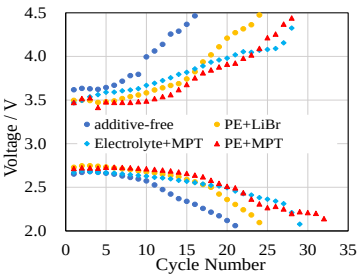


Fig. 2. Variation of the midpoint voltage at 250 mAh $g(KB)^{-1}$ for the LAB cells using different RM-coated air-electrodes.

謝辞 本研究は、JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING　JPMJAL1301)の助成を受けて実施されました。

[1] 林ら，第 61 回電池討論会要旨集, 2H06 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J03

Br^-/Br_3^-メディエーターを含む非水系リチウム空気電池における放電生成物の分解特性

○田中瑞季[1]，西岡季穂[1]，森本航太[1]，中西周次[1,2]
（大阪大学大学院基礎工学研究科[1]，大阪大学太陽エネルギー化学研究センター[2]）

Decomposition characteristics of discharge products of aprotic Li-O_2 batteries with Br^-/Br_3^- redox mediator

Mizuki Tanaka,[1] Kiho Nishioka,[1] Kota Morimoto,[1] Shuji Nakanishi[1,2]
(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.,[1] Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka Univ.[2])

１．目的

非水系リチウム空気電池（Li-O_2 電池）においては、放電生成物である Li_2O_2 の酸化分解活性が低いことに起因して、充電電圧の増大、ひいては溶媒や正極の酸化分解が導かれる。こうした副反応の進行はサイクル特性の向上を妨げる大きな要因となっている。レドックスメディエーター（RM）の利用は充電電圧を下げる一つの有効なアプローチであるが[1]、現状では十分な特性が発揮されるに至っておらず、サイクル特性の向上に向けて Li_2O_2 の分解特性の詳細を理解することが重要となっている[2]。本研究では、RM として Br^-/Br_3^- 対を含むテトラグライム電解液中において、種々の条件で形成した Li_2O_2 の分解挙動について詳細に調べた。

２．実験

負極材料として金属リチウム箔、正極材料として 80 ℃の混酸に 2 時間浸漬することで処理したカーボンペーパー(TGP-H-060,Toray), セパレータとしてガラス繊維ろ紙(GF/A, whatman)を用いた Li-O_2 電池を構成し、各種電気化学測定を実施した。酸素の供給はセルに接続したミニボンベから行った。電解液には溶媒としてテトラグライム、標準塩として 1.0 M に調整した $LiNO_3$ を使用した。RM 分子としては、0.05 M に調整した LiBr を使用した。

３．結果および考察

Li_2O_2 は 2.4 V の一定電圧で放電することで正極上に形成させた。その後、3.7 ~ 4.0 V の範囲の種々の電圧で有意な電流が流れなくなるまで定電圧充電を行った。このときに発生する O_2 ガスの総量を定量したところ、すべてのサンプルで放電容量を同一にしているにも関わらず、充電電圧が低いほど発生する O_2 の総量が小さかった。また、各電圧で充電後の正極を XRD で分析したところ、充電電圧が低いほど、Li_2O_2 に帰属されるピーク強度が大きいことが認められた。さらに、充電電圧が低い場合には正極表面に Li_2O_2 結晶が顕著に残存していた（Figure 1）。また、種々の O_2 ガス圧力下で Li_2O_2 を放電させた場合、O_2 ガス圧力が高いほど充電初期の電圧が高い一方で、充電後期の電圧上昇は抑制される傾向が確認された。充電電圧の O_2 ガス圧依存性の詳細、ならびに電気化学質量分析などの結果を示し、Li_2O_2 の分解特性について考察する。

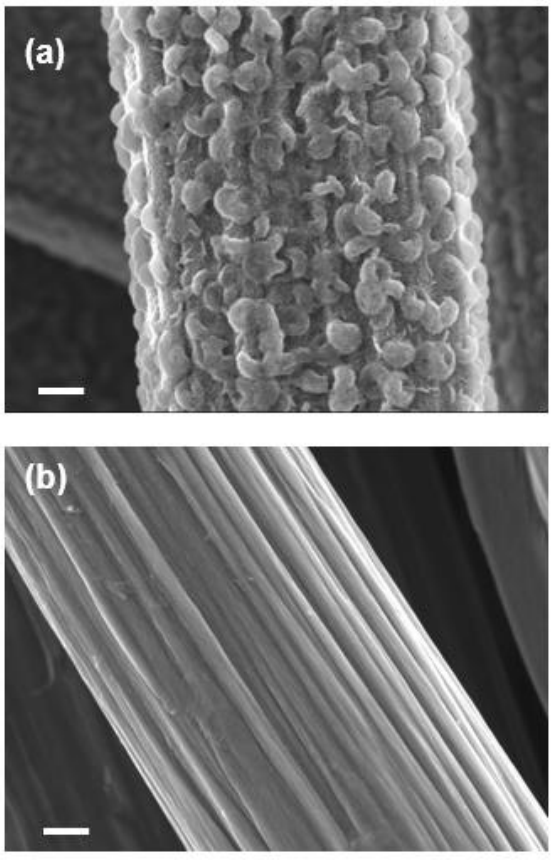


Figure 1. SEM inspections of the cathode. SEM images of cathodes following recharge at (a) 3.7 V and (b) 4.0 V in 1 M $LiNO_3$ + 0.05 M LiBr/tetraglyme. Each scale bar is 1 μm

[1] X. Xin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9, 25976-25984.
[2] K. Morimoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 42803-42810.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション10（一般講演/学生講演）

座長:齋藤 守弘(成蹊大学)

2021年3月23日(火) 09:45 ～ 10:30 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[2J04(一般講演)] 高エネルギー密度なリチウム空気電池における電解液の劣化挙動解析

○松田 翔一[1,2]、朝比奈 均[1,2]（1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構　エネルギー環境材料研究拠点、2. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構　NIMS-SoftBank先端技術開発センター）

09:45 ～　10:00

[2J05(学生講演)] アミド系電解液を利用した非水系リチウム空気電池の充放電特性

○西岡 季穂[1]、中西 周次[1,2]（1. 大阪大学・大学院基礎工学研究科、2. 大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター）

10:00 ～　10:15

[2J06(一般講演)] リチウム空気二次電池用 TEMPO固定化正極への活性酸素種の影響調査

○望月 丈史[1]、門間 聰之[1]（1. 早稲田大学大学院　先進理工学研究科　応用化学専攻）

10:15 ～　10:30

©公益社団法人 電気化学会

2J04

高エネルギー密度なリチウム空気電池における電解液の劣化挙動解析

○松田翔一[1,2]，朝比奈均[1,2]
（NIMS エネルギー・環境材料研究拠点[1]，NIMS-SoftBank 先端技術開発センター[2]）

Electrolyte Decomposition Mechanism in Lithium-Air Batteries with Practically High Energy Density Design

Shoichi Matsuda,[1,2] Hitoshi Asahina[1,2] (Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, NIMS,[1] NIMS-SoftBank Advanced Technologies Development Center, NIMS[2])

１．目的

従来のリチウム空気電池研究においては、電解液を過剰に含むセルで、面積容量が 1 mAh/cm^2 以下の条件で評価が行われており、実際に高エネルギー密度なリチウム空気電池を作製・評価した例は非常に限られている[1]。そのため、高エネルギー密度なリチウム空気電池の劣化要因に関しては、十分に検討が行われていないのが現状である。リチウム空気電池においては、理論的に想定される充放電反応に加えて、電解液やカーボン電極などの分解反応に由来する副生成物の発生を伴うため、電池内部の反応は非常に複雑である。そのため、正極の反応物質である酸素の物質収支を把握し、電池反応の効率や副反応の詳細を理解することは、電池の劣化要因を明らかにするために必要不可欠である。

２．実験

電極サイズ 2cm 角の積層型セル(Fig. 1a)を作成し、電流密度 0.4 mA/cm^2, 面積容量 4 mAh/cm^2 の条件で充放電特性の評価試験を行った。電解液としては 0.5M LiTFSI + 0.5M $LiNO_3$ + 0.2M LiBr in TEGDME を用いた。系内の反応を分析することを目的として、質量分析計を有するクロマトグラフィーにより、充電反応時に発生する O_2, CO_2 の in situ 測定を実施した。

３．結果および考察

リチウム空気電池内部の複雑な反応を系統的に評価することが可能な分析システムを開発し、高エネルギー密度なリチウム空気電池の劣化要因を検討した。充放電反応時に発生する酸素、二酸化炭素、水といった揮発性成分を測定することで、電池内部反応を定量的に把握することが可能となる。このような網羅的分析システムを、高エネルギー密度なリチウム空気電池セルに適用し、充放電反応中の物資収支の評価を行った。その結果、放電時には 4%の酸素が、充電時には 7%の酸素が副反応に消費され、5%の水, 9%二酸化炭素が副反応として生成していることが明らかとなった。本検討で得られた結果、および、これまで報告されてきた高エネルギー密度なリチウム空気電池セルを対象に[1,2]、縦軸にサイクル数、横軸にセル内部の電解液量に対する面積容量の比（E/C 値）をプロットしたところ、２つのパラメータの間に高い相関があり、サイクル寿命は E/C 値に強く依存することが明らかとなった(Fig. 1b)。この物理化学的起源としては、副反応に由来しした電解液の分解反応が主要因であると推測される。また、このように電解液量が少ないセルにおいては、電極内部の電解液の均一性が電池特性に大きな影響を与える。カーボン電極への電解液の偏在は、電池特性の劣化を引き起こすことが明らかになっている[3]。特に、カーボン電極中の電解液充填率が 50%を下回るような条件においては、充電初期に過電圧が急増するという少量電解液系特有の劣化挙動も報告されており、リチウム空気電池用の電解液注液方法の開発の重要性が示唆される。

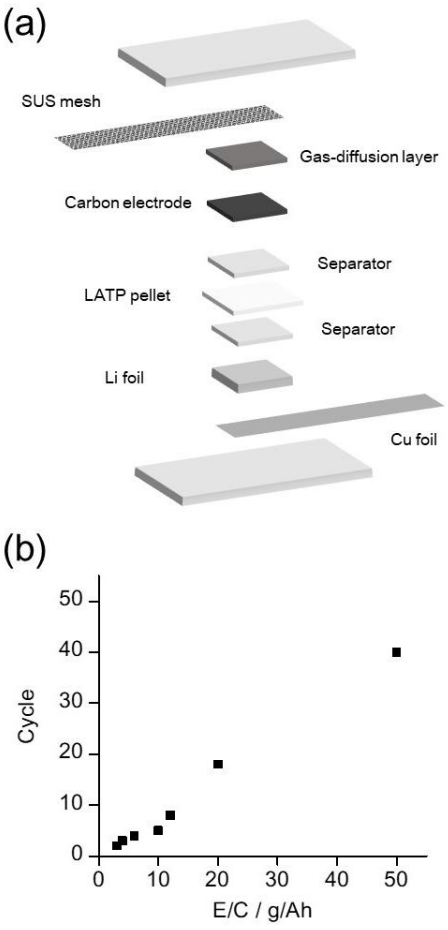


Fig.1a 積層型リチウム空気電池セルの概念図　Fig.1b サイクル数と E/C 値の関係

参考文献：(1) M. Ue et al. RSC Adv,.**10**, 42971 (2020). (2) S. Zhao et al. J. Energy Chem., **45**, 74 (2020). (3) S. Matsuda et al. ACS Appl. Energy Mater. doi/10.1021/acsaem.0c03128

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J05

アミド系電解液を利用した非水系リチウム空気電池の充放電特性

○西岡季穂[1]，中西周次[1,2]
（大阪大学大学院基礎工学研究科[1]，大阪大学太陽エネルギー化学研究センター[2]）

Charge/discharge characteristics of aprotic Li-O_2 batteries using amide-based electrolytes

Kiho Nishioka,[1] Shuji Nakanishi[1,2]
(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.,[1] Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka Univ.[2])

１．目的

非水系リチウム空気電池は大きな理論エネルギー密度を有すが、充電時の過電圧が高いことに起因して溶媒や正極の酸化分解が進行し、十分な充放電効率が得られないという課題を抱えている。電解液は電池の特性に大きく関わる一つの重要な構成要素である。テトラグライムなどのエーテル系の電解液は比較的安定性が高いため、Li-O_2 電池で現在一般的に使用されている。しかし、これらの電解液も動作中にスーパオキシドラジカルや一重項酸素による攻撃によって、Li_2CO_3 をはじめとした副反応生成物の形成の影響を受けることが報告されており、これらを克服する新規電解液の開発が期待されている[1]。今回、我々は種々のアミド系電解液に注目し、その反応特性を評価した。その結果、閉鎖系において特定のアミド系溶媒を使用することにより高い充放電効率が得られることを見出した。

２．実験

負極材料として金属リチウム箔、正極材料としてケッチェンブラック自立膜(φ20 mm)，セパレータとしてポリオレフィンレパレータを用いた Li-O_2 電池を構成し、各種電気化学測定を実施した。酸素の供給はセルに接続したミニボンベから行った。電解液には溶媒として主に N,N-Dimethylacetamide(DMA)を使用し、標準塩として 1.0 M に調整した $LiNO_3$ を使用した。

３．結果および考察

代表的なアミド溶媒として DMA を電解液溶媒に用い、0.4 mA/cm^2 の電流密度でのサイクル試験の結果を図 1a に示す。過去の報告において、$LiNO_3$ を塩として用いたアミド系電解液はある程度のサイクル特性を示すものの、化学的安定性が低いことから Li-O_2 電池の電解液として適切ではないとみなされてきた[2]。しかし、テトラグライムベースの電解液を使用した場合（図 1b）と比べ、同じ測定条件において 1 M $LiNO_3$/DMA 電解液を使用した系の方がより良好なサイクル特性を示した。また、DMA に類似する分子構造を有する種々のアミド溶媒を用い、同条件でのサイクル試験を行うことで $LiNO_3$ 塩の使用下における溶媒の分子構造とサイクル特性の相関について調べた。充放電時の発生ガス分析や放電生成物の形状観察なども含め、一連の体系的な実験結果について報告する。

[1] Z. Zhao, J. Huang, Z. Peng, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 3874–3886.
[2] Y. Chen, S. A. Freunberger, Z. Peng, F. Bardé, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7952–7957.

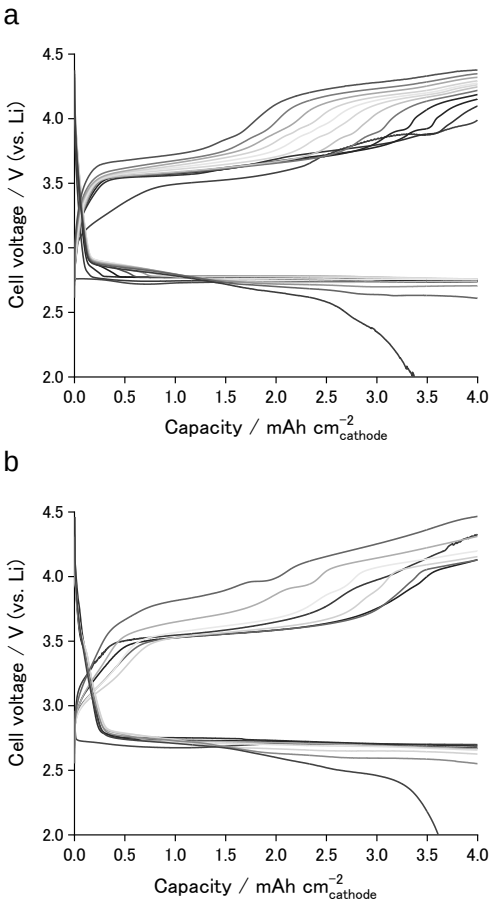


Figure 1. Discharge-charge cycling. The cells were operated under current controlled conditions with a fixed capacity of 4 mAh/cm^2 in (a) 1 M $LiNO_3$ /DMA and (b) 0.5 M $LiNO_3$- 0.5 M LiTFSA-0.2M LiBr/tetraglyme with current densities of 0.4 mA/cm^2.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J06

リチウム空気二次電池用 TEMPO 固定化正極への活性酸素種の影響調査

○望月 丈史 [1]、門間 聰之 [1] (早稲田大 [1])

Takeshi Mochizuki [1], Toshiyuki Momma [1] (1. Waseda Univ.)

1. 目的

リチウム空気二次電池は現行のリチウムイオン電池を大きく上回る重量エネルギー密度(500~900 Wh kg-1)を達成可能な次世代エネルギーデバイスとして注目されている．しかしながらその実用化に向けては絶縁性の放電生成物 Li_2O_2 に由来する高い充電過電圧が問題となっている．この問題に対して電解液に可溶な Redox Mediator(RM)の添加が広く検討されているが，その適用においては充電時に酸化体 RM が対極である Li 電極へと拡散や泳動，対流により移動し，再び還元体へと戻る現象(Redox shuttle 現象)が課題となる．当研究室ではこの Redox shuttle 現象に注目し，RM を正極表面に化学的に固定化することによる現象の抑制を図っているが，長期サイクルにわたる効果の維持には至っていない．本検討では RM 固定化正極の劣化原因解明を目的として，従来電極の劣化原因を活性酸素種と推定し，その影響を各種評価により調査した．

2. 実験

既報の方法(1)にて RM である TEMPO とシランカップラーである 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate (IPTES) を結合させた TESPCP （4-(N-(3-triethoxysilyl-propyl) carbamoyloxy-TEMPO)）を合成し，これをシランカップリングにて Carbon paper 表面に固定化した電極(以下 TEMPO 固定化正極と記載する)について評価を行った．超酸化物アニオンラジカル(以下 O_2^-と記載する)は超酸化カリウムを 18-crown-6 の存在下にて TEGDME に溶解させることにより発生させた．一重項酸素(以下 $^1O_2$ と記載する)は色素(Tetraphenylporphyrin)を増感剤として 630 nm の光を照射することによるエネルギー遷移にて発生させた．また，電気化学的測定には正極に TEMPO 固定化正極，負極に金属リチウム箔，電解液に 1 M LiTFSI/TEGDME を用いたセルで CV 測定(走査速度; 5.0 mV s^{-1}，走査範囲: 3.0 – 4.2 V vs. Li/Li^+)および充放電試験(電流密度 0.01 mA cm^{-2}，カットオフ容量 0.05 mAh cm^{-2}，カットオフ電圧 2.0 – 4,2 V vs. Li/Li^+)を行った．物性評価として XPS, ESR を用いた．

3．結果および考察

Fig.1 には TEMPO 固定化正極を用いた初期 5cycle の充放電曲線を示す．図より 3.8 V 付近の TEMPO の酸化に由来するプラトーおよび過充電現象の抑制が確認され, TEMPO が正極表面に固定化され Redox shuttle 現象が抑制されていることが示唆された．一方で，プラトー容量はサイクル経過に伴い減少し，TEMPO 固定化正極が充放電サイクル中に劣化していくことが示唆された．

この原因としてリチウム空気二次電池の充放電過程において生成する活性酸素種を考えた. 本検討では攻撃性の高い活性酸素種として既に報告事例のある O_2^-および $^1O_2$ の二種類を実際に発生させ，それらを TEMPO 固定化正極と接触させることにより，その影響を評価した．

Fig.2 には各種活性酸素種接触前後の正極を用いたセルにおける CV プロファイルを示す．図より O_2^-との接触後においては TEMPO に由来する 3.8 V 付近の酸化還元ピークが大きく減衰したのに対して，$^1O_2$ では大きな変化は確認されなかった．

O_2^-処理によるピーク減衰の原因は①活性酸素種と溶媒および電極の反応による副生成物の堆積による固定化 TEMPO-電極間の電子伝導パスの消失, ②活性酸素種による固定化構造の破壊のいずれかであると考察している．発表ではこれに対する詳細な議論を行う．

$^1O_2$ については Fig.2 の CV 測定結果からはその影響が確認できなかったものの，一重項酸素捕捉剤を電解液に添加したところ，初期数サイクルにおいて TEMPO に由来する容量維持率の向上が確認されている．このことから $^1O_2$ は充放電過程の酸化還元反応中における固定化 TEMPO の失活に寄与する可能性が考えられた．

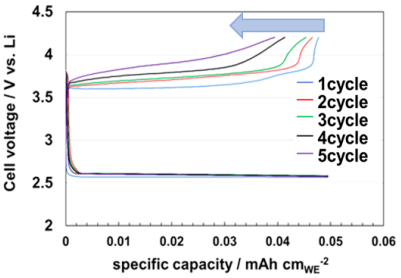


Fig.1 Discharge-charge curves of TEMPO immobilized electrode about 1-5 cycles

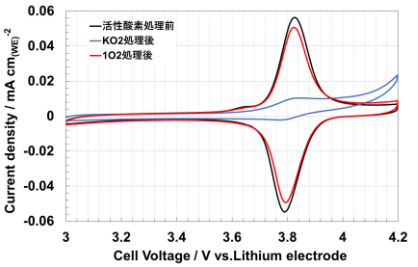


Fig.2 CV profile of using TEMPO immobilizing electrode before reaction with reactive oxygen (black line), after reaction with O_2^-, (blue), $^1O_2$ (red)

(1) 成瀬卓弥ら，第 60 回電池討論会, 2019/11/13.

謝辞 本研究は早稲田大学理工総研・ENEOS 株式会社組織連携にて行われた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション11（一般講演/学生講演）

座長:荒井 創(東京工業大学)
2021年3月24日(水) 09:00 ～ 09:45 S8-3会場 (オンライン)
Zoomはこちら
共催：電池技術委員会

[3J01(学生講演)] 多層カーボンナノチューブ正極を用いたリチウム–空気二次電池の放充電反応の解析

宇井 幸一[1]、○上村 俊成[1]、Md. Mijanur Rahman[1]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大院理工）

09:00 ～ 09:15

[3J02(一般講演)] 小角 X線散乱によるリチウム空気電池正極のオペランド構造解析

○畠山 義清[1]、須賀 亮文[1]、杉本 俊太郎[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2] （1. 群馬大学、2. アイオン（株））

09:15 ～ 09:30

[3J03(学生講演)] Li-空気電池用 LiNO3/グライム電解液による Liデンドライト抑制効果の外的因子による影響の評価

○日又 悠輔[1]、小山 和輝[1]、佐藤 隆人[1]、林 義哉[2]、大塚 裕美[3]、伊藤 仁彦[3]、久保 佳実[3]、堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学、2. 東京農工大学、3. 物質・材料研究機構）

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

3J01

多層カーボンナノチューブ正極を用いたリチウム-空気二次電池の放充電反応の解析

宇井幸一，○上村俊成，Md. Mijanur Rahman，竹口竜弥（岩手大院理工）

Analysis of Discharge / Charge Reaction for Lithium-Air Battery using Multi-Walled Carbon Nanotube as Positive Electrodes

Koichi Ui, Toshinari Kamimura, Md Mijanur Rahman, and Tatsuya Takeguchi (Iwate Univ.)

１．目的

リチウム-空気二次電池(LABs)は，リチウムイオン二次電池と比較して高い理論エネルギー密度を有することから，高容量かつ高耐久性が求められている．しかし，放電生成物の分解が困難であり，加えて，放充電反応に伴う正極(空気極)の劣化や電解質の揮発，分解などの問題を有する．これにより，寿命(サイクル特性)が短く実用化は困難である．長寿命化を実現する正極が不可欠であり，一般的に電子伝導性が高く，比表面積の大きい炭素材料が検討されてきた．既に，カーボンナノチューブ(CNTs)をシート状正極として用い，放電容量の増加ならびにサイクル特性の改善が報告されているが [1]，CNTsの物性との関係は十分に明らかとなっていない．また，多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)は化学的安定性に優れ，官能基を有する場合でも電子伝導性を保持するという利点を有する [2]．本研究では，MWCNTsと，比較のため高導電性カーボンブラック(KB)を用いて正極を作製し，炭素材料がLABsの放充電特性に及ぼす影響とサイクル特性の改善を検討した．

２．実験

2 種類の MWCNTs(A, B)もしくは KB と，バインダーであるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を混合比率 90 : 10 で混練したものを，カーボンペーパーに塗布後，80 ℃で一晩減圧乾燥し，正極を得た．負極に金属リチウム箔，電解質には 1 mol dm^{-3} LiTFSA / TEGDME を用いて，CR2032 コインタイプセルを作製した．炭素粉末の分析には，XRD 測定(線源: Cu Kα)，ラマン分光測定(励起光源 YAG: 532 nm)，および XPS 測定を用いた．電気化学的測定には，定電流放充電試験を用いた．また，ULV-SEM 観察，EDS 測定により，正極を分析した．

３．結果および考察

Fig. 1.に各炭素粉末の XRD パターンを示す．KB と比較して，MWCNT の結晶性は高く，シェラー式を用いた(002)面における結晶子サイズについて，KB は 12 Å，MWCNT(A)は 26 Å，MWCNT (B)は 63 Å であった．

Fig. 2.に各炭素粉末のラマンスペクトルを示す．sp^3 結合由来の D バンドおよび sp^2 結合由来の G バンドから I_D / I_G 比を算出した結果，KB は 1.23，MWCNT(A)は 1.04，MWCNT(B)は 0.702 となった．I_D / I_G 比の値が 0 に近いほど高結晶性であることから，XRD パターンと一致する結果が得られた．このことから，MWCNT(A)は(B)よりも欠陥の多い構造であり，活性サイトが存在することが考えられる．

定電流放充電試験より，KB の初回放電容量が最も優れており，比表面積の大きさおよび欠陥の多さと相関性が得られた．しかし，放充電容量を 0.5 mAh cm^{-2} に制限したサイクル試験では，MWCNT(A)が最も優れた特性を示した．ここで，1 サイクル目放充電後の正極表面について，ULV-SEM 観察および EDS 測定を行った．その結果，MWCNT(A)と KB では，放電後から充電後へ O の割合が減少するため，放電時に堆積した放電生成物である過酸化リチウム(Li_2O_2)の分解が考えられる．一方，MWCNT(B)では放電容量が低く，放充電後でともに O の割合が小さかった．また，KB では充電後に F の割合が増加しているため，Li_2O_2 の分解(充電反応)のみでなく，電解質の分解が起きていると考えられる．

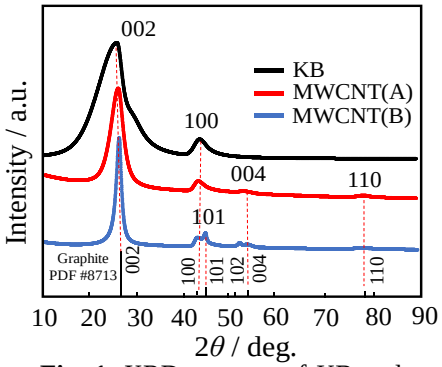


Fig. 1. XRD patterns of KB and MWCNTs.

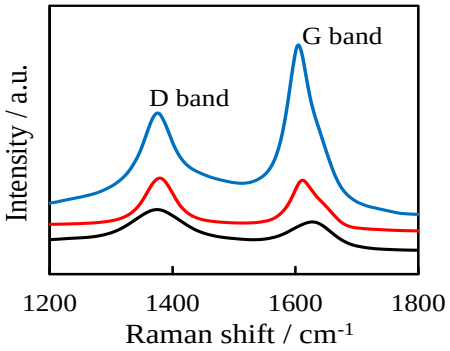


Fig. 2. Raman spectrum of KB and MWCNTs.

参考文献

1) A. Nomura, et al., *Sci. Rep.*, **7**, 45596 (2017).
2) C. Luo, et al., *Electrochim. Acta.*, **282**, 56 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J02

小角 X 線散乱によるリチウム空気電池正極のオペランド構造解析

○畠山義清[1]，須賀亮文[1]，杉本俊太郎[1]，白石壮志[1]，塚田豪彦[2]（群馬大学[1]，アイオン（株）[2]）

Structural Study on Positive Electrodes of Li–air Batteries Using Operand SAXS

Yoshikiyo Hatakeyama,[1] Akifumi Suga,[1] Shuntaro Sugimoto,[1] Soshi Shiraishi,[1] and Hidehiko Tsukada[2]
(Gunma Univ.,[1] AION Co., Ltd.[2])

1．緒言

我々の研究グループでは，リチウム空気電池や電気二重層キャパシタにおいて蓄電容量や耐久性の評価を行っている[1–3]．これらの評価結果は，電極の構造変化と密接に関連している．そこで近年我々は，種々のデバイスについて，小角 X 線散乱（SAXS），広角 X 線散乱（WAXS），X 線吸収分光（XAFS）のオペランド測定を行い，炭素電極や電極触媒の構造変化を追跡している．今回，リチウム空気電池についてオペランド SAXS 測定を行った結果について報告する．

2．実験

オペランド SAXS 測定は電極には成膜した単層カーボンナノチューブ（SWCNT，ゼオンナノテクノロジー株式会社，SG101）や，当研究室開発のシームレス活性炭を用いて行った．電解液には Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide を 1 M の濃度で含むテトラグライムを用いた．SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory（BL-10C，BL-15A2）において行った．Photon Factory における測定の様子を Fig. 1 に示した．セル内では電極のみに X 線が照射される。

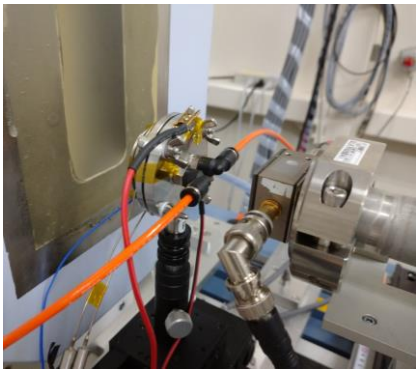


Fig. 1 A photo of measurements at SAXS/WAXS station BL-15A2 of Photon Factory.

3．結果および考察

Fig. 2 に厚み 69 μm，重量 5.4 mg の SWCNT 電極を用いてオペランド SAXS 測定を行った際の放電曲線を示した．2000 mA g^{-1} 以降放電電圧が低下していることが分かる．これに対応する SAXS パターンを Fig. 3 に示した．散漫なパターンであるが，図中に矢印で示した最小角部の散乱強度は増大し，放電電圧低下に対応してその傾向が顕著となる．SWCNT 電極は放電時の Li_2O_2 の析出により電極が膨張することが知られている[4]．すなわちこの散乱強度増大は，電解液の存在しない空孔の発生を意味していると考えられる．講演では放充電時の SAXS パターン変化や，SAXS と同時測定を行っている WAXS の結果，そしてシームレス活性炭を用いた場合についても報告する．

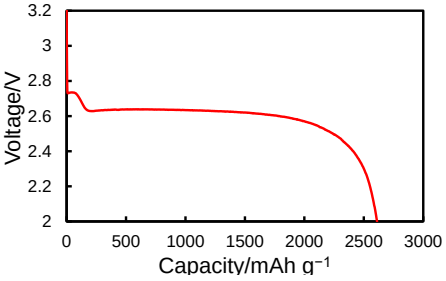


Fig. 2 The discharge curve of the LAB fabricated with the SWCNT electrode with 69-μm thickness.

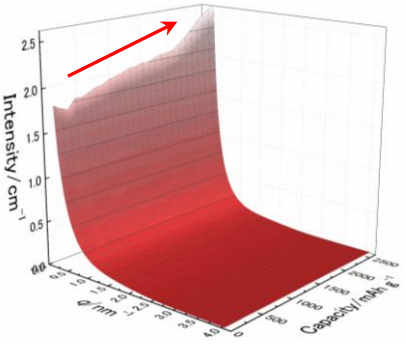


Fig. 3 Time-resolved SAXS patterns.

謝辞

本研究は，科研費基盤 B（17H03123），科研費基盤 C（19K04998），近藤記念財団研究助成（2019-01），群馬大学元素機能科学プロジェクトの支援を受けて行われた．放射光実験は放射光共同利用実験課題 2020G055 において実施した．電極に用いた SWCNT，SG101 はゼオンナノテクノロジー株式会社にご提供いただいた．厚く御礼申し上げる．

(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).
(2) I. Shimabukuro, Y. Hatakeyama and S. Shiraishi, *Electrochemistry*, **88**, 369 (2020).
(3) Y. Hatakeyama, A. Suga, I. Shimabukuro, S. Sugimoto and S. Shiraishi, *J. Electroanal. Chem.*, **878**, 114603 (2020).
(4) A. Nomura, K. Ito and Y. Kubo, *Sci. Rep.*, **7**, 45596 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J03

Li-空気電池用 $LiNO_3$/グライム電解液による Li デンドライト抑制効果の外的因子による影響の評価

○日又 悠輔[1]，小山 和輝[1]，佐藤 隆人[1]，林 義哉[2]，大塚 裕美[3]，伊藤 仁彦[3]，久保 佳実[3]，
堀場 達雄[1]，齋藤 守弘[1]（成蹊大[1]，東京農工大[2]，物材研[3]）

Evaluation of the Influence of External Factors on the Effect of Li Dendrite Suppression by $LiNO_3$/glyme Electrolyte Solution for Li-air Batteries

Yusuke Himata,[1] Kazuki Koyama,[1] Ryuto Sato,[1] Yoshiya Hayashi,[2] Hiromi Otsuka,[3] Kimihiko Ito,[3] Yoshimi Kubo,[3] Tatsuo Horiba,[1] and Morihiro Saito[1] (Seikei Univ.,[1] Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[2] NIMS[3])

１．目的

近年、電動車用電源は更なる高エネルギー密度化が期待され、既往の Li イオン電池の 10 倍以上の理論エネルギー密度（約 3500 Wh kg^{-1}）を有する Li 空気電池（LAB）が注目されている。しかし、実用化には未だ課題が残り、負極では Li デンドライト生成による短絡などが挙げられる。当研究室では、テトラグライム（G4）電解液中における Li 金属負極の可逆性を向上するため、Li 溶解析出試験による評価・解析を行ってきた。その結果、O_2 雰囲気かつ 1.0 M $LiNO_3$/G4 電解液では Li 極上により均一に効果的に Li_2O 保護層が形成し、Li デンドライト生成を抑制し得ることを明らかにした[1]。本研究では、更に実使用環境を想定し、LAB の作動時の温度や放充電レート等が及ぼす影響について、特に Li_2O 保護層の生成とその効果の観点から明らかにすることを目的とした。

２．実験

Ar 雰囲気のドライボックス内（露点 90 ºC 以下）で、電解液に 1.0 M $LiNO_3$/G4 及び比較として 1.0 M $LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSI)/G4 を用いた Li | Li 対称セルをそれぞれ作製した。これらを恒温槽内で 10 ℃、30 ℃、50 ℃の各温度で Li 溶解析出試験を行い評価した。また、走査型電子顕微鏡（SEM）やエネルギー分散型 X 線（EDX）分析にて試験後の Li 極表面の形態変化の観察や、元素組成・マッピング分析を行った。更に、X 線光電子分光(XPS)による Li 極表面に形成した Solid Electrolyte Interphase（SEI）皮膜の組成分析により、Li_2O 保護相や電解液分解生成物の相違を調査した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、$LiNO_3$/G4 電解液中における Li 溶解析出試験の分極曲線を示す。図より、作動温度を上げると、Li 溶解析出反応の過電圧が低減されることがわかる。これは温度上昇により、電解液中の Li^+イオンの拡散速度、すなわち Li 極への供給速度が向上し、また反応時の電荷移動抵抗が低減されることに起因するものと考えられる。更に、低温の 10 ℃では分極曲線の矩形波の平坦性が悪く過電圧も徐々に減少した。すなわち、溶解析出サイクルによる Li デンドライトの生成と、これによる Li 極の比表面積の増大が示唆される。一方、30 ℃、50 ℃では分極曲線の平坦性が保たれ、またサイクル毎の過電圧の大きさの変化も小さい。よって、作動温度が高い方が Li デンドライトは生成し難いと推測される。実際、試験後の Li 極を SEM 観察したところ、30 ºC、50 ºC では Li デンドライトが確認されなかった。したがって、$LiNO_3$/G4 電解液であっても特に低温では Li^+イオンの Li 極への供給や溶解析出の反応抵抗が大きいため反応が不均一化し易く、その結果 Li デンドライトが生成し易いことが示唆された。当日は、Li 極表面への Li_2O 保護層の形成を促進しない LiTFSI/G4 電解液の結果も比較して $LiNO_3$ による効果をより詳細に議論する。

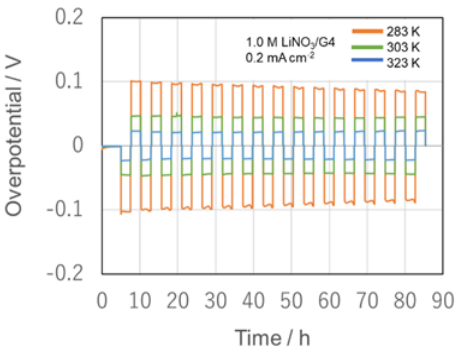


Fig. 1. Polarization curves of the Li|Li symmetric cell using 1.0 M $LiNO_3$/G4 electrolyte solution at different temperatures.

謝辞 本研究は、JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING JPMJAL1301)の助成を受けて実施されました。

[1] M. Saito et al., *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 010520 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション12（一般講演）

座長:石原 達己(九州大学)

2021年3月24日(水) 09:45 ～ 10:30 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3J04(一般講演)] $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 空気極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[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部）

09:45 ～ 10:00

[3J05(一般講演)] アルカリ水溶液における酸素電極用カーボン担体の触媒活性と耐久性に与える影響

○倪 佳媛[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部）

10:00 ～ 10:15

[3J06(一般講演)] 合剤電極における亜鉛析出挙動に対するカーボン材料の影響(2)

○林 皓一[1]、宮崎 晃平[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

3J04

$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$空気極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[1,2]、近藤靖幸[2]、横山悠子[3]、安部武志[1,2]
（京大院工[1]、京大地球環境学堂[2]、京大産官学連携本部[3]）

The role of chemical and electrochemical operation in oxygen electrocatalysis on $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$
Yuta Inoue[1], Yuto Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1,2], Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[3], and Takeshi Abe[1,2]
(*Graduate School of Engineering, Kyoto University[1], Hall of Global Environmental Research, Kyoto University[2], Office of Society Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University[3]*)

１．目的

亜鉛－空気二次電池や水電解装置の空気極における酸素発生反応（OER）を促進する触媒として，$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$（BSCF）が注目されている．BSCF 触媒については，OER の開始後に活性が向上する報告と変化しない報告が混在する[1,2]．活性が向上する報告においては，OER 試験後における触媒のキャラクタリゼーションによって触媒表面の非晶質化が確認されている[1]．また，BSCF はアルカリ電解液への浸漬によって表面の A サイト元素の一部が溶出する[3]など，表面状態に影響を与えることが知られているが，このような化学的な変化が OER 活性変化挙動に与える影響について不明確な部分が多い．

そこで本研究では BSCF の電気化学的および化学的影響について検討し，さらに表面構造解析を行うことにより，OER 活性変化挙動解析を行うことを目的とした．

２．実験

BSCF はゾルーゲル法によって合成した．得られた BSCF 粉末を回転ディスク電極上（RDE）に担持したものを作用極，1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液を電解液とし，サイクリックボルタンメトリー（CV）法による OER 活性評価を行った．参照極には可逆水素電極（RHE）を用いた．CV 測定サイクル間に測定休止時間を設けることで，浸漬時間が OER 活性に対して与える効果についても検討した．

３．結果および考察

RDE を用いた OER 活性評価の結果，合成した BSCF の活性は CV サイクルの増加とともに向上した．浸漬処理を行ったときの 1.7 V（vs. RHE）における初回サイクルに対する各時間の 2 サイクル目の電流値の比を Fig. 1 に示す．浸漬処理を行った場合においても活性の増加が確認された．また，浸漬時間の延長にともない活性の向上率が大きくなり，電解液への浸漬処理のみによって OER 活性が向上することが明らかとなった．一方で，100 分間浸漬させた場合と 100 分間連続的に CV 測定を繰り返し行っていた場合を比較すると，活性増加度合いは連続的に CV 測定を行った場合のほうが明確に大きくなった．

浸漬処理が BSCF の表面状態に与える影響について検討するため，X 線光電子分光法を行った結果，電解液への浸漬処理によって BSCF の A サイトスペクトルの減衰が確認された．しかし，ラマン分光測定の結果，OER を行った場合に観察されたような非晶質化は浸漬によって観察されなかった．

以上の結果から，BSCF の表面構造変化は A サイトの溶出と非晶質化の 2 つに分けられると考えられる．つまり，アルカリ電解液への浸漬は主に A サイトの溶出を進行させるが，BSCF の非晶質化は進行させにくい．一方，OER 電位は A サイトの溶出に加えて，この非晶質化の進行を加速させるため，活性がより向上しやすくなっていると考えられる．

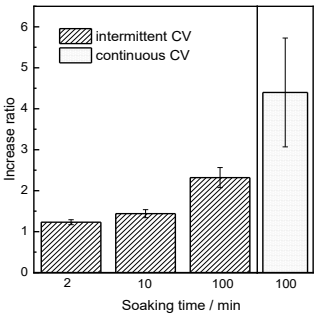


Fig. 1 Increase ratios of OER currents at different soaking periods.

(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) T. Shen, L. Spillane, J. Vavra, T. H. M. Pham, J. Peng, Y. Shao-Horn, and V. Tileli, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 15876 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J05

アルカリ水溶液における酸素電極用カーボン担体の触媒活性と耐久性に与える影響

○Ni Jiayuan[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、安部 武志[1,2]
（1. 京大院工、2. 京大院地球環境学堂、3. 京大産官学）

Influences on Catalytic Activity and Durability of Carbons for Oxygen Electrode in Alkaline Media

Jiayuan Ni[1], Yuto Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1,2], Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[3], and Takeshi Abe[1,2]
(*Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.*[1], *Hall of Global Environmental Research, Kyoto Univ.*[2], *Office of Society Academia Collaboration for Innovation, Kyoto Univ.*[3])

１．目的

理論エネルギー密度が非常に高く、安全性などのメリットが挙げられる金属空気二次電池が近年注目されている。実用化へ向けた酸素電極の課題として、酸素還元反応（ORR）や酸素発生反応（OER）が非常に遅いことや、OER のような高電位下において十分な耐酸化性が求められることなどが挙げられる。酸素電極触媒として、ペロブスカイト酸化物と炭素材料からなる複合電極は ORR と OER の両方に対して活性なバイファンクショナル性を有することが見出されているものの、複合電極中における炭素材料の触媒活性と耐久性を同時に検討した例は少ない。本研究ではアルカリ水溶液中における酸素電極用カーボン担体が触媒活性と耐久性に与える影響について、炭素材料の表面特性に着目して検討することを目的とした。

２．実験

空気極触媒として、既報[1]と同様の方法で $Sr_2Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3Cl$（以下 SCFOC）を合成した。炭素材料として、カーボンブラック（ECP-600JD、以下 KB）、黒鉛化カーボンブラック（TOKABLACK#3845、以下 TB）および単層カーボンナノチューブ（TUBALL™、以下 SWCNT）を使用した。また、KB を Ar 雰囲気中 2800 ℃で 1 時間焼成し、黒鉛化カーボンブラック（以下 GKB）を作製した。一方、TB に対して Ar 雰囲気下におけるボールミル処理を種々の条件（Table 1）で行い、TB の表面修飾を行った。炭素材料のキャラクタリゼーションには BET 比表面積測定およびラマン分光測定を行った。

Table 1: Summary of ball-milling conditions

	ZrO_2	Al_2O_3	Methanol	$H_2SO_4 + H_2O_2$
Solvent	Dry	Dry	Methanol	$H_2SO_4 + H_2O_2$
Powder	ZrO_2	Al_2O_3	—	—

触媒活性評価には回転ディスク電極を用いた対流ボルタンメトリー法を用いた。作用極には SCFOC と炭素、アニオン交換性イオノマー（AS-4）からなる触媒層、対極には Pt 線、参照極には可逆水素電極（以下 RHE）、電解質には O_2 飽和 1 mol dm^{-3} KOH 水溶液を用いた。また、耐久性評価として、触媒層をスプレーコートしたカーボンペーパーおよび Zn 板、水銀－酸化水銀電極（Hg/HgO）、0.2 mol dm^{-3} ZnO + 6 mol dm^{-3} KOH 電解液からなる 3 極式セルを構築し、充放電測定を行った。

３．結果および考察

形態や構造的特徴が大きく異なる 4 つの炭素について、BET 比表面積は TB < GKB < SWCNT < KB の順に大きいことが確認された。ラマンスペクトルについて、1580 cm^{-1} の G バンドと 1350 cm^{-1} の D バンドのピーク強度比[2]から、4 つの炭素材料の黒鉛化度は KB < SWCNT < GKB < TB の順であることが示唆された。

ORR 測定結果を Fig. 1 に示す。活性序列は TB < SWCNT < GKB < KB となり、SWCNT 以外の炭素材料について ORR 触媒活性が BET 比表面積と正の相関関係にあることを示唆している。一方、耐久性試験では TB や GKB が比較的優れたサイクル安定性を示したのに対し、SWCNT および KB の耐酸化性は低いことが示唆された。また、表面修飾を行った TB の ORR 触媒活性変化およびそれと相関する構造パラメータについては当日報告予定である。

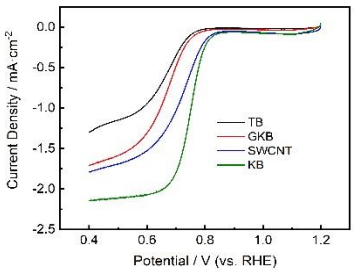


Fig. 1. ORR polarization curves performed on composite catalysts consisting of $Sr_2Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3Cl$ and different carbons

４．参考文献

1) Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, Chem. Commun. 53 (2017) 2713.
2) K. Kinoshita, Carbon: electrochemical and physicochemical properties; John Wiley & Sons, New York, 1988.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J06

合剤電極における亜鉛析出挙動に対するカーボン材料の影響(2)

○林皓一[1]，宮崎晃平[1,2]，近藤靖幸[2]，横山悠子[3]，宮原雄人[1]，安部武志[1,2]（京大院工[1]，京大地球環境学堂[2],京大産官学[3]）

Suppression of zinc dendrite formation by porous carbons with interconnected pores (2)

Koichi Hayashi[1], Kohei Miyazaki[1,2], Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[3], Yuto Miyahara[1], and Takeshi Abe[1,2]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.[1],Hall of Global Environmental Research, Kyoto Univ.[2],Office of Society Academia Collaboration for Innovation, Kyoto Univ.[3])

１．目的

亜鉛―空気電池は高い理論エネルギー密度を有し、安全性の高い水系電解液が使用可能であることから二次電池化が期待されている。しかし、亜鉛負極の充電過程において亜鉛金属の不均一な析出、すなわちデンドライト析出が進行することで、容量やサイクル特性の低下が引き起こされるという課題があり[1]、実用化には亜鉛の析出形態の制御が不可欠である。亜鉛のデンドライト析出抑制に関する研究の一つとして、Koda らはナノポーラスシリコン電極を用い、細孔内に亜鉛を堆積させることでデンドライト析出を抑制させることに成功している[2]。そこで、本研究では亜鉛析出の反応場としてメソ孔やマクロ孔同士がつながった連通孔と呼ばれる構造が特徴的な多孔質炭素に着目した。比較材料には広く用いられているアセチレンブラック（以下、AB）を選択し[3]、多孔質炭素および AB からなる合剤電極に電解液の亜鉛種を堆積させて比較することで、炭素材料が電極表面における亜鉛の堆積形態に与える影響について解析することを目的とした。

２．実験

多孔質炭素として CNovel（MJ(3) 2μm、東洋炭素）、比較炭素材料として AB（Li-100、デンカ）を用いた。それぞれの炭素粉末をポリフッ化ビニリデンとともに *N*-メチルピロリドン中に分散することでスラリーを調製し、錫メッキ銅箔集電体に塗布することで合剤電極を作製した。電気化学測定には 3 極式セルを使用し、作用極には作製した合剤電極、対極には白金メッシュ、参照極には亜鉛線、電解液には 4 mol dm^{-3} KOH + 0.25 mol dm^{-3} ZnO を用いた。まず、拡散限界電流密度を決定することを目的としてリニアスイープボルタンメトリー（LSV）測定を行った。また、定電流充電試験により、拡散限界電流密度より大きい電流密度で電解液中の亜鉛種を堆積させた。亜鉛の堆積容量は、多孔質炭素を用いた合剤電極の炭素細孔内に亜鉛の析出が進行したと仮定した場合、その炭素細孔内に亜鉛が埋まる容量で規定した。また、充電後の試料に対して電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）による亜鉛の堆積形態観察を行った。

３．結果および考察

LSV 測定の結果から、拡散限界電流密度はおよそ－15 mA cm^{-2} 程度であった。多孔質炭素合剤電極および AB 合剤電極における充電試験後の FE-SEM 図を Fig. 1a および b に示す。多孔質炭素合剤電極ではデンドライト析出が観察されなかった一方で、AB 合剤電極ではデンドライト析出が観察されことから、多孔質炭素はデンドライト抑制効果があることが示唆された。亜鉛の析出形態に影響を与える要因として、多孔質炭素を用いたことで反応比表面積が増大したことや、多孔質炭素の細孔中で亜鉛が析出することでデンドライト状析出が物理的に抑え込まれるといった可能性、さらには水素発生量の違いが考えられ、当日はこれらの効果について議論する。

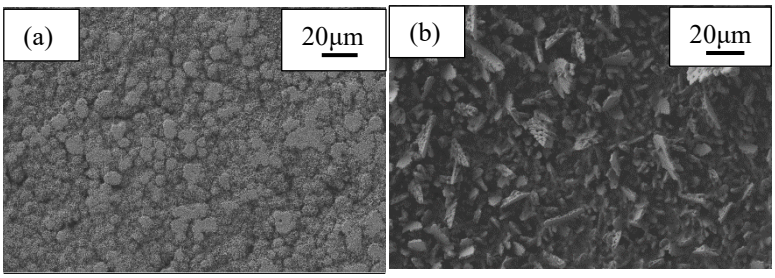


Fig. 1 FE-SEM images of the composite electrodes with (a) porous carbon and (b) acetylene black after charge.

(1) C. Chakkaravarthy *et al., J. Power Sources,* **6**, 203-228 (1981).
(2) R. Koda *et al., ECS Electrochemistry Letters*, **2(2)**, D9-D11 (2013)
(3) K. Miyazaki *et al., Electrochemistry*, **80(10)**, 725-727 (2012)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション13（学生講演）

座長:竹口 竜弥(岩手大学)

2021年3月24日(水) 10:45 〜 11:15 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3J07(学生講演)] 亜鉛-空気二次電池の正極触媒としての炭素分散メソポーラス $NiCo_2O_4$ の噴霧熱分解法による合成と評価

○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）

10:45 〜 11:00

[3J08(学生講演)] 高分子担体設計による Cu上での酸素発生反応促進

○内山 駿作[1]、森永 明日香[1]、片山 祐[1]、堤 宏守[1] （1. 山口大学大学院）

11:00 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

3J07

亜鉛-空気二次電池の正極触媒としての炭素分散メソポーラス $NiCo_2O_4$ の噴霧熱分解法による合成と評価

○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 mesoporous $NiCo_2O_4$ dispersed with carbon by spray pyrolysis method for air electrode of zinc-air batteries

SUN KIM[1], Yuiko Inoishi[1], Jun Tae Song[1], Atsushi Takagaki[1], Tatsumi Ishihara[1] (Kyushu University[1])

１．目的

現在の電気自動車には主にリチウムイオン電池が用いられているが、リチウムイオン電池はエネルギー密度が充分でなく、高いコストなどの課題を持つ。そこで、大気中の酸素を正極活物質として用いることで高いエネルギー密度を実現できる空気電池が注目されている。特に亜鉛空気電池は、負極物質として亜鉛を用いることで安全性と低いコストを実現できるメリットがある。既存の亜鉛空気電池の触媒としては Pt、Pd などの貴金属が用いられてきたが、貴金属触媒はコストが高く、安定性や可逆性に欠けるという欠点を持つ。本研究では低コスト、高活性、安定な触媒の開発を目的として、噴霧熱分解法を用いてメソポーラス構造の炭素分散 $NiCo_2O_4$ スピネル酸化物を調製し、その空気極特性を評価した。

２．実験

噴霧熱分解法は、原料溶液を超音波によって液滴化し、管状炉で焼成することで固体粒子を得る合成法である。本研究では原料物質として 0.05 M の硝酸塩水溶液を用い、原料にクエン酸を添加することで触媒に炭素を分散させた。400℃の管状炉で焼成を行い、キャリアーガスとして air を 3 L/min の流量で導入した。

合成した触媒の活性を評価するため、ガス拡散層（GDL）を用いて電極を作製した。作製した電極を用いてハーフセルを組み立て、三極法で電気化学的測定を行った。作用極に触媒を塗布した GDL を用いており、電極面積は 2.01 cm^2 である。対極に白金メッシュ、参照極に Hg/HgO 電極（1M NaOH 溶液中で 0.080V±0.010V のもの）、電解液として 8 M KOH を用いた。繰り返し測定を 20 mA/cm^2 の電流密度で行い、触媒の活性と安定性を評価した。

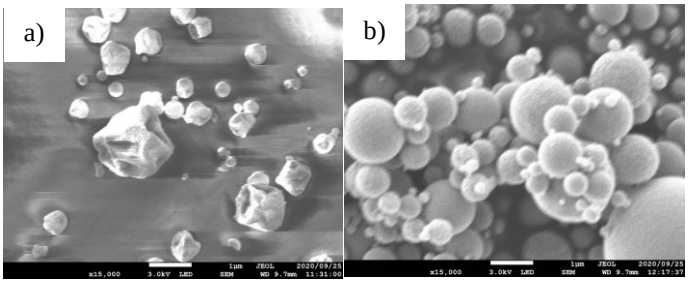


Fig.1 噴霧熱分解法 $Ni_{0.65}Fe_{0.35}Co_2O_4$ の SEM 観察画像
（ a)クエン酸添加無し、b)炭素分散）

３．結果および考察

Fig.1 には噴霧熱分解法で得た $Ni_{0.65}Fe_{0.35}Co_2O_4$ の SEM 画像を示す。図に明らかなように、噴霧熱分解により、液滴を反映した球状の試料を得ることができた。一方、N_2 吸着からは明らかな細孔を確認することができ、約 2 nm の細孔を有するメソポーラス体を合成することができた。一方、クエン酸添加により炭素を分散させた触媒はシワのない、より球状に近い粒子になっていることが分かった。

炭素を分散させていないスピネル触媒と、金属：クエン酸のモル比をそれぞれ 1：1、1：0.7 にした触媒を用いて繰り返し ORR/OER 測定を行った。いずれの試料極も繰り返し測定後に触媒が電極上に残っており、触媒構造の安定性が確認できた。また、1：1 のモル比で添加した触媒は最も長い繰り返し安定性を示し、炭素分散により安定性が向上されたと考えられる。バインダーや GDL の改良により触媒をより電極に強固に付着させることで、更なる安定性の向上が期待される。

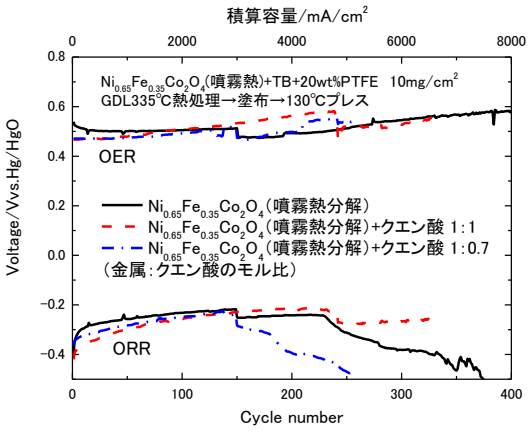


Fig.2 メソポーラス $NiCo_2O_4$ の繰り返し ORR/OER 特性

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J08

高分子担体設計による Cu 上での酸素発生反応促進

○内山駿作[1]，森永明日香[1]，片山祐[1]，堤宏守[1]（山口大院創[1]）

Promotion of the oxygen evolution reaction on Cu by utilizing metal-polymer support interaction
Shunsaku Uchiyama[1], Asuka Morinaga[1], Yu Katayama[1], and Hiromori Tsutsumi[1] (Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ[1].)

１．目的

環境負荷の少ないエネルギーキャリアとして水素が注目されているが、理想的な水素製造方法である水の電気分解の効率は低い。水の電気分解効率は、対極で進行する酸素発生反応(OER)に支配されることから、OER の高活性化が求められている。当研究グループは、強誘電体を触媒担体とすることで Cu 上での OER 活性が向上することを見出したが[1]、その詳細は明らかになっていない。

そこで本研究では、強誘電体の特徴である極性に着目した。具体的には、強誘電体の極性が官能基の配向性に依存することを用いて、異なる配向性を有す強誘電体を担体とした種々の触媒を合成し、担体の極性と OER 活性との相関の解明を試みた。

２．実験

電界紡糸法により PVdF-HFP fiber (Pristine)を合成した。また、電界紡糸後に延伸処理(Stretch)、熱処理(Anneal)、その両者(Stretch-anneal)を行ったものを合成した。その後、各材料を無電解 Cu めっき浴に浸漬させ、4 種のファイバー触媒を得た。官能基の配向性は赤外分光(IR)測定により評価した。IR スペクトルは、ポリマー主鎖の CF_2 伸縮振動ピーク[2]の強度で規格化した。X 線回折(XRD)測定にて結晶状態を評価した。OER 活性はリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により評価した。測定には三電極式セルを用い、電解質に 1 M KOH、対極に Pt、参照極に Ag/AgCl、作用極に各触媒を用いた。電位は全て可逆水素電極(RHE)電位に変換して表記した(V_{RHE} と表記)。

３．結果および考察

Fig. 1(A)に合成した各ファイバー材料の IR スペクトルを示す。高配向性の構造を持つ β-PVdF-HFP 由来のピーク(1275 cm^{-1})[3]の強度を比較したところ、Stretch-anneal > Anneal > Stretch > Pristine となり、延伸・熱処理による官能基の高配向化が示唆された。

Fig. 1(B)に合成した各ファイバー材料の XRD 測定結果を示す。全ての材料で Cu 由来のピークを確認した。また、Cu 板には見られない PVdF-HFP 由来のピーク[4]は、Stretch-anneal、Anneal、Stretch、Pristine の順で形状がシャープになり、かつ高角度側へシフトした。このピークは配向性の向上に伴い高角度側へシフトすることが確認されている[4]ため、XRD からも IR と同様に延伸・熱処理による官能基の高配向化が確認された。

Fig. 2 に合成した各ファイバー触媒の LSV を示す。OER 電流密度が 50 μA cm^{-2}_{ECSA} となった時点での電位を比較すると Stretch-anneal (1.61 V_{RHE}) ≤ Anneal (1.61 V_{RHE}) < Stretch (1.67 V_{RHE}) < Pristine (1.72 V_{RHE})となり、延伸・熱処理による OER 過電圧の減少が観察された。以上の結果から、担体の極性の違いが銅上で進行する OER の活性に影響を与えることが明らかになった。

(1) Morinaga, A. *et al. ChemPhysChem* **2019**, 20, 2973–2980.
(2) Yun, P. *et al. Polymer* **2004**, 45, 5295–5299.
(3) Wan, C. *et al. J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 3091–3128.
(4) Hemalatha, P. *et al. RSC Adv.* **2017**, 7, 50156–50165.

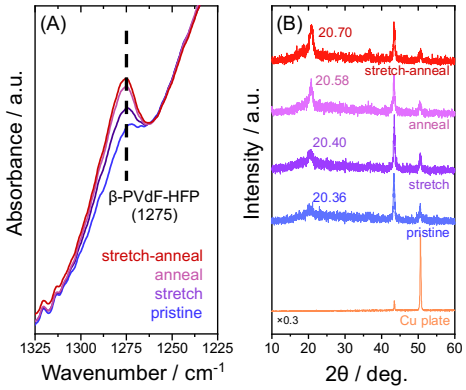


Fig. 1 (A) IR spectra of the β-PVdF-HFP region for Pristine, Stretch, Anneal, and Stretch-anneal fibers. (B) XRD of the β-PVdF-HFP region for Pristine, Stretch, Anneal, and Stretch-anneal catalysts.

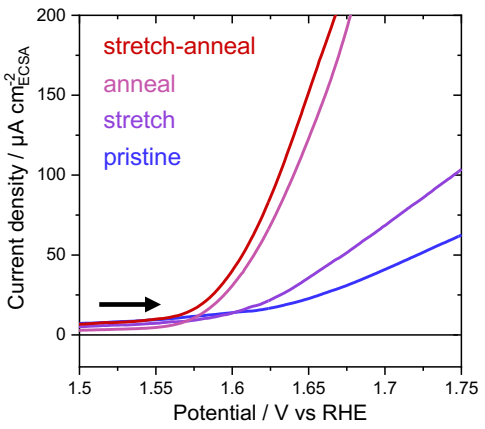


Fig. 2 LSV curves for Pristine, Stretch, Anneal, and Stretch-anneal fibrous catalysts in 1 M KOH at a scan rate of 0.1 mV s^{-1}.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション14（一般講演）

座長:宮原 雄人(京都大学)

2021年3月24日(水) 13:15 ～ 13:45 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3J09(一般講演)] Biと Ruを含むパイロクロア型酸化物の作製と KOH水溶液中での酸素電極反応

○奈良 隆希[1]、横溝 英子[2]、OLU Pierre-Yves[2]、衣本 太郎[2] （1. 大分大院工、2. 大分大理工）

13:15 ～ 13:30

[3J10(一般講演)] NBRO触媒の組成・構造と酸素反応に対する触媒活性

鈴木 隼人[1]、池谷 ちなみ[1]、○盛満 正嗣[1] （1. 同志社大学）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

3J09

Bi と Ru を含むパイロクロア型酸化物の作製と KOH 水溶液中での酸素電極反応

○奈良隆希 [1]，横溝英子 [2]，Pierre-Yves Olu [2]，衣本太郎 [2]（大分大院工 [1]，大分大理工 [2]）

Preparation of Pyrochlore Oxide Containing Bi and Ru and The Oxygen Electrode Reactions in KOH Aqueous Solution

Ryuki Nara,[1] Eiko Yokomizo,[2] Pierre-Yves Olu,[2] and Taro Kinumoto[2]
(Fac. of Eng., Graduate School of Eng. Oita Univ.,[1] Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ.[2])

１．目的

発表者らは，電解質に水酸化カリウム水溶液，負極に水素吸蔵合金，正極に酸素電極反応【酸素還元反応(ORR)と酸素発生反応(OER)】を用いる水素｜空気二次電池の正極の研究を進めている．これまでに，パイロクロア型金属酸化物の $Bi_2Ru_2O_7$ (BRO) が比較的良好な触媒活性を示すことを報告した [1]．そして現在，BRO (特に Ru) 使用量の低減とさらなる触媒活性の向上を目的に，異種元素を添加した BRO の作製に取り組んでいる．本発表では，BRO 作製時に塩化マンガンを添加して得た生成物について報告する．

２．実験

BRO 前駆体を硝酸ビスマス，塩化ルテニウムおよび水酸化ナトリウムを用いて作製した [1]．また，前駆体作製時に，硝酸ビスマスあるいは塩化ルテニウムを減じ，塩化マンガンを添加して Mn 添加前駆体を得た．いずれの前駆体も，空気雰囲気下，600°C で熱処理した．Table 1 にサンプルコードと仕込みの各金属イオンのモル比を示す．生成物の形態を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察し，結晶相の同定を X 線回折法(XRD)で行った．

酸素電極反応への触媒活性は，回転ディスク電極(RDE)を用いる対流ボルタンメトリーで評価した．電解液に N_2 あるいは O_2 で飽和した 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液を用いて 25 °C で行った．

Table 1 Sample code and atomic ratio.

Sample code	Ru	Bi	Mn
BRO	10	10	0
MBRO-1(Bi)	10	9	1
MBRO-2(Bi)	10	8	2
MBRO-1(Ru)	9	10	1
MBRO-2(Ru)	8	10	2

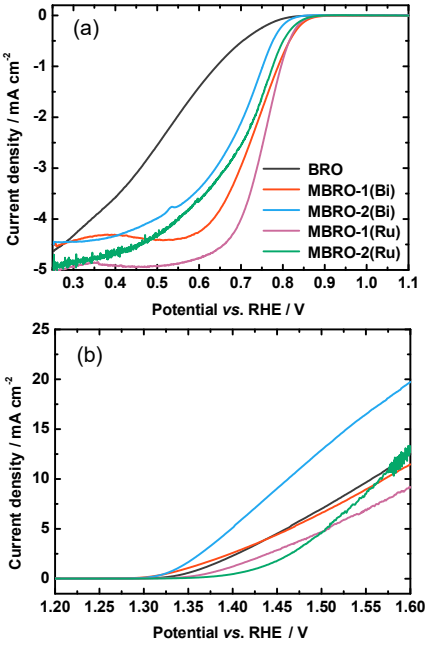


Fig. 1 IR-free hydrodynamic voltammograms for (a) ORR and (b) OER of the products on Ti disk substrate in 0.1 M KOH aq.

３．結果および考察

XRD 測定の結果，全ての生成物のメインピークは $Bi_{2-x}Ru_2O_{7-y}$ に帰属でき，いずれもパイロクロア型酸化物が生成したことがわかった．しかし，MBRO-2(Bi)では $Na_{0.67}RuO_2$ に帰属される微小なピークも確認された．また，塩化マンガンの添加割合を増やすとピークが高角度側にシフトしたことから，Bi イオンや Ru イオンよりイオン半径の小さな Mn イオンが BRO 格子中へ導入されたことが示唆された．なお，FE-SEM 像から見積もった粒子径はいずれも 25 nm 程度であった．

Fig. 1(a)に生成物の ORR，(b)に OER の対流ボルタモグラムを示す．MBRO-2(Bi)以外の MBRO の ORR 過電圧は，BRO に比べて小さく，Mn イオンの導入との関係が示唆された．一方，OER 過電圧は BRO に比べて，Bi を減じた MBRO では小さく，Ru を減じた MBRO では大きくなった．また，Tafel 勾配から，MBRO-2(Ru)の ORR と OER の律速段階は他とは異なると考えられた．

謝辞

本研究は，環境省の CO_2 排出削減対策強化誘導型技術開発・実証事業の支援を受けて実施した．ここに謝意を表します．

(1) T. Kinumoto, et. al., *Electrocatalysis*, **9**, 146–152 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J10

NBRO 触媒の組成・構造と酸素反応に対する触媒活性

鈴木隼人，池谷ちなみ，○盛満正嗣（同志社大）

Characterization and Catalytic Activity to Oxygen Reactions of NBRO Catalyst
Hayato Suzuki, Chinami Iketani, and Masatsugu Morimitsu (Doshisha Univ.)

１．目的

アルカリ水溶液を電解質とする ORR や OER の触媒には，酸素反応に対する高い触媒活性とともにアルカリ耐性が求められる．空気二次電池の正極に用いる場合は，特に濃厚アルカリ水溶液からの酸素発生に対して触媒の組成と構造の高い安定性が必要である．筆者らは，空気二次電池用の酸素触媒としてパイロクロア型金属酸化物を取り上げ, その触媒活性について報告してきた. 本研究ではビスマスルテニウム酸化物（BRO）の構造に類似した新しい酸化物 NBRO を合成し，キャラクタリゼーションとともに筆者らが開発したチタンディスク法(TDM)で触媒活性を評価した結果を報告する．

２．実験

塩化ルテニウム水和物，硝酸ビスマス水和物，TPAB を蒸留水に溶解した金属塩溶液を調製し，NaOH 溶液を添加して 75℃で酸素バブリングしながら撹拌して静置した．沈殿物を取り出し，105℃で蒸発乾固させたのち 600℃で 1 時間焼成し NBRO を得た. なお, 比較のため NaOH 溶液を LiOH 溶液に変えた合成も行った．組成は RBS，EDX で分析し，構造は XRD，EXAFS により解析した．TDM による触媒活性の評価には，NBRO 粒子を蒸留水に懸濁した溶液を Ti ディスク（φ4mm）に滴下し，室温乾燥して得た NBRO 担持 Ti ディスクを用いた．これを回転円盤電極に埋設し，0.1mol/L KOH 溶液，30℃で測定を行った．参照極には 0.1mol/L KOH 溶液の Hg/HgO 電極を用いた．

３．結果および考察

NaOH 溶液を添加して得られた焼成物は Fig.1 に示したように 20～40 nm 程度のナノ粒子から構成され，XRD では BRO に類似する回折ピークが見られた．しかし，RBS 及び EXAFS により Bi，Ru，O とともに Na が含まれ，Na は主に Bi のサイトからややずれた位置に配置していることが明らかとなり，得られた化合物が Bi，Ru とともに Na を構成元素とする酸化物 NBRO であることが判った．また，LiOH 溶液を添加して得られた化合物の XRD は BRO とは異なる回折パターンとなったことから, 前駆体形成で Na が導入される場合にのみ NBRO のようなアルカリ金属を含む酸化物が合成できることも判った．

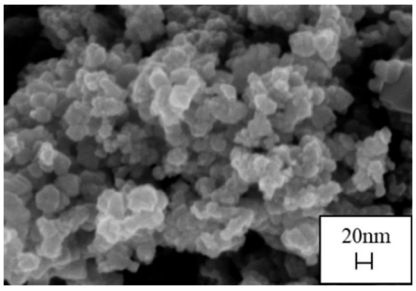


Fig. 1 SEM image of NBRO particles.

NBRO と LiOH 添加で得られた化合物について，TDM で OER と ORR の LSV を測定し，電流を触媒担持量で割った比活性で整理して Fig. 2，Fig. 3 にそれぞれ示した．NBRO（図中の A）は Hg/HgO 電極を基準として 0.46V 付近から OER 電流，-0.01V 付近から ORR 電流が見られた．また，LiOH 添加で得られた化合物に対して NBRO の触媒活性は OER, ORR ともに非常に高いことが判った．NBRO の LSV から Tafel 勾配を求めた結果, OER は 39 mV/dec, ORR は-41 mV/dec であり，報告されている他の酸素触媒 [1]に比べて低く，かつ OER と ORR に対する二元機能性でも非常に優れていることが明らかとなった．

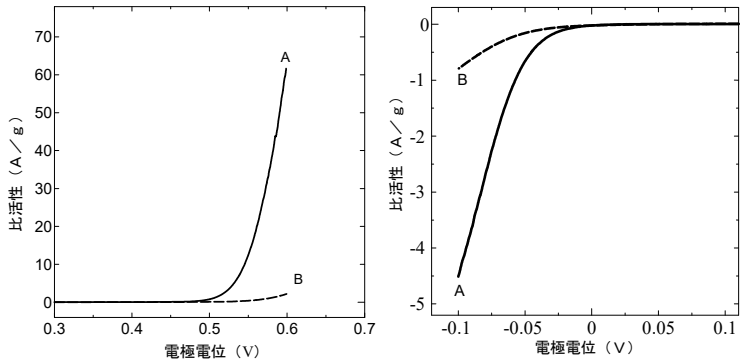


Fig. 2 Specific activity *vs.* potential obtained from SLV for OER (left) and ORR (right) at 1 mV/s, 1600 rpm, and 25 ºC.

参考文献
1) M. L. Lindstrom, *et al.*, JES, 2020, 167, 046507 (see the references).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション15（一般講演）

座長:松本 一彦(京都大学)

2021年3月24日(水) 13:45 ～ 14:45 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3J11(一般講演)] 種々の酸化黒鉛から合成したグラフェンライクグラファイトの PF_6^-アニオン挿入脱離特性

○稲本 純一[1]、關藤 和博[1]、五行 由磨[2]、児島 克典[2]、田村 宜之[2]、松尾 吉晃[1] （1. 兵庫県立大学大学院、2. 昭和電工マテリアルズ）

13:45 ～ 14:00

[3J12(一般講演)] 溶液中の配位状態が黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応に及ぼす影響

○嵯峨根 史洋[1]、鈴木 拓海[1] （1. 静岡大学）

14:00 ～ 14:15

[3J13(一般講演)] Development of High-Performance Aqueous Dual-Ion Batteries Using High-Concentration LiFSI-LiTFSI Bisalt Electrolyte

○LI HUAN[1]、SONG JUNTAE[2]、渡邊 源規[1]、高垣 敦[1,2]、石原 達己[1,2] （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. 九州大学工学研究院応用化学部門 ）

14:15 ～ 14:30

[3J14(一般講演)] アルミニウムアニオン蓄電池における硫黄-炭素複合材料の正極構成の影響

○妹尾 博[1]、小島 敏勝[1]、上村 祐也[2]、佐々木 淳也[2]、津田 哲哉[2] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 大阪大学大学院）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

3J11

種々の酸化黒鉛から合成したグラフェンライクグラファイトの PF_6^- アニオン挿入脱離特性

○稲本 純一[1]、關藤 和博[1]、五行 由磨[2]、児島 克典[2]、田村 宜之[2]、松尾 吉晃[1]
（兵庫県立大院工[1]，昭和電工マテリアルズ株式会社[2]）

Electrochemical PF_6^- intercalation properties of graphene-like graphite synthesized from various graphite oxides
Junichi Inamoto,[1] Kazuhiro Sekito,[1] Yuma Gogyo,[2] Katsunori Kojima,[2] Noriyuki Tamura,[2] and Yoshiaki Matsuo[1]
(University of Hyogo,[1] Showa Denko Materials Co., Ltd.[2])

1．目的

近年、リチウムイオン電池に代わる新たな電池系として黒鉛などの炭素系材料へのアニオン挿入脱離を正極反応に用いるデュアルカーボン電池が注目されている。黒鉛へのアニオン挿入は容量が従来のリチウムイオン電池用正極と比較して小さいことが問題であった。我々は酸化黒鉛（GO）の熱処理により合成するグラフェンライクグラファイト（GLG）を活物質として検討し、黒鉛よりも大きなアニオン挿入脱離容量を示すことを報告している[1]。またこれまでに熱処理温度を変えることで層間距離が異なる GLG を合成し、層間距離が 0.34 – 0.36 nm 程度において最も大きな可逆容量と高いクーロン効率を示すことを明らかにした[1]。一方で熱処理温度の違いにより GLG の含酸素量や結晶性なども変化するため、層間距離以外にもアニオン挿入脱離特性に影響を与える因子が存在する可能性もあった。そこで本研究では GLG のアニオン挿入脱離挙動に影響を与える因子を明確にするため、種々の合成法で得られた GO を原料として GLG を合成し、その電気化学特性の違いを調べた。

2．実験

Brodie 法、Hummers 法、$NaIO_4$ を酸化剤とした合成法[2]により GO を合成し、真空下 700°C で熱処理し GLG を得た（それぞれ B, H, N-GLG700 と表記する）。Brodie 法の GO については 1000°C で熱処理したものも合成した（B-GLG1000 と表記する）。X 線回折測定によりキャラクタリゼーションを行った。これらを PTFE と混錬した合剤電極を作用極、Li 金属を参照極・対極、3 mol dm^{-3} $LiPF_6$/ethyl methyl carbonate (EMC) を電解液として 3 極式セルを構築し電流密度 10 mA g^{-1}、カットオフ電位 2.0 – 4.8 V で定電流充放電測定を行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に得られた GLG の XRD パターンを示す。B-GLG700 と比較して他の GLG ではより高角度側に 002 ピークが認められた。各ピーク位置から計算した層間距離は B-GLG700 で 0.340 nm、B-GLG1000 で 0.336 nm、H-GLG700 で 0.334 nm、N-GLG700 で 0.337 nm であった。Fig. 2 に各 GLG の初回充放電曲線を示す。B-GLG700 が最も低電位から充電が進行し、可逆性が高く、かつ大きな容量を示した。B-GLG1000 は B-GLG700 よりも小さな可逆容量を示したが、これは既報[1]の層間距離と容量の傾向と一致していた。一方で H-GLG700 と N-GLG700 では充電容量、放電容量ともに非常に小さく、可逆容量は黒鉛よりも小さかった。これら 2 種の GLG は B-GLG1000 と比較的近い層間距離を有していたにもかかわらず、その可逆容量が大きく異なったことから、合成法による GO の物性の違いが GLG の充放電特性を大きく左右することが示唆された。当日はそれぞれの GLG の物性値の比較から充放電特性に影響を与える因子についても議論する。

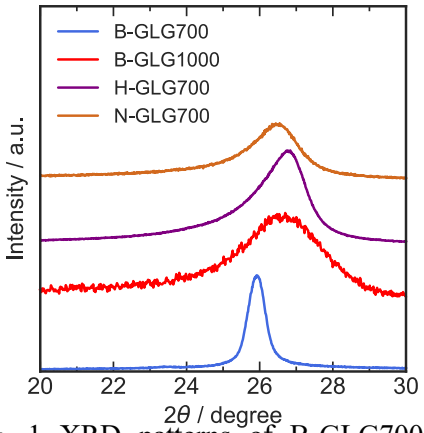


Fig. 1 XRD patterns of B-GLG700, B-GLG1000, H-GLG700, and N-GLG700.

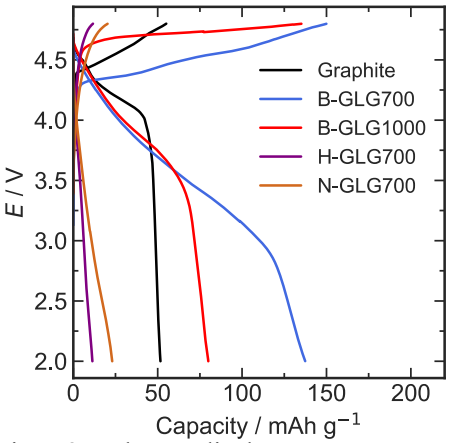


Fig. 2 Charge-discharge curves of B-GLG700, B-GLG1000, H-GLG700, and N-GLG700.

参考文献

[1] J. Inamoto, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **168** (2021) 010528.
[2] P. Ramesh, et al., *Mater. Lett.*, **193** (2017) 305.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J12

溶液中の配位状態が黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応に及ぼす影響

○鈴木拓海，嵯峨根史洋（静大院・工）

Effect of coordination state in solution on anion intercalation / de-intercalation into graphite

Takumi Suzuki, Fumihiro Sagane (Graduate school of Engineering, Shizuoka Univ.)

１．目的

黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応は 4.5 V (vs.Li^+/Li)以上と高電位でおこるため、新規二次電池の正極反応として期待されている。従来のリチウムイオン二次電池の正極反応の活性化障壁が溶液中の溶媒和 Li^+イオンの脱溶媒和に起因するなどの知見が得られているが、アニオン挿入脱離反応についてはまだ明らかではない。そこで本研究ではアニオンの配位状態に着目し、濃厚溶液のようなアニオンの配位状態が異なる電解液を用いてアニオンの配位状態が挿入脱離反応に与える影響を調べた結果について報告する。

２．実験

$LiN(CF_3SO_2)_2$ (LiTFSA)と propylene carbonate (PC)あるいは triglyme (G3)の等モル濃厚溶液を電解液とし、アニオンの配位状態をラマン分光測定を用いて確認した。電気化学測定セルは作用極に高配向性熱分解黒鉛(HOPG)、対極及び参照極に Li 金属を用いた 3 電極セルを構築した。電気化学測定としてサイクリックボルタンメトリーおよび交流インピーダンス測定(測定電位 4.75 V、周波数範囲 100 kHz~0.1 Hz)を行った。交流インピーダンス測定から電荷移動抵抗を見積り、その温度依存性から、$TFSA^-$アニオン挿入脱離反応の活性化エネルギーの値を算出した。

３．結果および考察

Fig.1 にラマン分光測定の結果を示す。図中のピークは C-F 結合の振動に帰属され、フリーアニオンの状態で 740 cm^{-1} 付近にピークを持ち、カチオンと接触イン対を形成することで高波数シフトすることが知られている[1]。よって LiTFSA:PC=1:1 (mol)ではアニオンは接触イオン対を形成、一方 LiTFSA:G3=1:1 (mol)ではフリーアニオンの状態を維持していることが確認できる。

サイクリックボルタンメトリー測定より、いずれの電解液においても $TFSA^-$の挿入脱離による可逆的な酸化還元電流が確認された。また、交流インピーダンス測定から電位依存性を示す 1 つに円弧成分が確認されたことより、この円弧成分を黒鉛電極/電解液界面における電荷移動抵抗と帰属した。電荷移動抵抗の温度依存性を Fig.2 に示す。いずれの電解液においてもアレニウス型の温度依存性を示し、$TFSA^-$アニオンの黒鉛電極/電解液界面における活性化エネルギーの値は LiTFSA:PC=1:1 (mol)で 58 kJ mol^{-1}、LiTFSA:G3=1:1 (mol) で 51 kJ mol^{-1} となった。これは我々が過去に報告してきた 1.0 mol dm^{-3} LiTFSA/PC の結果(28 kJ mol^{-1})よりも著しく大きい。ラマンの結果より、LiTFSA:PC=1:1 (mol)は接触イオン対が活性化障壁となり活性化エネルギーが大きくなったと考えられる。一方、LiTFSA:G3=1:1 (mol)ではフリーアニオンの状態を維持しているにもかかわらず活性化エネルギーは高い値を示した。そこでイオン液体(N-methyl-N-propylpiperidiumTFSA)を電解液とし、同様の実験を行ったところ活性化エネルギーの値は 54 kJ mol^{-1} と高い値を示した。これはアニオンが周囲のカチオンから静電相互作用を受けており、活性化エネルギーが高くなったと考えられる。このようにアニオンはフリーな状態なのにもかかわらず活性化障壁は高い値を示した。これは、アニオン挿入脱離反応においてアニオンの配位状態だけが活性化障壁を決めるものではないことを示唆する結果となった。

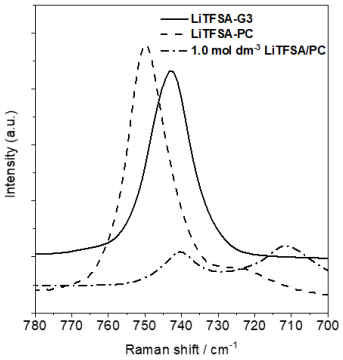


Fig.1 Raman spectra for LiTFSA:G3=1:1 (mol), LiTFSA:PC=1:1 (mol) and 1.0 mol dm^{-3} LiTFSA/PC.

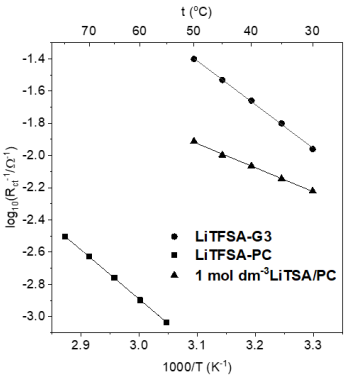


Fig.2 Temperature dependency of the charge transfer resistances.

[1] T. Kimura, K. Fujii, Y. Sato, M. Morita and N. Yoshimoto, *J. Phys. Chem. C* 2015, **119**, 33, 18911-18917

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J13

LiFSI-LiTFSI の 2 成分系高濃度水電解液用いた高性能デュアルイオン電池

○ *Li Huan*, Song Jun Tae, 高垣敦, 渡邊源規, 石原達己(九大)

Development of High-Performance Aqueous Dual-Ion Batteries Using High-Concentration LiFSI-LiTFSI Bisalt Electrolyte

Huan Li,[1] Jun Tae Song, [2] Atsushi Takagaki,[1,2] Motonori Watanabe, [1,2] and Tatsumi Ishihara[1,2] (International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), [1] Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University [2])

---

1. Introduction

For a viable alternative to lithium ion batteries, dual-ion battery is required to enhance the cycle stability and rate property, benefitting from the intercalation of both anion and cation into the electrode from the electrolyte. Meanwhile, compared to organic dual-ion battery, aqueous electrolyte can be a safe alternative due to its intrinsically nonflammable advantage. In our previous work, a broadened electrochemical stability window of 3.1 V can be obtained as well as inhibited water electrolysis by developing a high-concentration water-in-bisalt electrolyte. Development of adequate electrode materials with higher energy densities are strongly required for an aqueous dual-ion battery. In this study, KS6 carbon was used for FSI^- and $TFSI^-$ anion intercalation and the different anode materials were studied.

2. Experimental

The high concentration aqueous bisalt electrolyte was prepared by dissolving LiFSI (Kishida Chemistry, 99.9%) and LiTFSI (Kishida Chemistry, 99%) as the molar ratio of 9:1 in water (HPLC grade). The CR2032-type coin cell was used to carry out the electrochemical performance of the full cell. Synthetic graphitic carbon (TIMICAL TIMREX KS6, 26 m^2/g; Particle Size, d90) was used for the cathode. Activated carbon (AC, 2057 m^2/g; pore size: 0.8-0.9 and 1.2 nm), $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO, spinel, nanopowder, ＜200 nm), V_2O_5 (FUJIFILM Wako Pure Chem. Corp.) and synthesized Mo_6S_8 [1] were used for the active materials of anode, respectively. The discharge or charge measurement was performed by capacity cut-off of 100 mAh/g for the charging process because the electrode activation and SEI formation process occurred in the initial cycles.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the cycling performances of the full cells using AC, LTO, V_2O_5 and Mo_6S_8 as anode materials at a current density of 0.1 A/g. In the 1st cycle, specific discharge capacities of 26, 16, 30 and 34 mAh/g were displayed for the KS6/AC, KS6/LTO, KS6/V_2O_5 and KS6/Mo_6S_8, respectively. Afterwards, all the full cells exhibited tendency of increased capacity for the initial several cycles. The relatively low specific capacity for the initial several cycles may be due to the SEI layer formed on the anode surface. [2] After the activated process of the electrode, the KS6/V_2O_5 cell shows fast capacity fading, indicating the unstable structure after charge-discharge cycles. For the KS6/AC and KS6/LTO cell, gradual capacity fading was also observed. When Mo_6S_8 was used as the anode, the KS6/Mo_6S_8 showed a stable capacity of ca.60 mAh/g and negligible capacity fading after 20 cycles, suggesting excellent cyclic stability of the battery system. In conclusion, among the four kinds of anode materials, Mo_6S_8 exhibited the highest specific capacity as well as better stability.

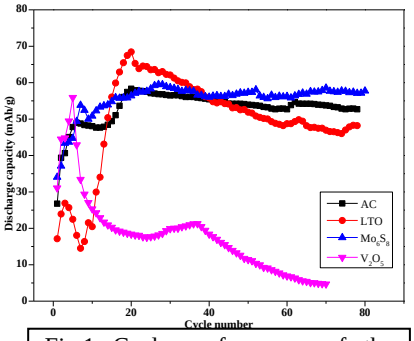


Fig.1 Cycle performance of the discharge capacity of the cell using AC, LTO, V_2O_5, and Mo_6S_8 anode at 100 mA/g.

(1) E. Lancry, E. Levi, A. Mitelman, et al., *J. Solid State Chem.* **179(6),** 1879-1882 (2006).
(2) L. Suo, D. Oh, Y. Lin, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **139,** 18670-18680 (2017).

Acknowledgement

This work was financially supported by the Feasibility Study on New Technology for Energy and Environment from the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Japan.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J14

アルミニウムアニオン蓄電池における硫黄-炭素複合材料の正極構成の影響

○妹尾　博[1]，小島敏勝[1]，上村祐也[2]，佐々木淳也[2]，津田哲哉[2]（産総研[1]，阪大院工[2]）

Cathode Construction Using Sulfur-Carbon Composite in Aluminum-Anion Rechargeable Battery
Hiroshi Senoh,[1] Toshikatsu Kojima,[1] Yuya Uemura,[2] Junya Sasaki,[2] and Tetsuya Tsuda[2]
(AIST,[1] Graduate School of Engineering, Osaka Univ.[2])

１．目的

“電気の缶詰”とも言われるアルミニウム（Al）を金属負極とした場合，その理論容量は重量あたり 2980 mAh g^{-1} とリチウムに比べて若干劣るものの，体積あたり 8046 mAh cm^{-3} と既存の金属負極の中では最も高い．Al 負極，塩化アルミニウムアニオンを含む電解質，硫黄と PEG から合成した硫黄-炭素複合材料[1]（SPEG）正極を組み合わせたアルミニウムアニオン蓄電池[2]（AARB）は，レアメタルフリーであるため安価で資源枯渇のリスクが低い上，高エネルギー密度かつ高出力密度を兼ね備えた蓄電池となりうる．

複合材料を電極化する際，これまでは PTFE を結着剤として用い，バッチ式での検討[3]を行ってきた．これを連続式にすべく，今回は塗工法で適用できる結着剤を検討し，正極特性に及ぼす影響について報告する．

２．実験

硫黄-炭素複合材料を正極活物質とし，これに導電助剤としてアセチレンブラック（AB），および種々の結着剤を，所定の割合で溶媒を加えつつ混合した．作製したスラリーを厚さ 10 μm の Mo 箔に塗工して乾燥したものを正極とした．電解質として 61.0-26.0-13.0 mol% $AlCl_3$–NaCl–KCl 無機イオン液体および 60.0-40.0 mol% $AlCl_3$–[C_2mim]Cl（1-ethyl-3-methylimidazolium chloride）イオン液体の 2 種類を用いた．セパレータとしてガラスフィルターを，負極には金属 Al 板を用いて Ar グローブボックス内で測定セルを作製し，120°C の恒温槽内で充放電試験を行った．

３．結果および考察

様々な結着剤を用いて塗工法で作製した正極について，2 種類の電解質中で充放電挙動を調べた．その一例として SPEG:AB:PVdF = 85:10:5 で作製した正極/$AlCl_3$–NaCl–KCl 電解質/Al 負極セルの充放電曲線を Fig. 1 に示す．リチウム蓄電池の場合[1]と同様に，このアニオン蓄電池においても SPEG 正極は放電よりスタートした．この正極は SPEG が 3.9 mg cm^{-2} とほぼ実用レベルとして遜色ない目付量で，かつ AB が 10 wt.%という比較的少ない条件にも関わらず，放電容量は約 100 mAh g^{-1} に近い値（硫黄換算で約 150 mAh g^{-1}）を示した．折り返しの充電曲線では，1.1 V 付近に硫黄の酸化反応に起因するプラトー[3]が僅かに観察された．2 サイクル目は 1 サイクル目と比べて容量がやや増大したが，これは粘性の高い電解質が徐々に含浸して，正極の有効利用率が上がったためと考えられる．しかし，その後はサイクルに伴って容量が減少した．他方，同じ SPEG-AB-PVdF 正極/$AlCl_3$–[C_2mim]Cl 電解質/Al 負極セルで充放電を行なったところ，容量は半分程度しか得られなかった．これは $AlCl_3$–[C_2mim]Cl 電解質中での PVdF の分解[4]に起因していると考えられる．

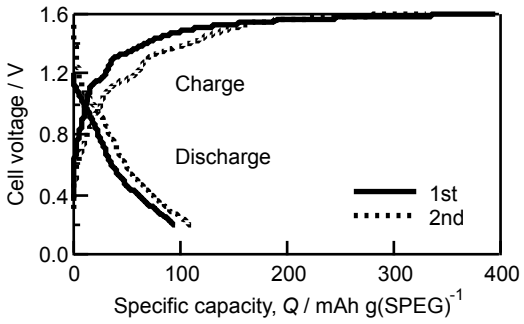


Fig. 1　Discharge-charge curves at 120˚C of SPEG-AB-PVdF/$AlCl_3$-NaCl-KCl/Al cell. Current: 0.1C (1C = 500 mA g^{-1}).

このように硫黄-炭素複合材料を用いて，塗工法により作製した実用的な正極は，AARB において作動することを確認した．

(1) T. Kojima, H. Ando, N. Takeichi, and H. Senoh, *ECS Trans.* **75**, 201 (2017).
(2) T. Tsuda, J. Sasaki, Y. Uemura, T. Kojima, H. Senoh, and S. Kuwabata, PRiME2020 L02-2952.
(3) 佐々木淳也, 上村祐也, 津田哲哉, 小島敏勝, 安藤尚功, 妹尾 博, 桑畑 進, 2019 年電気化学秋季大会 1K19.
(4) 津田哲哉，桑畑 進，*電気化学*, **86(Winter)**, 305-310 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション16（一般講演/学生講演）

座長:池澤 篤憲(東京工業大学)

2021年3月24日(水) 15:15 〜 16:00 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3J15(一般講演)] 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

○田代 駿介[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院地球環境学堂、3. 京都大学産官学連携本部）

15:15 〜 15:30

[3J16(学生講演)] マイクロメーターサイズの貫通孔を有する LFP/ACハイブリッド構造を用いた高入出力正極の開発

○山田 三瑠[1]、渡邉 達也[1]、郡司 貴雄[1]、安藤 信雄[2]、中村 将[3]、板垣 薫[4]、杣 直彦[4]、林 成実[5]、大阪 武男[2]、松本 太[1] （1. 神奈川大学、2. 神奈川大学工学研究所、3. 長岡工業高等専門学校、4. 株式会社ワイヤード、5. 新潟県工業技術総合研究所）

15:30 〜 15:45

[3J17(一般講演)] 放射性バナジウム^{48}Vを元素プローブとした膜透過測定による VRFB用膜の評価

○白﨑 謙次[1] （1. 東北大学）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

3J15

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

○田代駿介[1]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1,2]，近藤靖幸[2]，横山悠子[3]，安部武志[1,2]
（京大院工[1]，京大地球環境学堂[2]，京大産官学連携本部[3]）

Charge-discharge behavior of Sr-Fe layered perovskite oxides in alkaline media
Shunsuke Tashiro,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1,2] Yasuyuki Kondo,[2] Yuko Yokoyama,[3] and Takeshi Abe[1,2] (Kyoto Univ.[1], Kyoto Univ. Hall of Global Environmental Research[2], Kyoto Univ. SACI[3])

１．目的

現在、低価格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，Fe イオンの酸化還元に伴う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]．一方で、この充放電反応機構は明らかになっていない部分が多い．そこで，本研究では 1）先行研究で用いられていた 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液に加え，中性溶液である 0.1 mol dm^{-3} KCl 水溶液を電解液として用い，電気化学的挙動を比較することにより，充放電反応機構を検討することおよび，2）先行研究で $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の初回放電生成物と予想されていた $LaSr_3Fe_3O_{10-2x}(OH)_{2x}\cdot yH_2O$ を化学的に合成し，$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ との電気化学的特性の差異を評価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[2]．また，合成した $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ を還元し，その後，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．還元は水素還元処理および NbO 粉末を還元剤として用いた真空熱処理[3]の 2 つの方法で行った．得られた粉末のキャラクタリゼーションには X 線回折（XRD）測定を用いた．電気化学測定として，三極式セルを用いたサイクリックボルタンメトリー（CV）および充放電測定を行った．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カーボンペーパー上に塗布したものを用いた．また、対極には白金メッシュ，参照極には銀塩化銀電極，電解液にはアルゴンを飽和させた 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液を使用した．

３．結果および考察

$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の CV 結果から，KCl 水溶液中で得られた酸化電流ピークは，KOH 水溶液中で得られた値より小さいことが明らかとなり，酸化反応には OH^- が関与していることが示唆された．Fig. 1 に各電解液における $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の充放電測定結果を示す．KCl 水溶液中で得られた充放電曲線から，中性溶液中では初回還元反応のみ進行し，後続する酸化還元反応はほぼ進行しないことが明らかになった．

2 サイクル目の還元反応における pH 依存性を明らかにするため，KOH 水溶液中で 1 サイクルの還元および酸化を行った後，電解液を KCl 水溶液に入れ替えて還元容量の測定を行った．その結果，入れ替え後に得られた還元容量は，電解液を入れ替えずに得られた容量と同程度であり，KOH 水溶液中で酸化により生成した化合物が再還元することを明らかにした．

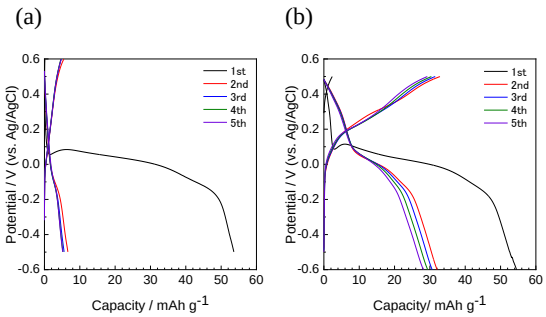


Fig. 1. Charge-discharge curves of $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ composite electrodes in (a) 0.1 mol dm^{-3} KCl and (b) 0.1 mol dm^{-3} KOH at a current density of 100 μA.

$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の反応機構の詳細および $LaSr_3Fe_3O_{10-2x}(OH)_{2x}\cdot yH_2O$ のキャラクタリゼーション，電気化学的特性については、当日発表する．

(1) K. Miyazaki, Y. Miyahara, T. Fukutsuka, and T. Abe, *21st International Conference on Solid State Ionics*, Italy (2017).
(2) J. H. Kim, K. T. Lee, Y. N. Kim, and A. Manthiram, *J. Mater. Chem.* **21**, 2482-2488 (2011).
(3) V. Øygarden, H. Fjellvåg, M. H. Sørby, and A. O. Sjåstad, *Inorg. Chem.* **55**, 7630-7636 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J16

マイクロメータサイズの貫通孔を有する LFP/AC ハイブリッド構造を用いた高出力正極の開発

○山田 三瑠[1], 渡邉 達也[1], 郡司 貴雄[1], 安東信雄[2], 中村 奨[3], 板垣 薫[4], 杣 直彦[4], 林 成実[5], 大坂武男[2], 松本 太[1]（神奈川大学[1], 神奈川大学工学研究所[2], 長岡工業高等専門学校[3], 株式会社ワイヤード[4], 新潟工業技術総合研究所[5]）

Development of High-Power Cathodes with LFP/AC Hybrid Structure Having Micrometer-Sized Through-Holes
Mitsuru Yamada[1], Tatsuya Watanabe[1], Takao Gunji[1], Nobuo Ando[2], Susumu Nakamura[3], Kaoru Itagaki[4], Soma Naohiko[4], Narumi Hayashi[5], Takeo Ohsaka[2], Futoshi Matsumoto[1], (Kanagawa University[1], Research Institute for Engineering, Kanagawa University[2], Electrical and Electronic Systems Engineering[3], Wired Co. Ltd.[4], Industrial Research Institute of niigata prefecture[5],)

1．目的

リチウムイオン二次電池(LIB)は、電池容量の向上と同時に電池の出力特性の改善も大きな課題となっている。出力特性の改善には材料の開発・電極デザインの改良など、様々なアイディアが出されている。我々はこれまで LIB の正極材料とキャパシタに用いられる活性炭(AC)を 1 つの電極にハイブリッド化することで LIB の正極として高出力化が可能であることを報告してきている[1, 2]。オリビン鉄($LiFePO_4$, LFP)/AC ハイブリッド正極において、高電流密度での放電においては高出力特性を有する AC が放電反応において機能し、放電反応の途中において高容量を有する LFP 側から AC 側へエネルギー移動が起こり、このハイブリッド正極材料は高エネルギー密度と高出力密度の両方の要求を満たすことができる。正極に必要な因子は、エネルギー移動（電子移動）に伴って Li^+イオンも AC 側から LFP 側に移動しなければならず、電極に穴が空いていることである(Fig. 1)。本研究ではさらなる高速放電特性や高容量化を目指し、AC の目付割合を検討することによって、LFP/AC 比が電池性能にどのような影響を与えるか調べた。

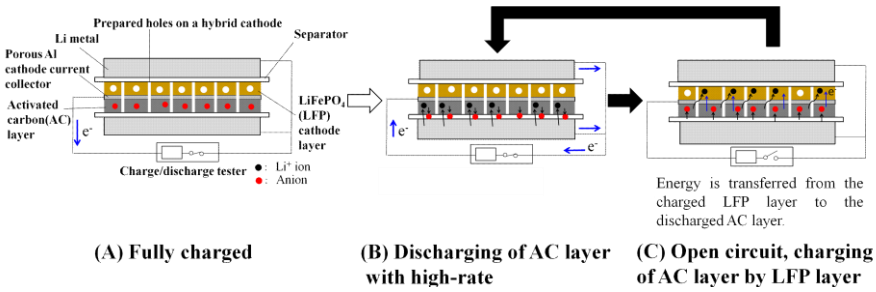


Fig. 1　穴あき LFP/AC ハイブリッド電極における高速放電機構

2．実験

集電箔の片面に LFP 層、もう一方の片面に AC 層を形成した。ピコ秒パルスレーザーで開口率 0.5 %、開口径 20 μm となるように穴あけを行った。Li 金属を負極として電池を作製した。高電流でのレート試験を行った。レート試験は 0.1C で充電を行った後、AC 容量分を 20 C にて急速放電を行い、その後、5 分休止し、再び 20 C にて急速放電を行うことを 7 回繰り返した。最後に 0.1 C で残容量を放電した。7 回の急速放電の合計の容量を放電容量とした。

3．結果および考察

Fig. 2 に穴あけ、穴なし電極で作製した電池のレート試験結果を示す。穴あき LFP/AC 正極では、100 $mAhg^{-1}$ まで総放電容量が観察されたが、穴なし LFP/AC 正極の場合にはほとんど放電容量が観察されなかった。7 回の 20C 放電によって得られる総放電容量に違いが見られた。急速放電に使う C レートを変えて実験を行ったところ、穴あき LFP/AC 正極のレート特性が従来の正極に比べて大きく向上することが分かった。

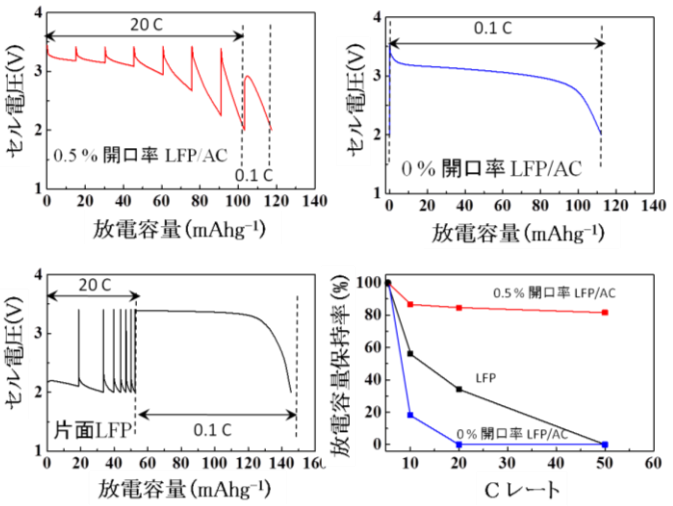


Fig. 2　LFP/AC ハイブリッド正極での急速放電における放電曲線および出力特性試験結果

参考文献

(1) Takashi Tsuda *et.al.*, *Electrochimica Acta*, **298**, 827-834 (2019)
(2) 津田喬史他, *Electrochemistry*,**85(8)**,447-450 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J17

放射性バナジウム ^{48}V を元素プローブとした膜透過測定による VRFB 用膜の評価

○白崎謙次 [1]（東北大 [1]）
Evaluation of ion-exchange membranes by permeability measurements using ^{48}V radiotracer for VRFB
Kenji Shirasaki,[1] (Tohoku Univ.[1])

1．目的

バナジウム・レドックスフロー電池（Vanadium Redox-Flow Battery 略して VRFB, Fig. 1）は, バナジウムの 2 組の可逆な酸化還元対（V^{3+}/V^{2+}, VO^{2+}/VO_2^{+}）を利用し, イオンの価数変化によって充放電を行う電力貯蔵用二次電池の一つであり, 1986 年に M. Skyllas-Kazacos らによって提案された [1]. VRFB において, 隔膜を介した活物質の混合は電流効率の低下や自己放電をまねく重要な課題である. VRFB の隔膜にはイオン交換膜が用いられるが, 現状では実用特性の評価手法の決定打が提案されていない. これは, 両極に同一元素を用いるため膜透過の定量評価が極めて困難であることにある. 発表者は, 放射性バナジウム ^{48}V を元素プローブとして用いることにより, 膜透過の定量評価を可能とする方法を提案した [2]. 本発表では, 陽イオン交換膜として Nafion117, 陰イオン交換膜として Selemion APS を取り上げ, 電池の充電又は放電状態におけるバナジウムイオンの膜透過（拡散）について評価した.

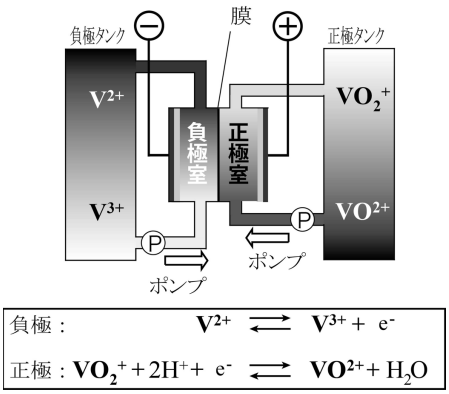
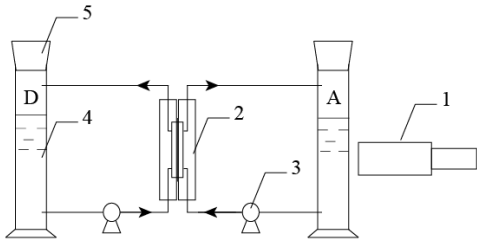


Fig. 1 VRFB の概略図

2．実験

天然バナジウムのキャリアを含む放射性バナジウム ^{48}V（半減期 16 日, 983 keV 等のγ線を放出）は, 東北大学電子光理学研究センターの直線加速器にてバナジウム酸化物へのγ線照射により製造した. また, キャリアフリーの ^{48}V は, 同大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターのサクロトロンにて Ti 板への重水素照射により製造した. ^{48}V はイオン交換カラムクロマトグラフィーにより精製し, 活物質溶液を調製した. 活物質溶液に含まれる ^{48}V の定量は Ge 半導体検出器（ORTEC 製）を用い, 全バナジウム量の定量には ICP-AES（ICPS-7500、島津製作所製）を用いた. 膜透過の評価は, 従来の膜透過評価セルに Ge 半導体検出器を設置し（Fig. 2）, 片側に $MgSO_4$ 溶液を用いた方法と両側にバナジウム溶液を用いる方法の比較により行った.



1 - High pure Ge semiconductor detector; 2 - Flange-type cell; 3- Pump; 4 - Cylindrical tank; 5- Rubber plug

Fig. 2 膜透過測定装置

3．結果および考察

陽イオン交換膜である Nafion117 を用い, 片側に $MgSO_4$ 溶液を用いた場合のバナジウムイオンの各酸化状態の膜透過挙動を Fig. 3 に示す. いずれの酸化状態においても膜透過量は概ね 10^{-6} cm^2/min の桁であり, 既報 [2] と同程度であった. 一方, 陰イオン交換膜である Selemion APS を用いた場合, 膜透過量は非常に小さくなり, カチオン種であるバナジウムイオンの膜を介した移動が抑制されていることが分かった. また, 完全充電状態および完全放電状態における両極バナジウムイオンの移動を評価したので、これらについて報告する.

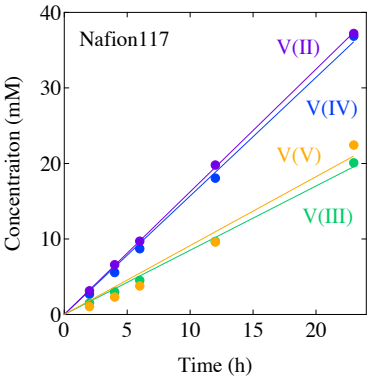


Fig. 3 バナジウムイオンの各酸化状態の濃度勾配による膜透過挙動

(1) M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* **22** 59 (1988).
(2) K Shirasaki, T. Yamamura, *J. Membrane Science* **592** 117367 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8.電池の新しい展開

セッション17（一般講演）

座長:佐野 光(国立研究開発法人産業技術総合研究所)

2021年3月24日(水) 16:00 ～ 16:45 S8-3会場 (オンライン)

Zoomはこちら

共催：電池技術委員会

[3J18(一般講演)] 銅ナノワイヤー/銅繊維シート電極を用いた新規蓄電素子の電気化学的特性評価

○長谷川 雅人[1]、村松 大輔[2]、塚田 学[1]、星野 勝義[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院、2. (株)巴川製紙所）

16:00 ～ 16:15

[3J19(一般講演)] 銀ナノワイヤー/金属繊維シート集電体構造から成る新規蓄電素子の作製と物性

○清村 雄也[1]、村松 大輔[2]、塚田 学[1]、星野 勝義[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院、2. （株）巴川製紙所）

16:15 ～ 16:30

[3J20(一般講演)] コバルトナノワイヤー/銅繊維シート電極の作製と特性評価

○中村 圭太[1]、村松 大輔[2]、塚田 学[1]、星野 勝義[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院、2. （株）巴川製紙所）

16:30 ～ 16:45

©公益社団法人 電気化学会

3J18

銅ナノワイヤー/銅繊維シート電極を用いた新規蓄電素子の電気化学的特性評価

○長谷川雅人[1]，村松大輔[1,2]，塚田学[1]，星野勝義[1]（千葉大学大学院[1]，(株)巴川製紙所[2]）

Electrochemical characterization of new power storage devices using CuNW/copper fiber sheet electrodes

Masato Hasegawa,[1] Daisuke Muramatsu,[2] Satoru tsukada,[1]and Katsuyoshi Hoshino[1] (Chiba Univ.,[1] TOMOEGAWA[2])

1．目的

リチウムイオン電池を始めとする多くの2次電池は有機電解液を使用した非水系のものである。非水系の蓄電素子には広い電位窓を持つという利点があるが、短絡や過充電によって発熱をもたらし、やがて有害なガスの発生や火災、爆発を引き起こす可能性がある[1]。そのような中、本研究室では銅と水系電解液による蓄電素子の作製を検討してきた。銅は銀に匹敵する電気伝導度を持ち、水系電解液と組み合わせることで火災、爆発の危険性も低下させることが可能である。しかしながら、水系電解液は限られた電位窓しかとれず、容量が小さくなる。そこで本研究では、電解を利用した自己組織化法で銅ナノワイヤー(CuNW)を電極上に堆積させ容量発現の重要なパラメータである実表面積を向上させることで容量の増加を目指した[2,3]。さらに、集電体には直径20 μmの金属繊維が絡み合って構成される銅繊維シートを選択した。この銅繊維シート上にCuNWを堆積させた電極を用いて蓄電素子を作製し、電気化学的特性の検討を行った。

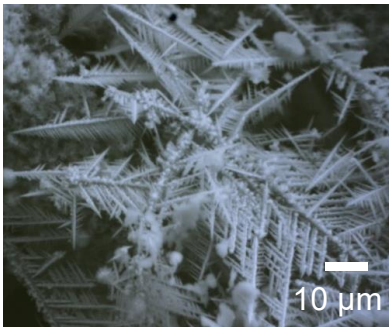


Fig. 1 SEM images of CuNW on a Cu fiber sheet.

2．実験

CuNW電極は次の手順により作製した。テトラアンミン銅錯体のアンモニア水溶液に、金属繊維シートと白金板を浸漬し、参照電極に対して銅繊維シートに-1.45 Vの電位を印加することにより自己組織的にCuNWを形成した。作製したCuNWの形態は、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。得られたCuNW電極について、3電極式の電解セルを用いたサイクリックボルタンメトリーおよび定電流充放電測定を行うことで、蓄電特性を評価した。

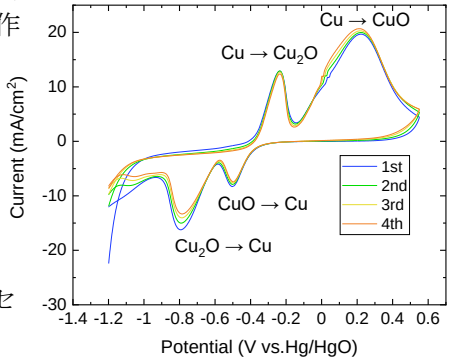


Fig. 2 Cyclic voltammograms of the CuNW / Cu fiber sheet electrode in 0.2 M KOH at a sweep rate of 50 mV/s

3．結果および考察

作製したCuNWのSEM像をFig. 1に示す。CuNWは銅繊維表面上にデンドライト状に生成されていることが分かる。Fig. 2にCuNW電極のサイクリックボルタンモグラムを示す。数回の電位掃引ではあるが、くり返し特性に優れた大電流が流れ、蓄電素子として適することがわかる。また、各ピークは主にCuからCu_2O及びCuOが生じる反応とその逆反応であることが、これまでの検討からわかっている。サイクリックボルタンメトリーの結果を元に、充放電範囲を-1.2～0.55 V(vs.Hg/HgO)、電流密度を10 mA/cm^{2}として定電流充放電試験を行った。その結果をFig. 3に示す。初期のサイクルでは容量が増加し続ける特異な挙動を示し、最大容量は2.7 mAh/cm^{2}に達した。その後、1000回充放電時では容量は2.1 mAh/cm^{2}となり、銅繊維シートのみの電極を上回る結果となった。この原因としてはCuNWを担持させることで電極の実表面積が増加し効率よく酸化還元反応が行われたためである。また、酸化還元反応を繰り返すことによって電極に構造変化が生じ、多孔質構造が形成されるために容量が変化したと考えられる。より実際の蓄電素子の形態に近い2電極セルでの特性評価の結果については当日報告する。

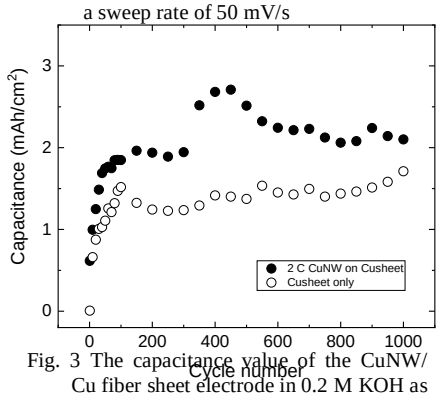


Fig. 3 The capacitance value of the CuNW/ Cu fiber sheet electrode in 0.2 M KOH as a function of the cycle number.

(1) Doughty, D., Roth, E. P., *Electrochem. Soc.*, **21,** 37–44 (2012).
(2) Y. Asano, K. Nakaoka, K. Murashiro, T. Komatsu, K. Hoshino, *Mater. Lett.*, **81**, 162–164 (2012).
(3) 星野勝義，楠見嵩史，中岡　啓，日本画像学会誌, **55**, 512-518 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J19

銀ナノワイヤー/金属繊維シート集電体構造から成る新規蓄電素子の作製と物性

○清村雄也[1]，村松大輔[1,2]，塚田学[1]，星野勝義[1]（千葉大院工[1]，㈱巴川製紙所[2]）

Preparation and Physical Properties of a New Power Storage Element Consisting of a Silver Nanowires/Metal Fiber Sheet Current Collector Structure

Yuya Kiyomura,[1] Daisuke Muramatsu,[2] Satoru tsukada,[1]and Katsuyoshi Hoshino[1] (Chiba Univ.,[1] TOMOEGAWA Co., LTD.[2])

１．目的

当研究室では、電解自己組織化を用いた簡便な方法でナノワイヤー構造をもつコバルトや銅、銀を形成することに成功し、これらを蓄電素子の活物質として利用する研究を行ってきた[1]。その中でも銀ナノワイヤー（以下、AgNWと記述する）は、大きな蓄電能を示すが、充放電を繰り返すとナノワイヤーが凝集するため蓄電能が急激に劣化する問題があった[2]。

そこで、先行研究で用いていた平板状の集電体（例えば、ITOガラス基板）の代替として、多孔質構造をもつ金属繊維シートの利用を考えた。金属繊維シートを集電体に用いることで、AgNW同士の重なりが低減し、その凝集を防止できる。また、集電体自身の酸化還元反応も利用できるため、AgNW電極のさらなる容量増大が期待できる。本研究では、銅繊維シート上にAgNWを堆積し、得られたAgNW/銅繊維シート電極の充放電能を２電極式セルを用いて調べた。その後、充放電反応に伴う電極の形態変化を観察した。

２．実験

硝酸銀を含む水溶液を電解液として、動作電極に銅繊維シート、対向電極に白金板、参照電極に Hg/HgO 電極を用いて、動作電極に–1.04 V vs. Hg/HgO の電位を印加することにより、銅繊維シート上に AgNW からなる薄膜を形成させることで、AgNW/銅繊維シート電極を作製した。以下、この電極を AgNW（Cu）電極と称する。動作電極に AgNW（Cu）電極、対向電極に活性炭電極を用いて、0.1 M の水酸化リチウム水溶液中でサイクリックボルタンメトリーおよび定電流充放電試験を行うことで電気化学特性を調べた。

３．結果および考察

Fig. 1 に AgNW(Cu)電極のサイクリックボルタンモグラムを示す。0.4 V の酸化波と–0.25 V の還元波は、AgNW による Ag/Ag_2O の反応に対応する[2]。その他の酸化還元波は、銅繊維シートの酸化還元反応に由来する[3]。このことから、AgNW と銅繊維シートの反応を組み合わせることで、大きな容量が期待できる。酸化反応を充電、還元反応を放電と見立てて充放電試験を行ったところ、結果として、充放電のサイクルを繰り返すごとに 2.5 mAh 以上の容量まで増大した。次に、充放電の繰り返しに伴う容量増加のメカニズム解明のために SEM 観察を行った。Fig. 2 に充放電前後の AgNW(Cu)電極の SEM 像を示す。充放電試験後の AgNW(Cu)電極では集電体の繊維が互いに融合し、AgNW と複雑な網目状構造を有する堆積物となっていた。このような堆積物の実表面積増加が、容量増加の要因の１つであることが示唆された。

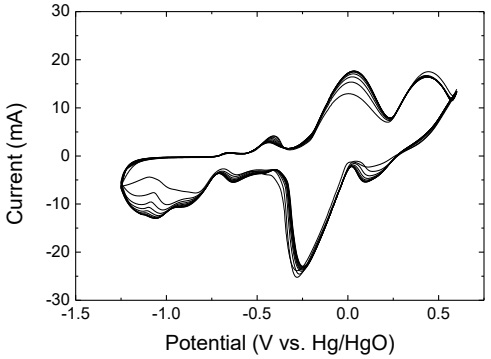


Fig. 1 Cyclic voltammograms of a AgNW(Cu) electrode in 0.1 M LiOH aq. at a sweep rate of 20 mV/s.

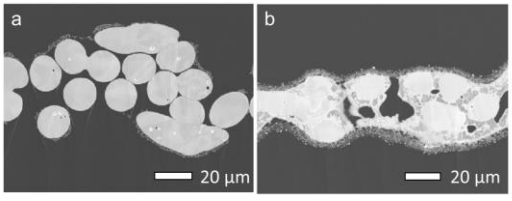


Fig. 2 SEM images of a AgNW(Cu) electrode (a) before and (b) after charge/discharge test.

４．参考文献

1)Y. Asano, T. Komatsu, K. Murashiro, K. Hoshino, *J. Power Sources*, **196**, 5215-5222 (2011). 2)山田　理央，星野　勝義，第 6 回 JACI/GSC シンポジウム講演要旨集 B-32 (2017). 3)S. D. Sachin, A. Sarker, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, 252-259 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J20

コバルトナノワイヤー/銅繊維シート電極の作製と特性評価

○中村 圭太[1]，村松 大輔[1,2]，塚田 学[1]，星野 勝義[1]（千葉大工学研究院[1]，(株)巴川製紙所[2]）
Preparation and Characterization of CoNW/Cu fiber Sheet Capacitor Electrodes
Keita Nakamura,[1] Daisuke Muramatsu,[2] Satoru Tsukada,[1] and Katsuyoshi Hoshino[1]
(Chiba Univ.,[1] TOMOEGAWA Co., LTD.[2])

１．目的

近年、電池を大幅に上回るパワー密度をもちながら、高いエネルギー密度も併せ持つ電気化学キャパシタが注目されている。特に電極材料のレドックス反応を利用したレドックスキャパシタは、電気二重層キャパシタを上回る大容量が期待されている。

本研究室では、独自の電解還元法により自己組織的に ITO 基板上に作製したコバルトナノワイヤー(CoNW)が、充放電容量の大きなレドックスキャパシタとして動作することを見いだした[1,2]。しかし、ITO が高価であること、平面状の基板ではナノワイヤーの重なりが起きてしまい大きな表面積が十分に活かせない、などの問題があった。

本研究では、より安価で多孔質な集電体材料である銅繊維シート上に CoNW を作製した。多孔質な繊維シートを用いることで、容量増大に寄与する実表面積を向上させ、大容量化が期待できる。

２．実験

コバルトアンミン錯体を含む水溶液を電解液とし、動作電極に銅繊維シート、対向電極に白金板を用い、Ag/AgCl 参照電極に対して –1.07 V の電位を印加することにより、銅繊維シート上に CoNW を形成した。得られた CoNW 担持銅繊維シート（以下、CoNW 電極）を動作電極として、サイクリックボルタンメトリー及び定電流充放電試験を行い、蓄電特性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に CoNW 電極の SEM 像を示す。これより、銅繊維シート上に 10～80 μm 程度の長さをもつ CoNW が形成されていることがわかる。

Fig. 2 に CoNW 電極のサイクリックボルタモグラムを示す。数回の掃引ではあるが、繰り返し特性に優れた大電流が流れ、蓄電素子として機能することが示唆された。各ピークについては既報[3]から帰属が可能であり、–0.3～0.3 V にかけてのピークは銅繊維シート由来の酸化反応であり、–0.8～–0.4 V にかけてのピークはその逆反応に対応する還元反応である。また、0.4 V 付近のピークは CoNW 表面の酸化反応、0.1 V 付近のピークはその逆反応に対応する還元反応である。

上記の結果を元に、–1.2～0.55 V の電位範囲で繰り返し充放電試験を行った時の容量と繰り返し回数の関係を Fig. 3 に示す。100 サイクル辺りから容量が急激に増加し、300 サイクル以降も緩やかに増加し続けた。最大容量は 2.41 mAh に達し、これは銅繊維シート単独の 2 倍以上の容量に相当する。

その他の結果と動作条件の最適化の詳細については当日報告する。

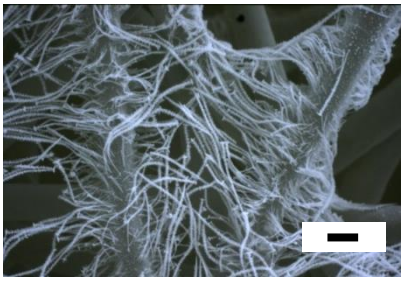


Fig. 1 SEM image of CoNW/Cu fiber sheet electrode. Scale bar: 20 μm.

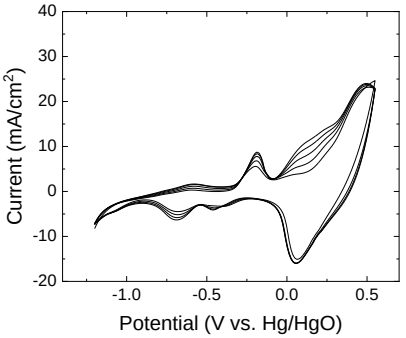


Fig. 2 Cyclic voltammograms of the CoNW/Cu fiber sheet electrode in 0.1 M LiOH at a sweep rate of 50 mV/s.

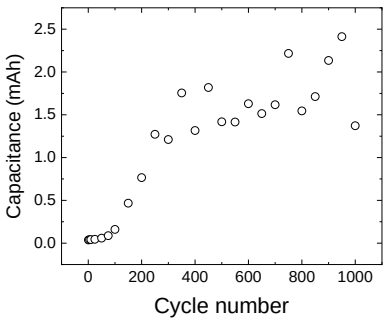


Fig. 3 The capacitance values of the CoNW/Cu fiber sheet electrode in 0.1 M LiOH as a function of the cycle number.

1) *J. Power Sources*, **196**, 5215‑5222 (2011).
2) *Mater. Chem. Phys*., **204**, 132-140 (2018).
3) *J. Electrochem. Soc.*, **163**, 252-259 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

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

セッション1（学生講演）

座長:難波江 裕太(東京工業大学)

2021年3月22日(月) 13:45 ～ 14:45 S9-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[1K01(学生講演)] プロトン性イオン液体を用いた高性能 Ptナノ粒子担持カーボンナノチューブの革新的調製法の開発

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

13:45 ～　14:00

[1K02(学生講演)] ナノ空間での*in situ*メタル化による Pt微粒子の合成とその電気化学特性

○小野 隆太郎[1]、森永 明日香[2]、内山 駿作[2]、堤 宏守[1,2]、中山 雅晴[1,2]、片山 祐[1,2] （1. 山口大工、2. 山口大院創）

14:00 ～　14:15

[1K03(学生講演)] Ptとアイオノマの分布状態が電池性能および耐久性に与える影響

○小林 亜貴[1,3]、内田 誠[2]、柿沼 克良[2]、藤井 隆宏[3] （1. 山梨大学大学院医工農学教育部、2. 山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター、3. Panasonic株式会社アプライアンス社）

14:15 ～　14:30

[1K04(学生講演)] 二元機能酸素電極触媒としてのタングステン系複合金属炭化物

○和田 匡司[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九州工業大学大学院）

14:30 ～　14:45

©公益社団法人 電気化学会

1K01

プロトン性イオン液体を用いた高性能 Pt ナノ粒子担持カーボンナノチューブの革新的調製法の開発

○佐々木友弥，高橋　力，津田哲哉，桑畑　進（阪大院工）

Development of innovative method for preparing Pt-nanoparticle-supported carbon nanotubes using protic ionic liquids

Tomoya Sasaki, Riki Takahashi, Tetsuya Tsuda and Susumu Kuwabata (Osaka Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池の正極触媒は、一般的に Pt ナノ粒子を担持させたカーボンブラックが使用されるが、起動停止時の炭素担体の腐食およびそれに伴う Pt ナノ粒子の脱離が耐久性の課題とされる。この炭素腐食反応は sp^2 性の高い炭素材料では起こりにくいため、高い導電性と比表面積を持った sp^2 炭素のカーボンナノチューブ(CNT)が担体として期待されている。しかし、欠陥や官能基を持たない CNT に Pt ナノ粒子を固定することは難しく、前処理なしで Pt ナノ粒子を CNT 上に析出させようとすると大きな凝集体になってしまう。表面を酸化させ官能基を導入させれば、均一に担持できるが、利点である導電性や安定性が低下してしまう。そんな中、当研究室では Pt ナノ粒子が分散したイオン液体(IL)に前処理を行っていない CNT を加え攪拌した後に、加熱すると Pt ナノ粒子を均一に担持できることを報告した。[1] しかし、調製の際の加熱による Pt ナノ粒子の肥大化など、触媒活性を制限する課題があった。そこで、本研究では Pt ナノ粒子の CNT 上への吸着の駆動力について調べることで、より高性能な触媒を調製できる手法の開発を目的とした。

２．実験

Pt ナノ粒子は、Pt ターゲットを用いたマグネトロンスパッタリングを種々の IL に行うことで調製した。得られた Pt ナノ粒子分散 IL に多層 CNT(MWCNT)または単層 CNT(SWCNT)を加えて、メノウ乳鉢で 30 分間混錬した後、余分な IL を洗い流すためにイソプロパノールを用いて超音波洗浄を行い、黒色粉末を得た。この黒色粉末を TEM、ICP-AES、XPS や電気化学測定などの分析を行った。酸素還元活性および耐久性の評価は、触媒を塗布した回転電極を作製し、電解液を 0.1 M $HClO_4$ として三極式セルを用いて行った。耐久性は、0.6 V(3 秒)-1.2 V(3 秒)の矩形波を 1 サイクルとした加速劣化試験を 20,000 サイクル行い評価した。比較として、TEC10V30E(田中貴金属, Pt-C)を用いた。

３．結果および考察

2 種類のコロイドが逆の表面電荷を帯びていた時、互いに引き寄せられ複合体を作る。IL 中の Pt ナノ粒子と CNT もこの静電引力を駆動力に吸着しているのではないかと考え、ζ電位測定を行った。結果として、プロトン性 IL は CNT 表面を正に大きく帯電させることが分かり、プロトン性 IL を用いれば、加熱を行わずに攪拌のみで CNT 上に Pt ナノ粒子を担持できる可能性が示唆された。そこで、Pt ナノ粒子が分散した 6 種類のイオン液体を用意し、CNT を加え攪拌を行ったところ、実際にプロトン性 IL の時のみ、攪拌だけで Pt ナノ粒子を未処理の CNT に吸着できることを見出した。中でも、Diethylmethylammonium trifluoromethanesulfate ([dema][TfO])を用いたときは均一に担持でき、その粒径が最も活性の高いと言われる約 2 nm であったため、SWCNT 及び MWCNT で触媒(Pt-SWCNT, Pt-MWCNT）を調製し、酸素還元活性及び耐久性評価を行った。Figure 1 に示すように、Pt-SWCNT は市販品に比べて高い質量活性を示しただけでなく、驚くべきことに 20000 サイクル後の活性がわずかに上昇していた。耐久性試験後の Pt-SWCNT を TEM を用いて観察したところ、Pt の形状がロッド状になっていることが観察され、これにより活性が維持されたと考えられる。この結果から、今までは耐久試験中に粒子の移動を起こさないことが高耐久の触媒設計指針とされていたが、移動の方向を制御し活性の高い形状に変化させるという新しいアイデアを提案できたと考える。

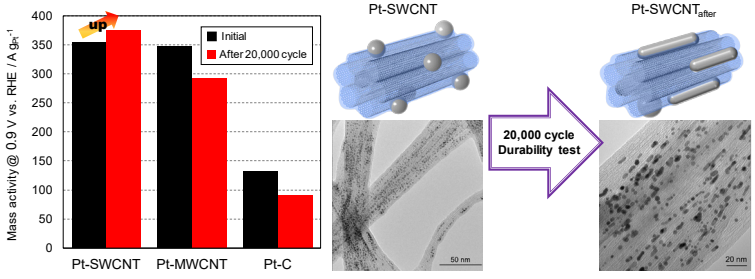


Figure 1 Mass activity of various electrocatalysts, and schematic images and TEM images of Pt-SWCNT before/after durability test.

(1) K. Yoshii, K. Yamaji, T. Tsuda, R. Izumi, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 12152 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K02

ナノ空間での *in situ* メタル化による Pt 微粒子の合成とその電気化学特性

○小野 隆太郎[1]、森永 明日香[2]、内山 駿作[2]、堤 宏守[1,2]、中山 雅晴[1,2]、片山 祐[1,2]
(1. 山口大工、2. 山口大院創)

In situ metalization of Pt in Nanospaces and its electrochemical properties

Ryutaro Ono,[1] Asuka Morinaga,[2] Shunsaku Uchiyama,[2] Hiromori Tsutsumi,[1,2] Masaharu Nakayama,[1,2] Yu Katayama[1,2]
([1]Faculty of Engineering, [2]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、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]。本研究では、Pt 微粒子の合成場として 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 錯体を層間へ導入し、ナノ空間内でメタル化することで粒子の凝集抑制を試みた。得られた触媒について、各種物性評価を行なった。

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 Pt disk もしくは $Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に各電極の(a) XPS、(b) XRD 測定の結果を示す。(a)より、$Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$ にて Pt^{2+}と Pt^{4+}に由来するピークを観測した[4]。また、$Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$ の XRD において層構造特有の等間隔の回折ピークを観察した。回折ピーク位置から算出した層間距離は 0.74 nm であり、NH_3 分子径(0.24 nm)と MnO_2 シートの結晶学的厚みの足し合わせに対応した。以上より、MnO_2 層間への $Pt(NH_3)_4^{2+}$錯体の導入が明らかになった。Pt/MnO_2 では、XPS にて 0 価の Pt 由来のピーク(Pt^0)に加えて 2 種類の Pt4f ピークが観測された[4]。Pt^0 の Pt4f ピークはその粒子径が小さくなるほど高エネルギーシフトするため[2]、複数のサイズの異なる Pt 粒子の存在が示唆された。Pt/MnO_2 の XRD にて複数の層構造に由来する回折ピークを観察した。算出された層間距離から MnO_2 シートの厚みを引いた値は 0.32 nm と 0.24 nm であった。いずれも NH_3 分子は収容できないため層間内で $Pt(NH_3)_4^{2+}$錯体はメタル化され、種々のサイズの Pt となり収容されていることが示唆された。

Fig. 2 に TBA^+/MnO_2 と $Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$ の 0.1 M KOH 中での CV 測定の結果を示す。TBA^+/MnO_2 では CV 挙動に変化が見られなかったが、$Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$ では大きな酸化還元電流が観測された。これは、メタル化により生成した Pt 上での水素発生、逆掃引での再酸化電流にそれぞれ対応するため[5]、電気化学的に活性な Pt サイトが MnO_2 層間に存在することが明らかになった。

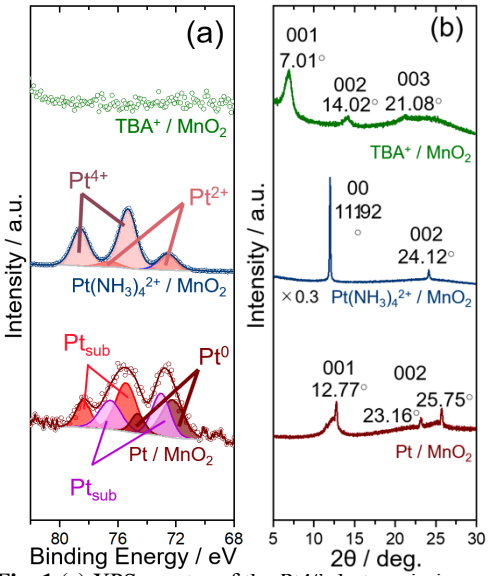


Fig. 1 (a) XPS spectra of the Pt4f photoemission lines and (b) XRD patterns of TBA^+/MnO_2, $Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$, and Pt/MnO_2 electrodes.

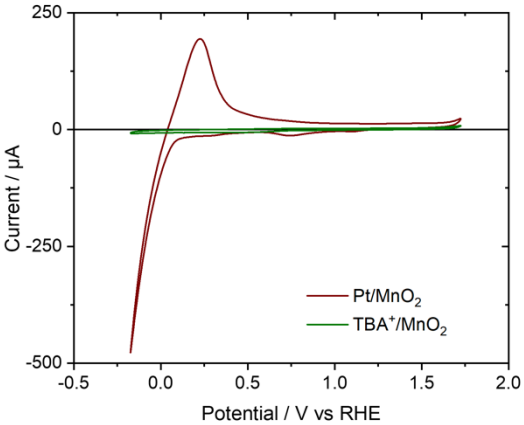


Fig. 2 CVs of TBA^+/MnO_2 and $Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$ electrodes in 0.1 M KOH measured at a scan rate of 50 mV s^{-1}.

[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. Chem. Mater.* **2010**, 22, 5887.
[4] J. Wu *et al. J. Power Sources* **2008**, 184, 1, 104–119.
[5] D. J. Weber *et al. J. Electrochem. Soc.* **2019**, 166, 66–73.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K03

Pt とアイオノマの分布状態が電池性能および耐久性に与える影響

○小林 亜貴[1,3]，内田 誠[2]，柿沼 克良[2]，藤井 隆宏[3]（山梨大学　大学院医工農学総合教育部[1]，燃料電池ナノ材料研究センター[2]，Panasonic（株）[3]）

Effect of Pt and Ionomer Distribution on Cell Performance and Durability
Aki Kobayashi,[1,3] Makoto Uchida,[2] Katsuyoshi Kakinuma,[2] and Takahiro Fujii[3] (Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering,[1] Fuel Cell Nanomaterials Center,[2] University of Yamanashi, Panasonic Corporation[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池の普及に向け更なる発電性能と耐久性の向上が求められている．これまでカーボンブラック（CB）を担体として用いた触媒で，Pt 粒子の位置が ORR 活性や電池性能に及ぼす影響について報告がされている[1,2]．また近年は，Pt 粒子表面にプロトンと酸素が供給でき，Pt 利用率を最大化する触媒構造・アイオノマ被覆状態とすることに焦点が当てられているが，Pt 利用率を最大化するための設計指針は明確になっていない．また、耐久試験は H_2/N_2 条件下で電位掃引させているため[3]生成水の影響を考慮できておらず，実際の運転に伴う触媒の劣化と異なってくることが考えられる．本研究では，N_2 ガス吸着測定の結果からアイオノマの被覆状態を考察し，Pt 利用率を最大化するための設計指針の検討を行った．さらに，H_2/Air 条件下で実負荷耐久試験を実施し，触媒の構造が電池性能の劣化に及ぼす影響についても調べた．

２．実験

比表面積が約 800m^2/g（K8）と約 1300m^2/g（K13）の CB を担体として Pt を担持させ，触媒 Pt/K8 と Pt/K13 を作製した．これらの触媒にアイオノマを添加，電解質膜上に塗工し，カソード触媒層を作製した．反対面にアノード触媒層を作製し，GDL と共にホットプレスで圧着することで MEA とし，カソード触媒層の N_2 ガス吸着測定及び，MEA の発電性能評価を行った．また，等温線における P/P_0 = 0.5 のヒステリシス体積を触媒が有する一次孔の体積と定義した．発電条件は，相対湿度 80%（セル温度 80℃）で水素利用率 80%、酸素利用率 40%とした．また、同条件で OCV（60 秒）と 0.53A/cm^2（30 秒）を 1 サイクルとして 10000 サイクル行う実負荷耐久試験を，比表面積が約 400m^2/g（K4）の CB を担体として作成した触媒（Pt/K4）を含めた 3 種類の触媒で行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に各アイオノマと CB の重量比（I/C）での（a）P/P_0 = 0.5 のヒステリシス体積（b）0.75V での電流密度を示す．I/C 1.3（Pt / K8）および I/C 1.7（Pt / K13）でヒステリシス体積の急激な低下が観察された．一方で電流密度は上記よりも小さな I/C で最大となっていることから，ヒステリシスの急激な減少は触媒の細孔にアイオノマが蓋をするように被覆したことが原因であり，それによって細孔内部に担持された Pt 粒子が未利用となったため発電性能が低下したと推測される．また，Pt 粒子径が小さく粒子間距離が長い Pt/K13 が耐久試験後に高い発電性能を示した．耐久試験後も小さな Pt 粒子径を保持していたため，Pt 粒子間距離が長いことによってオストワルド熟成や凝集による粗大化が抑制され，高い耐久性を示したと考えられる．以上のことから，触媒の細孔に蓋をしないようにアイオノマを被覆させ，Pt 粒子間距離を長くすることで発電性能と耐久性を向上できることが分かった[4]．

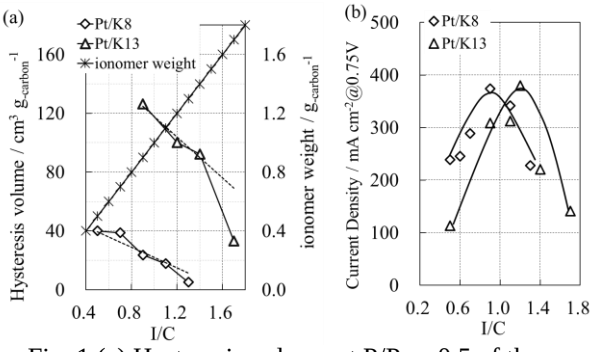


Fig. 1 (a) Hysteresis volume at P/P_0 = 0.5 of the catalysts at each I/C. (b) The current density at 0.75 V with relation to the I/C at 80℃ and 80% RH.

(1) Y. C. Park, H. Tokiwa, K. Kakinuma, M, Watanabe, M. Uchida, J. Power Sources **315**, 179-191 (2016).
(2) N. Ramaswamy, W. Gu, J. M. Ziegelbauer, S. Kumaraguru, *J. Electrochem. Soc*. **167**, 64515 (2020).
(3) E. Padgett, V. Yarlagadda, M. E. Holtz, M. Ko, B. D. A. Levin, R. S. Kukreja, J. M. Ziegelbauer, R. N. Andrews, J. Ilavsky, A. Kongkanand, D. A. Muller, *J. Electrochem. Soc*. **166**, 198-207(2019).
(4) A. Kobayashi, T. Fujii, C. Harada, E. Yasumoto, K. Takeda, K. Kakinuma, M. Uchida, *ACS Appl. Energy Mater.* (2021) (in press). doi.org/10.1021/acsaem.0c02841

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K04

二元機能酸素電極触媒としてのタングステン系複合金属炭化物

○和田匡司，高瀬聡子，清水陽一（九工大院工）

Tungsten-Based Metal Carbides as Bifunctional Oxygen Electrocatalysts

Masashi Wada, Satoko Takase, and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

１．目的

近年、地球温暖化などの環境問題への高まりから、クリーンエネルギーの利用が注目されている。クリーンエネルギーの効率的な利用や電気自動車などの航続距離の延長のために現在広く用いられているリチウムイオン電池に代わる二次電池として、エネルギー密度の高い金属空気二次電池が注目されている。現在、金属空気二次電池の実用化に向けて酸素還元反応(ORR)と酸素発生反応(OER)に対して高活性な二元機能触媒の開発が行われている。金属炭化物は高い化学的耐久性と電気導電性を持ち、W 系炭化物は ORR に対して高活性が期待されている。しかし、現在複合炭化物については十分な研究はなされていない。よって、本研究では W 系複合炭化物を湿式合成し、ORR、OER に対する電極触媒特性を検討した。また、一部置換系炭化物触媒についても検討した。

２．実験

タングステン系炭化物は、主に湿式法により合成を行った。種々の金属塩とエチレンジアミン四酢酸等の有機系配位子を精製水に溶解させ、蒸発乾固後、粉砕し、得られた粉末を窒素雰囲気下 600-900℃で焼成した。得られた各触媒粉末は、XRD、XPS 等によりキャラクタリゼーションを行った。酸素電極触媒特性は、各触媒を担持したガス拡散型カーボン電極(GDE)と回転電極(RDE)を用いた分極測定により検討し、RDE では、Koutecly-Levich プロットより反応電子数を求めた。

３．結果および考察

各種炭化物は、上記の方法で窒素雰囲気中 600-900℃で焼成することにより、Co_3W_3C, Fe_3W_3C 等のほぼ単相のものが得られることが分かった。各触媒の ORR 触媒特性を、GDE を用いて検討した結果を Table 1 にまとめて示した。ORR は、＋800 mV vs. RHE において、$(Co_{0.9}Mn_{0.1})_3W_3C$ は、410 mA / cm^2 の高い酸素還元活性を示すことを見出した。Co サイトを Mn に一部置換することによってオンセットポテンシャルはほとんど変わらなかったが、ターフェル勾配からも活性の向上が確認された。他の元素(Ni, Fe)の一部置換ではターフェル勾配は大きくなり、オンセットポテンシャルも低下し、部分置換による活性の向上は見られなかった。また、OER は、これらの Co_3W_3C 系ではいずれも高い触媒活性を示し、1.5 V vs. RHE で約 0.2 A / cm^2 の活性が確認された。RDE より、$(Co_{0.9}Mn_{0.1})_3W_3C$ の ORR に対する反応電子数は 3.5 であり、4 電子反応が優先的に進むことが分かった。一方、Fe_3W_3C や Fe 部分置換系ではオンセットポテンシャルも低く、ターフェル勾配からも低活性であることが分かった。また、Fe_3W_3C は OER に対してほとんど活性を示さなかった。RDE よりこれらの触媒を用いた電極の反応電子数は、電位により 2.4 から 3.4 へと変化した。貴な電位では 2 電子、卑な電位では 4 電子反応となったため、電位により律速反応が変化すると考えられる。なお、今回合成した各金属炭化物触媒試料には、残存炭素成分を確認している。この残存炭素は単に不純物ではなく、触媒との複合効果で活性向上に影響を与える可能性も考えられるが、詳細は検討中である。

Table 1 Oxygen reduction reaction activities of various carbides.

Catalyst	Current density [mA / cm^2 at 800 mV vs. RHE]	Tafel slope [mV / dec]	Onset potential [mV vs. RHE]
Pt / C	540	-28.4	1057
Co_3W_3C	260	-19.4	949
$(Co_{0.9}Mn_{0.1})_3W_3C$	410	-18.3	946
$(Co_{0.9}Fe_{0.1})_3W_3C$	65	-24.1	921
$(Co_{0.9}Ni_{0.1})_3W_3C$	175	-20.7	941
$(Co_{0.95}Mn_{0.05})_3W_3C$	310	-18.4	933
$(Co_{0.8}Mn_{0.2})_3W_3C$	310	-19.8	943
Fe_3W_3C	20	-22.4	879

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション2（学生講演）

座長:津田 哲哉(大阪大学)

2021年3月22日(月) 15:15 〜 16:15 S9-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[1K05(学生講演)] Pt/Nb/Pt(111)モデル触媒表面の酸素還元反応特性

○霞 裕幸[1]、高野 智也[1]、工藤 大輔[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学）

15:15 〜 15:30

[1K06(学生講演)] Ir添加 Pt-M(111)表面合金の酸素還元反応特性

○木村 功輝[1]、三宅 翔樹[1]、楠木 啓介[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学）

15:30 〜 15:45

[1K07(学生講演)] Pt単結晶上に気相合成した Pt/SnO_2の表面構造と酸素還元反応特性

○千田 祥大[1]、安達 淳[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学）

15:45 〜 16:00

[1K08(学生講演)] Feフタロシアニン複合系触媒の酸性中での酸素還元特性

○作野 芳洸[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九州工業大学）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1K05

Pt/Nb/Pt(111)モデル触媒表面の酸素還元反応特性

○霞裕幸，高野智也，工藤大輔，轟直人，和田山智正（東北大）

Oxygen reduction reaction properties of Pt/Nb/Pt (111) model catalyst surface

Hiroyuki Kasumi, Tomoya Takano, Daisuke Kudo, Naoto Todoroki, and Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒として、Pt と遷移金属元素 M との合金触媒、中でも Co や Ni との合金系が高い酸素還元反応(ORR)活性を示すことから広く研究されている。そのような Pt-M 合金系触媒を実用化するためには、PEFC 発電環境（高電位負荷・低 pH）における M あるいは Pt-M 合金の溶出抑制を通じた耐久性向上が不可欠である。Ghoshal ら[1]は、耐酸性の高い Nb と Pt との合金系に注目し、カーボンブラック・酸化 Nb 複合担体上に担持した Pt-Nb 合金ナノ粒子触媒が Pt/C 触媒と比較して高い ORR 活性や耐久性を示すことを報告している。そこで本研究では、Pt–M 合金触媒の高耐久化を目指し、Nb を合金化元素として取り上げ、Pt(111)単結晶基板上に Pt と Nb を交互にアークプラズマ蒸着(APD)して作製した Pt/Nb/Pt(111)モデル触媒について、その ORR 特性(初期活性および耐久性)と表面構造との関係を検討したのでその結果について報告する。

２．実験

Pt/Nb/Pt(111)モデル触媒は、超高真空(~10^{-8} Pa)中で Ar^+スパッタとアニールを繰り返して表面清浄化した Pt(111)基板上に、Nb と Pt を温度 573K で層厚を制御しながら交互に APD して作製した。その際、Pt と Nb の総堆積層厚を 6.0 nm、最表面 Pt 層厚を 1.6 nm とし、その下層の Nb 層厚を 0.4～3.2 nm まで変化させた。以後、各試料を Nb の堆積層厚(x)に応じて x nm-Nb のように呼称する。モデル触媒試料は大気曝露を避けて電気化学測定環境に搬送し、窒素脱気した 0.1 M $HClO_4$ 中においてサイクリックボルタモグラム(CV)を、また溶液を O_2 飽和後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)を取得し、ORR 活性を評価した。触媒耐久性は室温の O_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ 中で電位サイクル負荷(0.6 - 1.0 V vs. RHE)を 5000 サイクル施して評価した。

３．結果および考察

Fig.1(a)に、3.2nm-Nb の断面 STEM 像を示す。本研究の APD 条件ではモデル触媒表面は Pt-Nb 合金となっていることがわかる。0.4～3.2 nm-Nb の電位サイクル負荷時の ORR 活性推移を Fig.1(b)に示した。0.4 nm-Nb の初期活性が最も高く、対清浄 Pt(111)比約 3.4 倍の活性と評価される一方、下層の Nb 層厚が厚くなるに従い初期活性は低下した。(a)の断面 STEM 像から、Nb 層厚の増加は ORR に寄与する Pt 表面積の低下につながり、初期活性が低下したものと考えられる。一方電位サイクル負荷による活性推移(b)を見ると、5000 サイクル後の ORR 活性は対清浄 Pt(111)比で約 1.9(3.2nm-Nb)～3.1(0.4nm-Nb)倍であり、Nb 層厚の増加により活性低下が抑制されていることがわかる。当日の講演では、Pt-Nb 合金の構造安定性に注目し、Pt/Co/Pt(111)モデル触媒の合金化元素を Co から Co-Nb 合金とした場合の ORR 特性について比較検討した結果についても合わせて述べる。

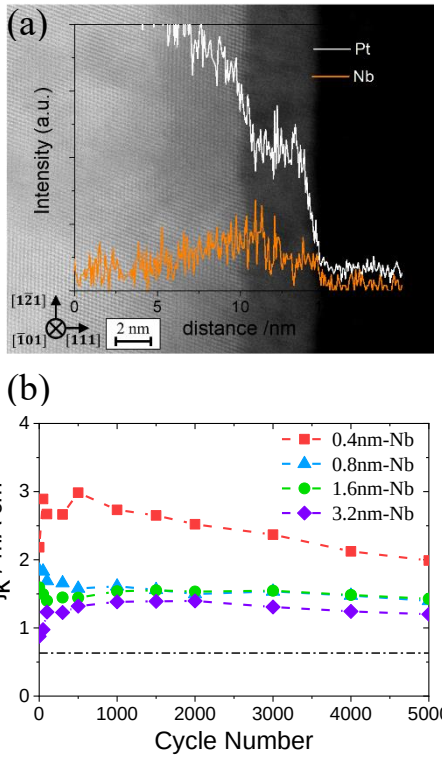


Fig. 1 (a)3.2nm-Nb 試料の断面 STEM 像, (b)0.4nm-Nb~3.2nm-Nb 試料の ORR 活性推移

参考文献：(1) S. Ghoshal et al, *ACS Catal,* 7, 8, 4936–4946 (2017)

謝辞：本研究の一部は NEDO の委託により実施されました。関係各位に感謝します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K06

Ir 添加 Pt-M(111)表面合金の酸素還元反応特性

○木村功輝[1]，三宅翔樹[1]，楠木啓介[1]，轟直人[1]，和田山智正[1]（東北大[1]）

Oxygen Reduction Reaction Properties of Ir-doping Pt-M(111) Surface Alloy
Koki Kimura,[1] Shoki Miyake,[1] Keisuke Kusunoki,[1] Naoto Todoroki,[1] Toshimasa Wadayama,[1] (Tohoku Univ.,[1])

1．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒として、Pt と遷移金属 M(=Ni, Co)との合金が優れた ORR 活性を示すことから、実用化に向けた研究が精力的に行われている。しかし現状では、PEFC 動作環境において M が溶出し、失活することが問題となっている。最近、Pt-M 合金に第 3 元素として Mo や W を微量添加した触媒が M の溶出を抑制し、ORR 耐久性を向上させることが報告された[1]。また我々は、Pt/Pd(111)表面系における Pt 表面、あるいは Pt/Pd 界面に、標準電極電位が高くその酸化物も安定な Ir を配置した 3 元系について、その ORR 耐久性向上機構を議論した結果を報告した[2]。本研究では、MBE 法で構築した Pt-Ni(111)表面系に対して、その ORR 特性に対する Ir 添加の影響を検討した結果について報告する。

2．実験

超高真空中(~10^{-8}Pa)で表面清浄化を行った Pt(111)単結晶基板上に、Ni と Pt を室温でそれぞれ 4 原子層厚相当電子ビーム蒸着後、基板温度 573K で 20 分間熱処理した Pt-Ni(111)表面の ORR 特性を比較対象とした。その上で、(1)Pt 表面に Ir を 0.1 原子層厚相当アークプラズマ蒸着(APD)した $Ir_{0.1ML}$/Pt-Ni(111)、(2)Pt(111)基板に Ni を電子ビーム蒸着後、中間層として Ir を室温で 2 原子層厚 APD し、Pt を電子ビーム蒸着した Pt-Ir_{2ML}-Ni(111)の大別 2 種類の試料の ORR 特性を Pt-Ni(111)と比較した。電気化学測定は、N_2 脱気した 0.1M $HClO_4$ 中で 0.05V~1.0V(vs. RHE)の範囲でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った後、酸素飽和した溶液中でリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行い、0.9V における活性化支配電流値(j_k)から ORR 活性を評価した。ORR 耐久性は、0.6V と 1.0V の電位負荷サイクルを溶液温度室温で 5000 サイクル施して評価した。

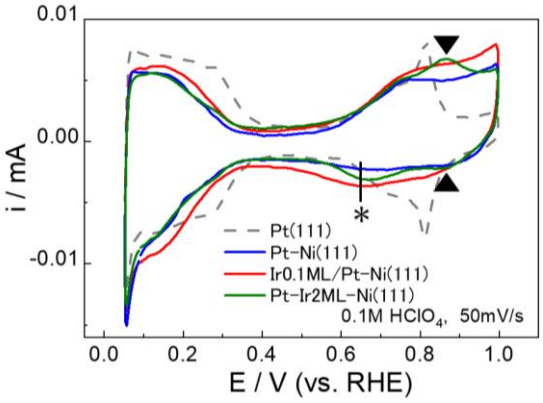


図 1. $Ir_{0.1ML}$/Pt-Ni(111), Pt-Ir_{2ML}-Ni(111), Pt-Ni(111)の CV 曲線

3．結果および考察

図 1 に、(1)$Ir_{0.1ML}$/Pt-Ni(111)(赤)と(2)Pt-Ir_{2ML}-Ni(111)(緑)の CV を Pt(111)(灰)、Pt-Ni(111) (青)と比較して示す。$Ir_{0.1ML}$/Pt-Ni(111)の CV では、0.1V~0.3V 付近の水素吸脱着波が増大し、さらに 0.65V 付近(※印)に表面修飾した Ir の影響と考えられる電流応答が出現している。また Pt-Ir_{2ML}-Ni(111)の場合、0.8V 付近の OH 基の吸脱着に起因するピーク(▲印)が高電位側にシフトして現れており、中間層 Ir の影響が示唆される。図 2 に電位負荷サイクルを負荷時の ORR 活性推移をまとめた。比較対象の Pt-Ni(111)は 100 サイクル付近で最大の活性を示し、それ以降 Ni が溶出するため活性が急激に低下する。これに対して、Ir を表面（$Ir_{0.1ML}$/Pt-Ni(111)）および界面（Pt-Ir_{2ML}-Ni(111)）修飾した試料では、初期活性がともに低下する一方、少なくとも 1000~2000 サイクル付近まで活性低下が抑制されており、5000 サイクル後で比較しても Pt-Ni(111)に対して活性は高い。Ir 添加は Pt/Pd 系[2]のみならず Pt/Ni 系においても有効であると言える。

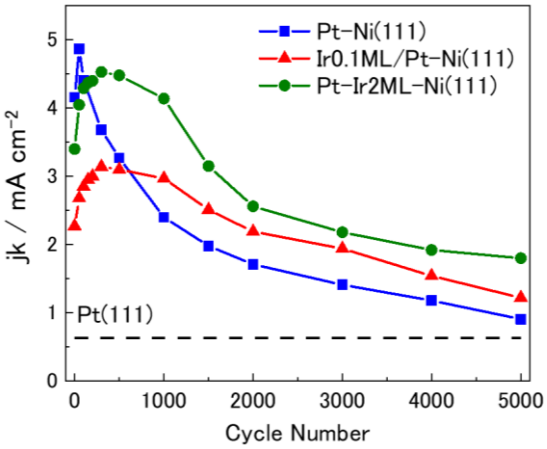


図 2. $Ir_{0.1ML}$/Pt-Ni(111), Pt-Ir_{2ML}-Ni(111), Pt-Ni(111)の ORR 活性推移

(1)Angel A. Topalov, Serhiy Cherevko, *et al.*, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 631
(2)Keisuke K, Daisuke Kudo, *et al.*, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 1554-1562
謝辞：本研究の一部は、NEDO の委託により実施されました。関係者各位に感謝します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K07

Pt 単結晶上に気相合成した Pt/SnO_2 の表面構造と酸素還元反応特性

○千田祥大[1]，安達淳[1]，轟直人[1]，和田山智正[1]（東北大[1]）

Surface Structure and Oxygen Reduction Reaction Properties of Dry-process Synthesized Pt/SnO_2 Structures on Pt Single Crystal Surface

Yoshihiro Chida[1], Jun Adachi[1], Naoto Todoroki[1] and Toshimasa Wadayama[1] (Tohoku Univ.[1])

1．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソードに用いられる Pt/C 触媒は、電位変動負荷や低 pH 環境下における Pt ナノ粒子と炭素担体双方の構造安定性が課題である。異価元素をドープしたスズ酸化物(SnO_2)は強酸化環境における化学的安定性がカーボンブラックと比較して高く、高耐久担体材料として注目されている。(1) しかし、スズ酸化物担体と Pt ナノ粒子との界面ミクロ構造が及ぼす酸素還元反応(ORR)特性への影響については、原子レベルで未解明な部分も多い。そこで本研究では、Pt/SnO_2 モデル触媒を気相法で作製し、その表面ミクロ構造観察と ORR 特性を検討したので結果について報告する。

2．実験

超高真空(UHV；～10^{-8} Pa)中で表面清浄化したPt(111)基板上に、Sn-Nb合金(組成比96：4(at.%))ターゲットに用いて5 nm厚相当のNbドープSnを基板温度室温、O_2分圧（約1.0×10^{-1} Pa）下でアークプラズマ堆積(APD)した（$Nb:SnO_x/Pt(111)$試料(i)）。次に、試料(i)を乾燥空気中で熱酸化し$Nb:SnO_2/Pt(111)$とした(試料(ii))。さらに試料(ii)を真空堆積室に再導入し、Ptを0.3 nm厚相当APDしモデル触媒試料(iii;$Pt_{0.3nm}$/ $Nb:SnO_2/Pt(111)$)とした。得られた試料(iii)を大気曝露の影響を避けて電気化学測定環境に搬送し、N_2脱気0.1 M $HClO_4$中でサイクリックボルタンメトリー(CV)を、さらに溶液をO_2飽和後、回転ディスク電極を用いてリニアスイープボルタメトリー(LSV)を行い、0.9 V(vs. RHE)における活性化支配電流値(i_k)からORR活性を評価した。ORR耐久性は、溶液温度室温のO_2飽和溶液中で電位サイクル負荷(0.6-1.0 V vs. RHE)を5000 cycle施して評価した。また、電位サイクル負荷印加前後の表面Pt形態変化は走査トンネル顕微鏡(STM)観察を大気中で行って評価した。

3．結果および考察

$Pt_{0.3nm}/Nb:SnO_2/Pt(111)$試料の電位サイクル負荷時の i_k 値の推移、5000 電位サイクル負荷前後の STM 像、STM 像を 2 値化して評価した Pt ナノ粒子の粒径分布を、それぞれ Fig. 1(a)~(c)にまとめた。作製した試料は 5000 サイクルを通してほぼ一定の i_k 値で推移した。また(b)の電位サイクル負荷前後の STM 像から、サイクル負荷前では数 nm サイズの Pt 粒子が一部凝集して分散して存在しているのに対し、サイクル負荷後には各粒子径が増大する傾向が見て取れる。(c)から、サイクル負荷前の Pt ナノ粒子の平均粒径は約 3.6 nm であるのに対して、5000 サイクル後は約 4.1 nm であり、高配向性グラファイト基板上に Pt を APD した試料（Pt/HOPG）(2)と比較し、電位サイクル負荷による粒径の変化が抑制されていることわかる。講演では Pt の堆積量等を変えて作製した $Pt/Nb:SnO_2/Pt(111)$モデル触媒について、その表・界面構造と ORR 特性との関係性を調査した結果についても報告する。

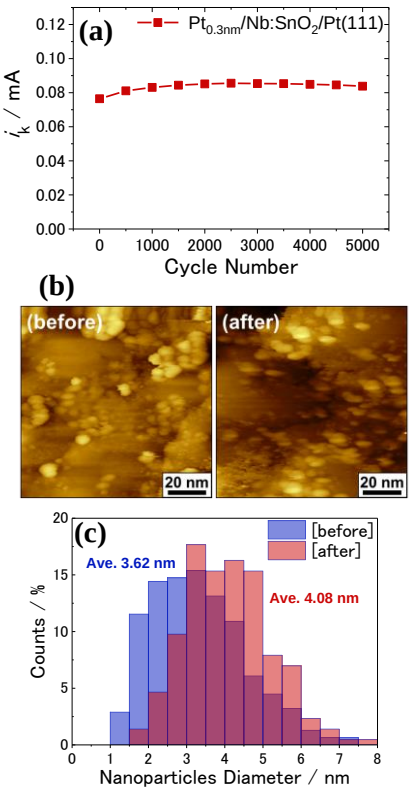


Fig. 1 (a) $Pt_{0.3nm}/Nb:SnO_2/Pt(111)$試料の電位サイクル負荷時の ORR 活性推移, (b) サイクル前後の試料表面 STM 像(左:前, 右:後) および (c) Pt ナノ粒子の粒径分布

参考文献

(1) K. Kakinuma *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, 15, J3083-J3089 (2018).
(2) S. Takahashi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 18638-18644 (2015).
謝辞：本研究の一部は NEDO 委託により実施されました。
関係各位に感謝します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K08

Fe フタロシアニン複合系触媒の酸性中での酸素還元特性

○作野芳洸，高瀬聡子，清水陽一（九工大院工）

Oxygen Reduction Properties of Fe-Phthalocyanine Based Mixed Catalysts in Acidic Media.
Yoshihiro Sakuno, Satoko Takase and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

１．目的

オンサイト電源としての固体高分子形燃料電池のさらなる普及のためには、低コストで高安定な白金代替触媒の開発が急務である。本研究では、耐酸性を有する金属フタロシアニン(MPc)の中で高い酸素還元触媒活性を示す Fe フタロシアニン(FePc)に着目した。ただし、FePc は作動安定性などに課題がある。また、MPc は、平面型分子であり積層構造を形成しやすいため、分子間相互作用が強い、複数の分子で酸化還元対を形成しやすいなど、積層構造中の MPc 種、配置、酸化状態等を制御できれば触媒活性の改善が期待される。そこで、本研究では、FePc と他の金属を持つ MPc(M＝Co、Ni、Zn 等)との複合型触媒を調製し、金属複合化と触媒の積層構造が酸素還元触媒特性に与える効果を検討した。また、アクセプタの影響についても検討を加えた。

２．実験

MPc 系触媒は、MPc の有機系溶液と水溶液を混合する界面析出法[1]により、α 相系 (α-MPc)、ヨウ素イオン導入系(MPc-I_x)、および複合型の調製を試みた。得られた粉末は、XRD、UV-vis 等によりキャラクタリゼーションを行い、電気化学特性評価は、得られた触媒をグラッシーカーボン電極に担持し、0.5 M-H_2SO_4 中で、サイクリックボルタンメトリー(CV)、および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)により行った。また、MPc 系触媒とグラフェンナノプレート(GNP)を共担持した電極でも測定した。

３．結果および考察

XRD 分析から、界面析出法で得られた触媒粉末は、ヨウ素無添加の MPc 系では全てが α 相として得られ、ヨウ素導入系は MPc の金属種によって結晶相が異なり、FePc 単独、Fe+Zn の複合系では交互積層体(MPc-I_2)、CoPc、NiPc、Fe+Co、Fe+Ni の複合系は、分離積層体(MPc-I)として得られた。UV-vis スペクトル測定では、α-($FePc_{0.5}$+$NiPc_{0.5}$)以外の、FePc を有する多成分系金属フタロシアニンは、他の金属フタロシアニン系に比べて、Q バンドの吸収端が長波長側にシフトし、第一遷移エネルギーが低いことが示唆された。また、ヨウ素導入系では Q バンドの分裂が見られ、酸化還元対の形成が示唆された。

酸素飽和条件での回転電極を用いた LSV 測定より、MPc 系触媒の中で($FePc_{0.5}$+$CoPc_{0.5}$)-I、α-($FePc_{0.5}$+$ZnPc_{0.5}$)は α-FePc と同等の貴な ORR 開始電位を示すことが分かった。特に α-($FePc_{0.5}$+$ZnPc_{0.5}$)では ORR の 0 mV vs. SCE において 937 μA / cm^2 の最も高い電流密度を示した。また、交互積層体の FePc-I_2 では ORR 活性の向上が見られなかったが、CoPc や NiPc と複合化することで分離積層体を形成し、α 相よりも活性が向上していることを確認した。一方で FePc 系触媒は ORR 条件下において活性の低下が見られたが GNP を触媒と共存させることで活性低下が抑制された。FePc を含む α 相とヨウ素導入分離積層体の反応電子数は Table 1 に示すように 4 電子反応が優先的に進行していると考えられる。

Table 1 Onset potential at 10 μA and current densities at 0 V(vs. SCE) for ORR of various MPc systems with 625 rpm.

触媒	Onset potential (V vs. SCE)	Current density at 0 V(vs. SCE) (μA/cm^2)	反応電子数 (n)
α-FePc	0.456	760	4.0
α-($FePc_{0.5}$+$CoPc_{0.5}$)	0.349	341	4.0
α-($FePc_{0.5}$+$ZnPc_{0.5}$)	0.407	937	4.0
($FePc_{0.5}$+$CoPc_{0.5}$)-I	0.430	672	3.9
($FePc_{0.5}$+$NiPc_{0.5}$)-I	0.403	615	3.7

(1) S. Takase, Y. Aoto, Y. Shimizu, *Chem. Lett.*, **45**, 1066 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション3（学生講演）

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)

2021年3月22日(月) 16:15 ～ 17:15 S9-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[1K09(学生講演)] PEFC用カソード触媒としての貴金属添加チタン酸ナノシート

○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）

16:15 ～　16:30

[1K10(学生講演)] カーボン担体を用いた PEFC用異元素添加酸化チタンナノ粒子酸素還元触媒の合成

○渡辺 啓太[1]、松澤 幸一[2]、足立 吉徳[3]、池上 芳[4]、大城 善郎[5]、永井 崇昭[4]、門田 隆二[4]、石原 顕光[4] （1. 横浜国立大学　理工学部、2. 横浜国立大学大学院　工学研究院、3. 横浜国立大学大学院　理工学府、4. 横浜国立大学　先端科学高等研究院、5. 熊本県産業技術センター）

16:30 ～　16:45

[1K11(学生講演)] 層状複水酸化物-PBIコンポジット電解質膜の作製と水酸化物イオン伝導特性

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

16:45 ～　17:00

[1K12(学生講演)] 表面修飾分子の末端基設計による白金上でのアンモニア酸化反応活性向上

○東中 大輝[1]、日高 祐[1]、片山 祐[1]、堤 宏守[1] （1. 山口大院創）

17:00 ～　17:15

©公益社団法人 電気化学会

1K09

PEFC 用カソード触媒としての貴金属添加チタン酸ナノシート

○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]，（横浜国立大学大学院[1]，横浜国立大学大学院　工学研究院[2]，横浜国立大学　先端科学高等研究院[3]）

Noble metal added titanate nanosheets for PEFC cathodes
Yuu Takeuchi,[1] Koichi Matsuzawa,[2] Takaaki Nagai,[3] Kaoru Ikegami,[3] Yoshiyuki Kuroda,[2,3] Ryuji Monden,[3] and Akimitsu Ishihara[3] (Graduate School of Engineering Science, Yokohama Natl. Univ.,[1] Graduate School of Engineering, Yokohama Natl. Univ.,[2] Institute of Advanced Sciences, Yokohama Natl. Univ.[3])

１．目的

PEFC では，カソード極の酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction; ORR)の過電圧が大きく、エネルギー効率が低いことが本格普及に向けた障壁となっている．Nørskov らの，反応中間体の吸着エネルギーに注目した第一原理計算では，貴金属系触媒に加えて、窒素ドープカーボン・鉄錯体ベースなどの非貴金属系触媒も平衡電位 1.23V に達成しえないことが報告されている[1]．一方，杉野らの第一原理計算によると，酸化チタン(TiO_2)へ Pd や Rh などの貴金属をドープすることで，ドープ元素と格子酸素との複合サイトを形成し平衡電位に到達できる可能性が示された[2]．しかし、酸化チタンは n 型半導体になりやすく、ナノ粒子であっても導電担体から酸化チタン表面の活性サイトへの効率的な電子供給が困難である．そこで，高表面積かつ厚さが数 nm 程度のナノシートを合成し、導電担体に担持することで，トンネル電子透過を利用した電子伝導が実現されると考えた．本研究では，活性サイト形成のための元素として Pd と Rh を添加した，高表面積なチタン酸ナノシートを合成し，導電担体として着目したカーボンナノチューブへの担持を試み、その ORR 活性の評価を行った．

２．実験

既報[3]に基づき， Rh・Pd 添加 Ti_3O_7 ナノシート $[Ti_3O_7$:Rh or Pd$]^{2-}$水分散液を得た(以下，TiNSs : Rh1 のように表示、Rh や Pd の後の数字は Ti に対する添加元素の原子比)．導電担体として，混酸中で表面処理した後、PDDA を表面に吸着させた昭和電工(株)製 VGCF®を用い，上記ナノシート溶液を混合・攪拌することで担持し，触媒を得た．また，これらの触媒に関して，透過電子顕微鏡(日本電子, JEOL-2100F)によって明視野像観察を行った．

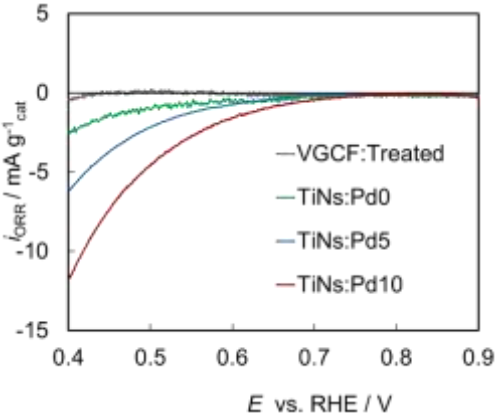


Fig.1 ORR polarization curves for TiNs:Pds

３．結果および考察

Fig.1 に混酸及び PDDA で処理した VGCF®のみ(VGCF®:Treated)，TiNSs:Pd0,5,10 を担持した触媒の ORR 分極曲線を示す．VGCF®:Treated に比べて、TiNSs を担持することによって ORR 電流値は増大することが確認された．特に，Pd 添加量の増加と共に ORR 開始電位が向上し，かつ電流値の増加がみられた．以上の点より，TiNSs の担持と Pd 添加が活性点の形成に有効であることが示唆された．また，Fig.2 に透過電子顕微鏡観察によって得られた VGCF® に担持した TiNSs:Pd10 の明視野像を示す．針状の VGCF®に TiNSs が部分的に接触しており，電子供給パスの起源となった可能性が考えられる．ORR 電流値の増加のためには，VGCF®と TiNSs 界面の接触点・接触面積の増加および TiNSs の担持状態制御が今後の課題である．

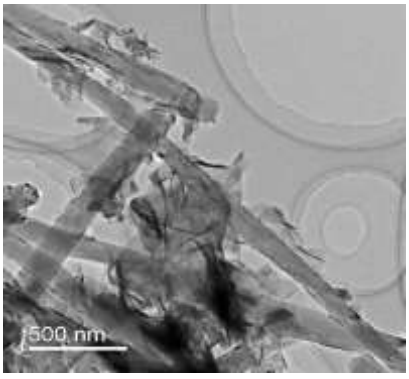


Fig.2 Bright field image of TiNs:Pd10 supported on VGCF®.

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．

参考文献

(1) A. Kulkarni et al., Chem. Rev. **118**, 2302 (2018).
(2) Y. Yamamoto et al., J. Phys. Chem. C. **123**, 19486 (2019).
(3) W. Soontornchaiyakul et al., RSC Adv. **7**, 21790 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K10

カーボン担体を用いた PEFC 用異元素添加酸化チタンナノ粒子酸素還元触媒の合成

○渡辺啓太[1]，松澤幸一[2]，足立吉徳[3]，池上芳[4]，大城善郎[5]，永井崇昭[4]，門田隆二[4]，石原顕光[4]
（横浜国立大学　理工学部[1]，横浜国立大学大学院　工学研究院[2]，横浜国立大学大学院　理工学府[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[5]）

Oxygen reduction activity of foreign element-doped titanium oxide nanoparticles for PEFCs using carbon supports
Keita Watanabe,[1] Koichi Matsuzawa,[2] Yoshinori Adachi,[3] Kaoru Ikegami,[4] Yoshiro Ohgi,[5] Takaaki Nagai,[4] Ryuji Monden,[4] and Akimitsu Ishihara[4] (College of Engineering Science, Yokohama Natl Univ.,[1] Faculty of Engineering, Yokohama Natl Univ.,[2] Graduate School of Engineering Science, Yokohama Natl Univ.,[3] Institute of Advanced Science, Yokohama Natl Univ.,[4] Kumamoto Industrial Research Institute[5])

１．目的

現在 PEFC のカソードには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]。本研究では金属酸化物ナノ粒子の高分散化による高活性化を目的として、形態の異なるカーボン混合物を担体として異元素ドープした酸化チタンナノ粒子触媒について、酸性溶液中での酸素還元活性を評価し、構造及び形態観察や電子状態の解析を行い、酸素還元能との相関を検討した。

２．実験方法

トルエンを溶媒として、酸化グラフェン(GO)粉末 0.1 g、Ti ブトキシド(20wt%)および Nb ブトキシド(Ti に対して 10at%)を添加して室温で十分に攪拌した後、ろ過および真空乾燥して前駆体を作製した[2]。これを電気炉で 4%H_2 を含む Ar ガス雰囲気下で 800 ℃、10 分の還元熱処理により触媒作製した。GO は、Abalonyx 社製及び NiSiNa 社製をそれぞれ用い、それぞれ GO(Ab)及び GO(NSN)と表記する。また GO とともに窒素ドープカーボンナノチューブ(N-CNT : US Research Nanomaterials 社製)を GO に対して約 10wt%加えて、担体を複合化させた触媒も作製し、GO に加えて+N-CNT と表記する。

３．結果および考察

FE-SEM の観察により、GO 表面には酸化チタンナノ粒子が形成されていた。Fig.1 に、担体として GO(Ab)のみ、GO(Ab)+N-CNT の複合体、GO(NSN)+N-CNT の複合体を用いて作製したカーボン担持 Nb ドープ TiO_x 触媒の ORR 分極曲線を示した。また N-CNT は ORR 活性を有する可能性があるので、N-CNT のみを 800 ℃、10 分還元熱処理した触媒の ORR 分極曲線も示した。まず GO(Ab)と GO(Ab)+N-CNT の比較より、N-CNT の添加によって、ORR 電流密度が増加した。N-CNT のみでは ORR 電流密度は小さいので、この増加は N-CNT の ORR 活性によるものではない。Table.1 に、TG-DTA より求めた酸化物触媒の酸化物含有量を示す。GO(Ab)と GO(Ab)+N-CNT の比較より、酸化物含有量が増大していた。これは GO と N-CNT の複合化により、GO(Ab)の凝集が改善され、酸化物含有量が増加し、そのことにより ORR 電流が増加したと考えられる。

次に GO の違いについて、GO(NSN)+N-CNT は GO(Ab)+N-CNT よりも大きな ORR 電流密度を示した。Table 1 より、GO(NSN)+N-CNT は酸化物担持量が多かった。TG-DTA での評価により、GO(NSN)の方が吸着水を多く含むため、Ti ブトキシドが多く表面に吸着し、酸化物含有量が増加したためと考えられる。GO の凝集を改善し、酸化物含有量を増加させることによって、ORR 電流密度の向上が図れることがわかった。

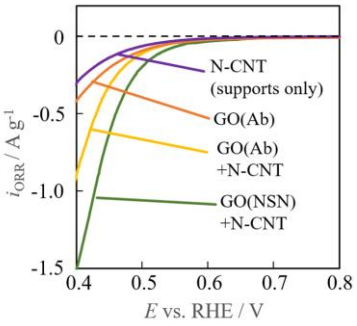


Fig.1 i_{ORR} polarization curve of Nb doped TiO_2 using GO supports

Table.1 The percentage of metal oxide

	Metal oxide / wt%
GO(Ab)	17.9
GO(Ab)+N-CNT	23.6
GO(NSN)+N-CNT	29.1

参考文献

(1) A. Ishihara et al, *J. Hydro. Energy*, **45**, 5438(2019)
(2) S. Takenaka et al, *Chem. Lett.*, **42**, 1188(2013).

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

1K11

層状複水酸化物-PBI コンポジット電解質膜の作製と水酸化物イオン伝導特性

○前川啓一郎 [1]，引間和浩 [1]，Tan Wai Kian[1]，河村剛 [1]，武藤浩行 [1]，松田厚範 [1]（豊橋技科大 [1]）

Hydroxide ion conductive property of layered double hydroxide-PBI composite membranes
Keiichiro Maegawa,[1] Kazuhiro Hikima,[1] Tan Wai Kian,[1] Go Kawamura,[1] Hiroyuki Muto,[1] and Atsunori Matsuda[1]
(Toyohashi Univ. Tech.[1])

１．目的

燃料電池システムのコストダウンに向けて、高価な白金が不要で非白金系触媒が利用できる燃料電池であるアルカリ形燃料電池 (AFC) が注目されている。AFC の高性能化に向けて、高い水酸化物イオン伝導性と、化学的・機械的安定性を有する固体電解質材料が求められる。本研究では、水酸化カリウムドープ型ポリベンゾイミダゾール(KOH-PBI) に対して Mg-Al 系の層状複水酸化物 (LDH) を添加したコンポジット電解質膜を作製し、優れたイオン伝導性と、化学的・機械的安定性を兼ね備えた電解質材料の作製を目的とした。従来の KOH 水溶液を用いた電解質では、空気中の二酸化炭素と中和反応を起こし、導電率が著しく低下するが、LDH は大気中で安定して非常に高い導電率を示すことが確認されている [1]。今回は、0, 5, 10, 30, 50 wt.%の異なる重量比で KOH-PBI 膜に LDH を添加し、その水酸化物イオン伝導性を評価した。さらに、PBI 膜中における LDH の分散性を向上させるため、LDH 層剥離の検討も行った。

２．実験

LDH は共沈法によって合成した。硝酸マグネシウム六水和物 ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) と硝酸アルミニウム六水和物 ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) の混合水溶液(70°C)を調製し、炭酸ナトリウム Na_2CO_3 (0.3M) と、水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH) (2M) を加えて pH を 8.5 に調整した。1 h 熟成し、吸引ろ過、洗浄したのち 100°C で乾燥させた。得られた LDH を PBI 溶液 (3 wt.% vs PBI) に対して 0, 5, 10, 30, 50.wt% になるように添加し、攪拌・超音波処理を行う。得られた懸濁溶液をガラスシャーレに流し込み、室温～120°C まで徐々に昇温し一晩乾燥した。温水処理 (90°C) の後、KOH 水溶液 (6M) に 1h 浸漬し KOH をドープした。PBI-LDH 膜中の水分子量を評価するため、膜試料を 60°C, 60%RH で一晩保持した後、示差熱分析 (TG-DTA) による重量減少を評価した。LDH の層剥離は先行研究に従い、Cl^-イオンおよび NO_3^-イオンのイオン交換の後、N_2 雰囲気下, Formamide 中で撹拌処理して行った [2]。得られた LDH の粒径を SEM、複合膜の分散状態を EDS にて評価した。

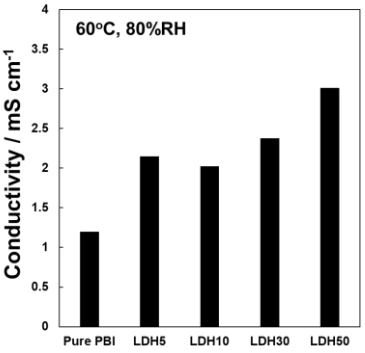


Fig.1. Conductivity at 60°C, 80%RH for Pure PBI and PBI-LDH composite membranes.

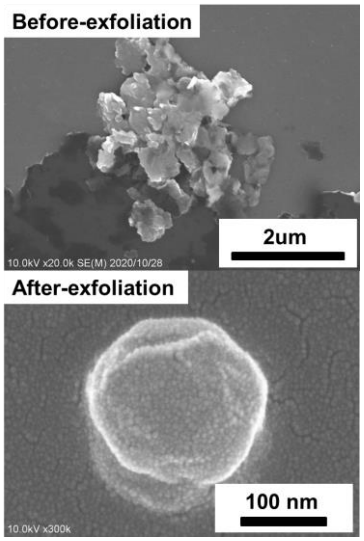


Fig.2. SEM images for LDH before and after exfoliation.

３．結果および考察

得られた粉末の X 線解析結果より、Mg-Al 系 LDH の構造である Hydrotalcite に起因するパターンが得られた。TG-DTA の結果、膜内部へ吸収された水分子の量は、LDH 添加量の増加に伴って上昇した。Fig.1 に 60°C, 80%RH における導電率測定の結果を示す。LDH の添加量を増加させることによって、導電率が向上した。特に、LDH を 50 wt.%添加した PBI-LDH50 では、非常に高い水酸化物イオン伝導性 (3.01 mS cm^{-1}) を示した。この原因は、PBI への LDH 添加によって膜中の水分子量が増加し、多くの水酸化物イオン伝導パスが形成されたことだと考えられる。膜の破断面 EDS 解析の結果、膜中の LDH が凝集し膜の底面に沈殿していることが確認された。さらなる PBI-LDH 膜の導電率向上に向けて LDH の分散性が重要だと考え、LDH の層剥離を行った。LDH 粉末の SEM 観察結果 (Fig.2) より、剥離処理によって LDH 粒子の微細化が確認された(一次粒径: 100~150 nm)。剥離前後の LDH を添加した PBI-LDH 膜の破断面 EDS により、剥離による粒子の微細化によって、LDH の凝集と沈殿が抑制されたことを確認した。発表当日は、剥離後の LDH を添加した PBI-LDH の特性評価結果についても報告する。

謝辞：本研究は科学研究費補助金基盤研究 A (18H03841) の助成を受けて行われた。

(1) A. D. Modestov, et al., J. Power Sources, 188, (2009), 502-506.
(2) J. Long, et al., J. Power Sources, 359, (2017), 111-118.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K12

表面修飾分子の末端基設計による白金上でのアンモニア酸化反応活性向上

○東中大輝，日高祐，片山祐，堤 宏守（山大院創）

Enhanced ammonia oxidation reaction on platinum by end-group tuning of the organic surface modifier

Hiroki Higashinaka, Tasuku Hitaka, Yu Katayama, Hiromori Tsutsumi
(Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.)

１．目的

発電時に二酸化炭素の排出がなく、製造、運搬方法も確立されているアンモニアは、燃料電池の新たな燃料種として注目されている[1]。しかし、既存の Pt 触媒の NH_3 酸化反応(AOR)活性は不十分であり、また反応中間体による触媒被毒も問題である[2]。そこで本研究では、有機分子の触媒表面修飾により Pt 触媒表面特性を変化させることで、AOR 活性の向上を試みた。具体的には、金属と親和性の高い硫黄を含む有機分子に着目し、その末端基の親水性を変化させた際の AOR 活性への影響を検討した。

２．実験

チオグリコール酸(TGA)とプロピルアミンを冷却攪拌して TGAEA-CH_3 を、TGA とエタノールアミンを加熱攪拌して TGAEA-OH を得た[3]。これらを 0.01 M となるように THF に溶解させ、修飾液とした。Pt を修飾液に 30 分浸漬し、修飾電極(Pt-TGA, Pt-TGAEA-CH_3, Pt-TGAEA-OH)を得た。得られた触媒について、X 線光電子分光(XPS)測定、リニアスイープボルタモグラム(LSV)測定を行った。電気化学測定は三電極式セルで行い、電解質に 1.0 M KOH–0.1 M NH_3, 0.1 M KOH–0.1 M NH_3、作用極に各種電極、参照極に Ag/AgCl、対極に Pt を用いて掃引速度 50 mV s^{-1} で行った。電流値は電気化学的表面積(ECSA)で規格化した。

３．結果および考察

Figure 1 に各触媒の XPS スペクトルを示す。Pt-TGA, Pt-TGAEA-CH_3, Pt-TGAEA-OH にて 162–164 eV の範囲にピークを確認した。この 162 eV 付近に確認されたピークは金属–S に帰属される[4]。これより、修飾分子が S を介して Pt に結合していることが示唆された。また、Pt-TGAEA-CH_3, Pt-TGAEA-OH にて 402 eV 付近にアミド基の N 1s 由来のピークを確認した[5]。TGAEA-CH_3, TGAEA-OH 共に構造中にアミド基を有することから、目的とする分子が Pt 表面に修飾されたことが示唆された。

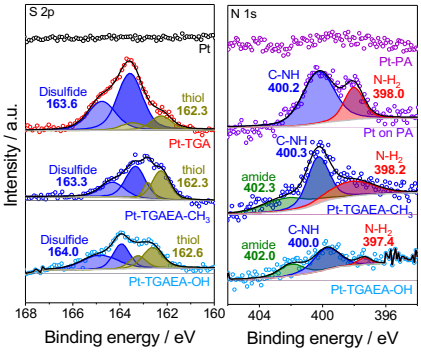


Fig. 1 XPS spectra of the S 2p and N 1s photoemission lines for Pt, Pt-TGA, Pt-TGAEA-CH_3, and Pt-TGAEA-OH.

Figure 2 に 0.1 M KOH–0.1 M NH_3 中での各電極の LSV を示す。いずれの電極でも、アンモニア酸化反応に由来する酸化電流を 0.6 V_{RHE} 以降に確認した。そのピーク電流値は分子修飾により増大しており、分子修飾による AOR 活性の向上を示唆した。また、0.1 M KOH–0.1 M NH_3 と 1.0 M KOH–0.1 M NH_3 中での LSV を比較すると、未修飾 Pt 電極では、KOH 濃度の上昇により顕著に AOR 活性が向上した。一方で、TGA 修飾電極では、KOH 濃度の上昇による AOR 活性の向上は小さかった。このことから、分子修飾電極では KOH 濃度が小さい場合でも AOR 反応が十分進行することが確認できた。これは、修飾分子末端の親水基が、同じく親水性である OH^- 種と相互作用することで、反応種 OH^- の供給を促進したためだと考えられる。

以上より、Pt 上への有機分子の触媒表面修飾による AOR 活性向上を確認した。また、活性向上効果は修飾分子が親水基を持つ場合に高くなり、これは親水性である OH^- と末端親水性の修飾分子との相互作用によるものであることが示唆された。

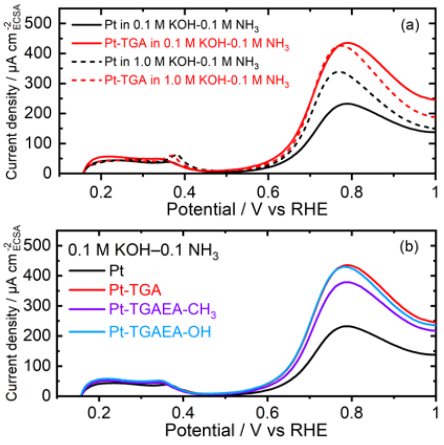


Fig. 2 (a) LSVs for Pt and Pt-TGA electrodes in 1.0 M KOH–0.1 M NH_3 and 0.1 M KOH–0.1 M NH_3. (b) LSVs for Pt, Pt-TGA, Pt-TGAEA-CH_3, and Pt-TGAEA-OH electrodes in 0.1 M KOH–0.1 M NH_3.

[1] C. H. Christensen *et al*., *Catal. Today*, **111**, 140−144 (2006).
[2] J. A. Herron *et al*., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 14692−14701 (2015).
[3] M. J. Al-Jeboori *et al*., *Inorganica Chim. Acta*, **379**, 163–170 (2011).
[4] R. Demir-Cakan *et al*., *Energy Environ. Sci*., **6**, 176−182 (2013).
[5] A. M. Ebrahim *et al*., *Appl. Surf. Sci*., **332**, 272−280 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

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

セッション4（一般講演）

【燃料電池の展開ー材料からシステムまで（ AFC、 PEFC(アルカリ膜型、 DMFC等を含む)、 PAFC）】
座長:福長 博(信州大学)
2021年3月23日(火) 09:00 ～ 09:45 S9-1会場 (オンライン)
Zoomはこちら
主催：燃料電池研究会

[2K01(一般講演)] アミジン基修飾ケッチェンブラックを担体とする白金担持カーボン触媒

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

09:00 ～ 09:15

[2K02(一般講演)] イオン照射カーボン担持 Ptナノ粒子触媒の*in situ* XAFS測定～担体への欠陥導入による弱い酸素吸着化～

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

09:15 ～ 09:30

[2K03(一般講演)] 固体高分子形燃料電池の多孔金属ガス拡散層の研究

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

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

2K01

アミジン基修飾ケッチェンブラックを担体とする白金担持カーボン触媒

○高橋達大[1]，待鳥晃司[2]，松岡美紀[1]，中澤太一[3]，衣本太郎[1]
（大分大理工[1]，大分大院[2]，日産化学株式会社[3]）

Pt/C Catalyst Using Amidine Groups Modified Carbon Black
Tatsuhiro Takahashi,[1] Koji Matsutori,[2] Miki Matsuoka,[1] Taichi Nakazawa,[3] and Taro Kinumoto[1]
(Dept. of Integrated Sci. and Tech., Oita Univ.,[1] Fac. of Eng., Graduate School of Eng., Oita Univ.,[2]
Nissan Chemical Co., Ltd.[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)に用いられるカーボンブラック(CB)担体に，含窒素種を導入すると，出力性能が向上することが報告されている[1]．しかしながら，同報では CB の硝酸酸化と NH_3 処理で含窒素種を導入しており，導入を制御することは難しいと考えられる．それに対して，発表者らはより制御しやすいラジカル種捕捉法を利用して，CB 表面に 2-メチルプロピオンアミジン基を修飾し，耐久性などを CB と比較するとともに，白金を担持して酸素還元反応(ORR)活性や耐久性への修飾の影響を調べてきた[2]．

２．実験

CB としてケッチェンブラック EC300J を用い，2,2’-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride と反応させて 2-メチルプロピオンアミジン基修飾 CB(CB-N)を作製した[2]．未修飾 CB と CB-N への白金担持は，白金前駆体に H_2PtCl_6，還元剤に HCHO を用いる液相還元法で行った．担持後をそれぞれ Pt/CB と Pt/CB-N と記す．白金の担持量を ICP 測定で，粒子径を CO パルス法で見積もった．結晶構造を XRD で，Pt 表面状態を XPS で調べた．また，白金ナノ粒子の観察を FE-SEM ならびに TEM で行った．

グラッシーカーボン円板上に Pt/CB あるいは Pt/CB-N を担持して作用極とし，回転ディスク電極法による ORR 活性測定を行い，耐久性試験として電位パルス試験を行った．電解液は 0.1 M $HClO_4$ aq.で，ORR 活性測定は 25 ºC，耐久性試験は 60 ºC で実施した．電位パルス試験の上限と下限電位は 1.0 V と 0.6 V とした．

３．結果および考察

Fig. 1 に ORR 活性を示す．左軸は比活性(SA)，右軸は質量活性(MA)である．ORR 活性測定時に Nafion イオノマーを混合しなかった場合，Pt/CB-N(担持率：13.0 wt.%, 粒子径：2.1 nm)と Pt/CB(担持率：13.9 wt.%, 粒子径：2.2 nm)の ORR 活性はほぼ同程度であったが，Nafion を混合すると，Pt/CB では低下した一方で，Pt/CB-N では向上した．Pt/CB での低下は Nafion のスルホン酸基の白金への特異吸着に起因すると考えられる．他方，Pt/CB-N で Nafion イオノマー混合時に ORR 活性が高くなる理由は現時点で明確ではないが，Orfanidi らの報告[1]を参考にすると，修飾した 2-メチルプロピオンアミジン基によって，Nafion の被覆状態が Pt/CB の場合と異なった可能性が考えられる．

電位パルス試験の結果を Fig. 2 に示す．縦軸は白金の ECSA 減少率で，10,000 パルス後では，Pt/CB-N で 33 ~ 37 %，Pt/CB で 47 ~ 55 %であり，2-メチルプロピオンアミジン基の修飾で白金の耐久性が向上するとわかった．その理由として，Pt/CB-N の Pt の XPS スペクトルで，Pt と N の相互作用が確認されたことから，N の作用で白金粒子が担体上に固定されて劣化が抑制されたことと[3]，Nafion の被覆状態の変化を考えている．

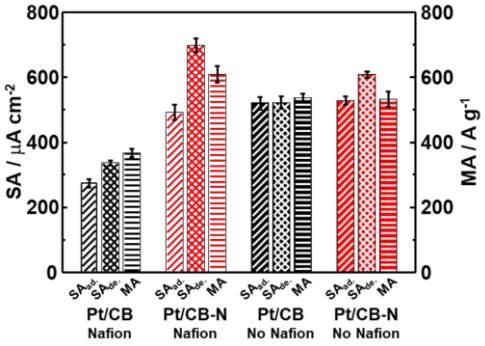


Fig. 1. ORR activity with and without Nafion.

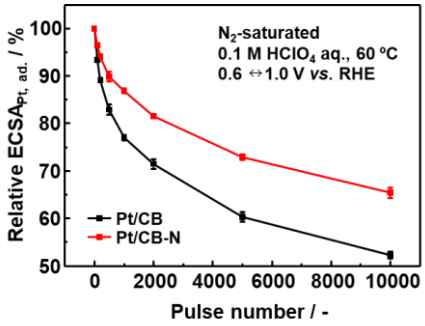


Fig. 2. Trends for ECSA of during the durability test.

(1) A. Orfanidi, et. al., *J. Electrochem. Soc*., **164**, F418-F426 (2017).
(2) K. Matsutori, T. Kinumoto, et al., *An article under submission*.
(3) L. Xin, F. Yang, et al., *ACS Catal*. **6**, 2642–2653 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K02

イオン照射カーボン担持 Pt ナノ粒子触媒の *in situ* XAFS 測定 ～酸素吸着状態の変化～

○岡崎宏之[1]，出崎亮[1]，越川博[1]，松村大樹[2]，山本春也[1]，八巻徹也[1]（量研[1]，原子力機構[2]）

XAFS measurement under oxygen atmosphere of Pt nanoparticles on the Ar^+ irradiated glassy carbon
Hiroyuki Okazaki,[1] Akira Idesaki,[1] Hiroshi Koshikawa,[1] Daiju Matsumura,[2] Shunya Yamamoto,[1] and Tetsuya Yamaki[1]
(QST,[1] JAEA[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池の低コスト化に向けて、カソードの酸素還元反応（ORR）触媒として用いられるカーボン担持 Pt ナノ粒子の活性を向上させ、使用量を低減させることが課題となっている。我々は、これまでに Ar^+照射グラッシーカーボン（GC）基板を担体とした Pt ナノ粒子の酸素還元反応（ORR）活性が、未照射の場合に比べて 2.5 倍に向上することを見いだし[1]、Pt ナノ粒子の構造や電子状態の観点からその起源を明らかにしてきた[2,3]。しかし、イオン照射による GC 担体への欠陥導入が、酸素が Pt ナノ粒子に吸着し H_2O になる ORR 過程にどのような影響を与えているのかは分かっていない。理論研究では、酸素吸着に関わる Pt の *d* バンドセンターが高いため、Pt ナノ粒子では吸着酸素との結合が強くて、ORR は酸素の解離律速になっているが[4]、グラファイト担体に欠陥導入することで *d* バンドセンターが低下することが予測されている[5]。そこで本研究では、GC 担体へのイオン照射が酸素吸着にどのような変化を与えているのかを明らかにするために、吸着酸素との結合に直接関与する Pt 5*d* 軌道の非占有準位を観測できる XAFS 測定を用いて、GC 担持 Pt ナノ粒子を酸素曝露した *in situ* 測定を実施した。

２．実験

GC 基板に 380 keV Ar^+を 7.5×10^{15} ions/cm^2 のフルエンスで照射した後、スパッタ蒸着によって Pt ナノ粒子を形成し、照射試料を作製した。Pt 5*d* 軌道の遷移する Pt L_3 吸収端 XAFS 測定を SPring-8 BL14B1 にて行った。最初に、H_2 雰囲気下 100℃で 10 分間加熱する還元処理することで測定試料の吸着酸化物を除去し、He 置換して室温に戻して XAFS 測定を行った後に、室温で O_2 置換して酸素暴露した状態で XAFS 測定を行い、２つの XAFS スペクトルの差分から酸素吸着による Pt ナノ粒子の電子状態変化を導出した。比較のために、GC 基板に Pt ナノ粒子を形成した未照射試料も作製し、同様の実験を行い、差分スペクトルを導出した。

３．結果および考察

図 1 左に未照射試料および照射試料の酸素雰囲気下での XAFS スペクトルから還元直後の XAFS スペクトルの差分とそのフィッティング結果を示す。未照射試料では 11562 eV 付近を中心とする 1 ピーク（以下ピーク 1 とする）でフィッティングできたのに対し、照射試料ではピーク 1 に加えてそれより高エネルギー側にピーク 2 を追加することで良いフィッティング結果が得られた。差分スペクトルでは、酸素と結合した Pt の電子状態変を導出していて、凸ピークはそのエネルギー位置に Pt-O 結合の反結合軌道準位による新たな電子状態があることを意味する。主ピークであるピーク 1 は吸着酸素であると考えられ、ピーク 2 はより強く酸素と結合した酸素含有種と考えられるが、その起源については検討中である。

ピーク 1 のエネルギー位置に関して、未照射試料と照射試料を比較すると、照射試料の方が 0.7 eV 低エネルギー側にあることが分かった。これは Pt-O 反結合性準位の低下を意味するため、反結合準位への電子充填が起こりやすくなることを示唆し、イオン照射によるカーボン担体への欠陥導入によって、酸素離脱が容易な弱い酸素吸着に変わっていることが分かった。

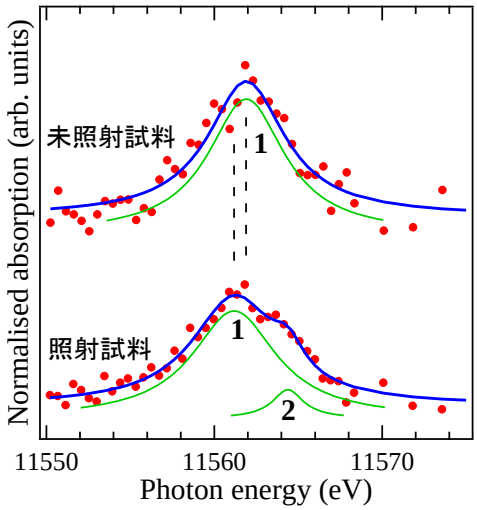


図 1　未照射および照射試料の差分スペクトルとフィッティング結果。

(1) K. Kakitani *et al.*, Radiation and Industries. **141**, 29 (2016).
(2) K. Kakitani *et al.*, Radiation Phys. Chem. **153**, 152 (2018).
(3) H. Okazaki *et al.*, J. Chem. Phys. **152**, 124708 (2020).
(4) V. Stamenkovic *et al.*, Angew. Chem. 118, 2963 (2006).
(5) K. Kakitani *et al.*, Surf. Coat. Tech. **355**, 259 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K03

固体高分子形燃料電池の多孔金属ガス拡散層の研究

○山本 浩太郎[1]，池原 哲平[2]，野田 志云[3]，松田 潤子[3,4]，
西原 正通[4,5]，林 灯[1-6]，佐々木 一成[1-6]

（九州大学　工学部機械航空工学科[1]，工学府水素エネルギーシステム専攻[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，持続的共振化地域創成拠点[5]，エネルギー研究教育機構[6]）

Metallic Gas Diffusion Layer for Polymer Electrolyte Fuel Cells

Kotaro Yamamoto,[1] Teppei Ikehara[2], Shiun Noda[3], Junko Matsuda[3, 4],
Masamichi Nishihara[4, 5], Akari Hayashi[1-6], and Kazunari Sasaki[1-6]
(Kyushu Univ., Faculty of Engineering[1], Department of Hydrogen Energy Systems[2], International Research Center for Hydrogen Energy[3], NEXT-FC[4], COI[5], International Institute for Carbon Neutral Energy Research[6])

１．目的

現在，PEFC には多様な炭素材料が用いられている．特に厚さ 1 mm 超の燃料電池セルの中で，厚さ 0.2 mm 程度のガス拡散層（GDL）は高価な炭素繊維をシート状に成型した材料である．本研究では導電性に優れる多孔金属を GDL として用い，多様な候補材料を比較した．本研究では、GDL 材料を変えて作製した燃料電池セルの電流電圧特性の測定や過電圧成分の分離解析を行い，材料（種類，厚さ，空隙率）やセル作製条件の依存性を調べることを目的とする．

２．実験

本研究では各種金属 GDL を用いたセルの電流電圧特性について評価した．Fig. 1~3 に示すように，GDL 構成材料としては①空隙率 70%，厚さ 200 μm の Ti 繊維シートに加え、②Ti 繊維シートに Sn 多孔体を担持させた Ti/Sn シート，さらに③Ti パンチングメタルシートと④Sn パンチングメタルシートを使用した．②は Ti 繊維シート上に Sn 95%，Sb 5%の金属ペーストを塗布し，200℃，N_2 + 5% H_2 雰囲気下で還元を行うことで作製した．③，④の厚さはそれぞれ 12 μm，100 μm であり，パンチング孔径はどちらも 300μm である．いずれの評価においても，GDL 以外の部位には従来の材料を使用した．本研究の電気化学特性評価においては，Solatron を用いた電気化学インピーダンス(EIS)測定によって電流電圧曲線の評価と各種過電圧損失の分離評価を行なった．

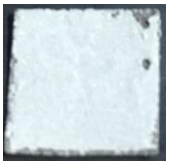


Fig. 1. Ti/Sn sheet.

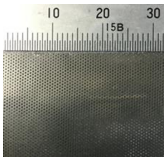


Fig. 2. Ti porous sheet.

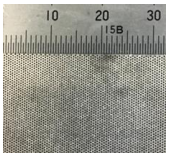


Fig. 3. Sn porous sheet.

３．結果および考察

Fig. 4 に①～④を使用したセルの電流電圧曲線を示す．どの曲線に関しても性能低下の主因はオーミック過電圧であり，金属 GDL が活性化過電圧に及ぼす影響は小さかった．①～④を比較すると，金属 Sn は金属 Ti より高い導電性を示したが，②，④使用時は測定ごとの濃度過電圧にばらつきが生じた．シートの薄膜化は金属 Ti の方が容易であり，Sn 多孔シートの厚さが 100 μm であったのに対し，Ti 多孔シートは 12 μm のものを使用できた．また Ti 多孔シートは Ti 繊維シートに比べ，接触抵抗と内部抵抗の両面で優れた性能を示した．今後は，Ti/Sn シートの作製法として Ti 繊維シート上の代わりに Ti 多孔シートを用いることで GDL をさらに薄くするなど，優れた導電性を持つ金属 GDL を用いたセルの開発を加速させる．

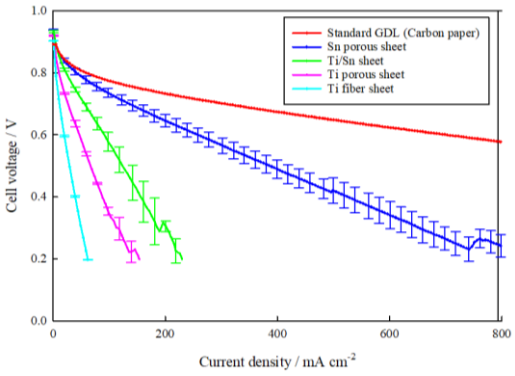


Fig. 4. Current-voltage characteristics of the cells with 4 types of metallic GDL and a standard GDL, measured at 80℃.

謝辞：本研究の一部は NEDO の支援を受けて実現した。関係各位に感謝します。

1. 田村英雄ほか，電子とイオンの機能化学シリーズ vol.4 固体高分子形燃料電池のすべて　株式会社エヌ・ティー・エス（2004）
2. James Larminie ほか，燃料電池システム　オーム社（2006）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション5（一般講演）

座長:林 灯(九州大学)

2021年3月23日(火) 09:45 ～ 10:30 S9-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[2K04(一般講演)] フタロシアニン鉄を担持した酸化グラフェン膜の燃料電池特性

○鯉沼 陸央[1]、入佐 謙一郎[1]、畠山 一翔[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）

09:45 ～ 10:00

[2K05(一般講演)] 金属ドープ TiO2単結晶電極上の酸化還元反応の活性化因子

○亀田 菜摘[1]、中村 将志[1]、出崎 亮[2]、山本 春也[2]、星 永宏[1] （1. 千葉大学、2. 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構）

10:00 ～ 10:15

[2K06(一般講演)] チタン酸窒化物担持活性炭の作製と硫酸水溶液中での酸素還元反応の検討

○杉山 舞優[1]、衣本 太郎[2]、古代 東也[1] （1. 大分大院工、2. 大分大理工）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2K04 フタロシアニン鉄を担持した酸化グラフェン膜の燃料電池特性

○鯉沼 陸央、入佐 謙一郎、畠山 一翔、伊田 進太郎（熊本大学）

Fuel cell characteristics of graphene oxide film supporting phthalocyanine iron

Michio Koinuma, Kenichiro Irisa, Kazuto Hatakeyama, and Shintaro Ida (Kumamoto Univ.)

１．目的

酸化グラフェン(GO)は他の炭素材料にはない特異的な性質を示すが、この性質は酸素官能基の調整によって制御が可能である。さらに酸素官能基は反応性が高いため様々な有機物と複合体を形成することができ、このような複合体は、高い集電性、イオン伝導性、高比表面積を必要とする燃料電池のカソードで起こる酸素還元反応(ORR)のような、三相界面で起こる反応において電極触媒として使用できる。現在燃料電池ではORR を促進するために白金が触媒として使用されているが、高コスト、耐久性、一酸化炭素被毒などの欠点があるため、白金代替触媒の開発が急がれている。これまで鉄フタロシアニン(FePc)と還元酸化グラフェン(rGO)のナノ複合体が Pt/C 以上の ORR 活性を示すことが報告されているが、これらの報告では、複合化プロセスにおける FePc の分散性が低いため FePc が凝集していると思われる。そこで本研究では、より分散性の高いクロロホルムを FePc の分散溶媒として使用し、GO 分散液と電極上で混合することで FePc/GO 複合体を作製し、ORR 活性および燃料電池特性評価を行った。また、Cl^-のような電子吸引性原子が FePc の ORR を促進することが報告されているため、測定溶液中に KCl、KNO_3 といった電解質を添加することで複合体のさらなる ORR 活性の向上を目指した。

２．実験

Hummers 法で作製した GO を N,N-ジメチルホルムアミドに、FePc をクロロホルムに分散させ、重量比 1 : 1 になるように GC 電極上で両分散液を混合・乾燥することで FePc/GO とした。これを 0.1 M KOH 中で−1.3 V (vs. Ag/AgCl, pH 13) の電位を 10 分間印加することで電気化学還元を行い、ER(FePc/GO)とした。ORR は 0.1 M KOH および電解質を 0.1 M 添加した 0.1 M KOH で行い、燃料電池はアニオン交換膜を使用した膜電極複合体(MEA)を作製して特性評価を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に示すように、ER(FePc/GO)は 0.1 M KOH 中で Pt/C 以上の ORR 活性を示し、過去に報告された FePc/rGO よりも高い活性を示した。さらに電解質の添加によって半波電位が 20 mV 正電位側にシフトし、耐久性の向上も確認された。XPS による解析の結果、電解質の添加により Fe が ORR 高活性な 2 価に保たれることが確認された。また DFT 計算の結果、添加した Cl^-、NO_3^-によって ORR 中間体が不安定化され、中間反応のエネルギー障壁が小さくなることで ORR 活性が向上することが示された。Fig. 2 に各電極触媒の燃料電池特性を示す。ER(FePc/GO)は Pt/C と同等の起電力を示したが、最大出力密度は 1/2 程度となった。これは大気中で Fe が 2 価から 3 価に酸化されてしまい、活性が低下するためだと考えられる。また、電解質の添加による燃料電池特性の向上は確認されなかった。

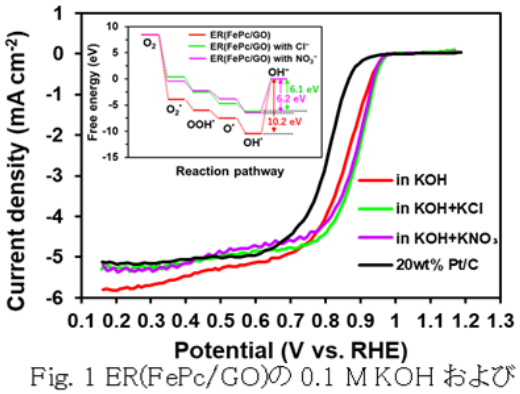


Fig. 1 ER(FePc/GO)の 0.1 M KOH および種々の電解質を添加した 0.1 M KOH 溶液における ORR 活性および自由エネルギーダイアグラム.

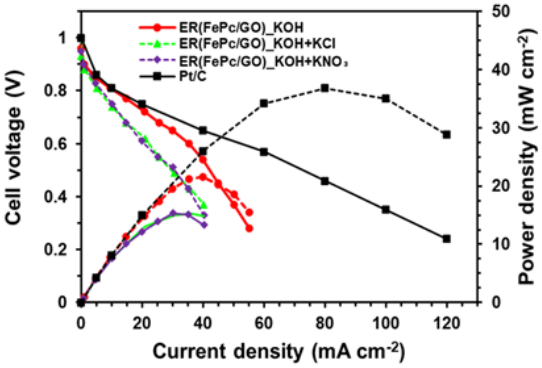


Fig. 2 各電極触媒のアニオン交換膜型燃料電池特性.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K05

金属ドープ TiO_2 単結晶電極上の酸素還元反応の活性化因子

○亀田菜摘[1]、中村将志[1]、出崎亮[2]、山本春也[2]、星 永宏[1] (1.千葉大 2.量研)

Activating factors of the oxygen reduction reaction on single crystal electrodes of metal-doped titanium dioxide
Natsumi Kameda[1], Masashi Nakamura[1], Akira Idesaki[2], Shunya Yamamoto, and Nagahiro Hoshi[1] (1. Chiba Univ. 2. QST)

１．目的

固体高分子形燃料電池の触媒である Pt は高価であり高温運転に耐久性が無いため、高温耐久性のある材料で空気極の反応である酸素還元反応(ORR)を高活性化する必要がある。先行研究によると金属ドープ TiO_2 は耐久性が高く安価であり、Ag, Nb はドープ金属の中でも活性が高い金属である[1,2]。また、Pt 系触媒では表面構造規整および疎水性物質修飾による電極界面の水の構造変化により ORR 活性が向上することが報告されている[3,4]。そこで本研究では、表面構造規整した Nb ドープ TiO_2 単結晶電極を用いて表面構造、疎水性物質、Ag 注入条件を変化させボルタンメトリー測定及びインピーダンス測定を行い、ORR 活性化因子を検討した。半導体中において電気伝導を担っているのは電子と正孔であるため、半導体物性も ORR 活性に影響を及ぼす。Fig.1 に修飾した疎水性物質の構造式を示す。

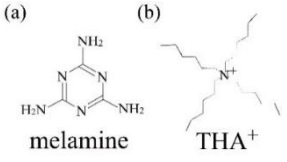


Fig.1 疎水性物質の構造式
(a) melamine (b)THA^+

２．実験

1 wt%Nb ドープ TiO_2(以下 TiO_2 と表記)単結晶基本指数面(ルチル型 10 mm×10 mm×0.5 mm)を HF 溶液に浸漬し化学研磨した後、一部の試料は電気加熱炉を用いてアニールし表面処理を行った[5]。Ag イオン注入は量子科学技術研究開発機構のイオン注入装置を用いて所定量を注入した。試料の特性評価は原子間力顕微鏡(AFM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、X 線光電子分光法(XPS)を用いて行った。3 電極系セルを用いて 0.1 M $HClO_4$ の電解液中で電気化学測定を行い、0.2 V (vs.RHE)での電流密度の値で ORR 活性を評価した。インピーダンス測定で得られる Mott-Schottky plot からフラットバンド電位(E_{fb})とキャリア密度(N)を算出した。疎水性物質は、単結晶電極表面を 0.7 mM メラミン水溶液または 10^{-5} M THA^+ 水溶液に 3 分間浸漬することで修飾した。

３．結果および考察

TiO_2 粒子の ORR の活性部位とされている酸素空孔欠陥密度は全ての TiO_2 単結晶面において有意な差がなかった。ORR 活性の面依存性を Fig. 2 に示す。表面構造の違いによる ORR 活性序列は疎水性物質修飾の有無で変化せず、$TiO_2(100) < TiO_2(111) < TiO_2(110)$ である。また有機物を修飾して、最も高活性なのは melamine/TiO_2(110)である。有機物修飾は E_{fb} と N を変化させなかった。w/o Ag TiO_2 単結晶面では、疎水性物質の修飾で ORR 活性は増加するが半導体物性は変化しないことから、表面構造や電極界面の水の構造が TiO_2 の活性に影響を及ぼすことが示唆された。

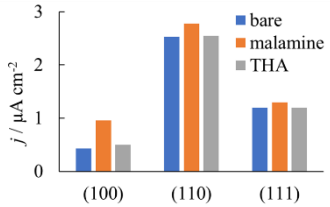


Fig. 2 0.2 V(vs.RHE)での ORR 活性

Ag イオンを注入した 1 wt%Nb ドープ TiO_2(110) (以下 TiO_2(110)と表記)の ORR 活性を Fig. 3 に示す。Ag イオン注入後の酸素空孔欠陥密度にも有意な差はなく、活性向上は空孔欠陥密度の違いによるものではない。加速電圧 380 keV で Ag イオンを注入するとバルクに存在する Ag ナノ微粒子が TiO_2 の伝導パスを阻害したことで活性が低下した。一方加速電圧 30 keV ではスパッタリングされ注入できない。加速電圧 70 から 140 keV でバルクでのナノ微粒子化およびスパッタリングがある程度抑えられ、140 keV で Ag イオンを 10^{16} atoms/cm^2 注入した TiO_2(110)では w/o Ag TiO_2 と比較し 3 倍以上の ORR 活性を示す。Ag/TiO_2(110)では N および E_{fb} の上昇に伴い ORR 活性も上昇傾向にあったことから Ag 注入による半導体物性の変化が Ag/TiO_2(110)の活性向上因子となっている可能性がある。

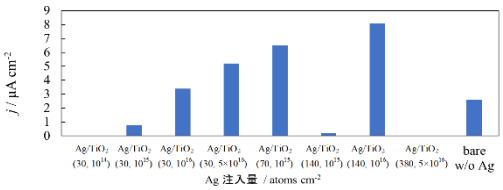


Fig. 3 Ag/TiO_2(110)の 0.2 V での ORR 活性

４．謝辞

この研究の一部は NEDO の委託を受けて実施された。

[1] M. C. Groenenboom, R. M. Anderson, D. J. Horton, Y. Basdogan, D. F. Roeper, S. A. Policastro, and J. A. Keith, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 16825 (2017).
[2] M. Hamazaki, A. Ishihara, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochemistry*, **83**, 817 (2015)
[3] N. Wada, M. Nakamura and N. Hoshi, *Electrocatalysis,* **11**, 275 (2020).
[4] T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, and M. Nakamura, *Nat. Commun.,* **9**, 4378 (2018).
[5] A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.* **129(37)**, 11569 (2007)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K06

チタン酸窒化物担持活性炭の作製と硫酸水溶液中での酸素還元反応の検討

○杉山舞優[1]，古代東也[1]，衣本太郎[2]　（大分大院工[1]，大分大理工[2]）

Preparation of Titanium Oxynitride/Activated Carbon and The Oxygen Reduction Reaction in Sulfuric Acid Solution

Mayu Sugiyama[1], Toya Furushiro[1], Taro Kinumoto[2]
(Fac. of Eng., Graduate School of Eng. Oita Univ.,[1]
Dept. of Integrated Sci. and Tech., Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ.[2])

１．目的

発表者らは，チタン酸窒化物担持活性炭(TiON/AC)が，硫酸水溶液中での水素発生反応(HER)と酸素還元反応(ORR)へ触媒活性を有することを報告し[1, 2]，水電解や燃料電池の電極触媒として利用することを目指して研究を進めている．本発表では，TiON/AC の作製方法とキャラクタリーゼーションおよび硫酸水溶液中での酸素還元反応の測定結果を報告する．

２．実験

TiON/AC は，活性炭(AC)への酸化チタンの担持(TiO_2/AC)とその後の熱窒化処理で作製した[1, 2]．所定量の AC[(株)クラレ製，比表面積 2343 m^2/g]を H_3BO_3 水溶液中に分散させ，$(NH_4)_2TiF_6$ 水溶液を加え，24 時間攪拌後，吸引濾過，洗浄し，乾燥させて TiO_2/AC を作製した．熱窒化処理は，NH_3 気流中で到達温度を 600, 700, 800, 900ºC とし，各温度で 2 時間保持した後，放冷して行った．生成物の同定を X 線回折(XRD)測定で，表面の化学結合状態を X 線光電子分光測定(XPS)で調べ，形態を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察した．

電気化学測定は，0.5 M の H_2SO_4 水溶液を電解液とする三電極式セルで行った．N_2 雰囲気でサイクリックボルタンメトリーを測定後，N_2 と O_2 の各雰囲気で対流ボルタンメトリーを測定し，O_2 雰囲気の電流から N_2 雰囲気の電流を差し引いてボルタモグラムを作成し，二重層容量で除して，ORR 電流が確認された最も貴な電位を ORR 開始電位として求めた．

３．結果および考察

熱窒化処理前後の XRD パターンを Fig. 1 に示す．処理前(TiO_2/AC)と 600ºC 処理後では，Anatase 型の TiO_2 に帰属されるピークが確認され，700ºC 以上では TiN または TiO に帰属されるピークが確認された．よって，700ºC 以上で TiO_2 の窒化および還元が起こると考えられた．また，FE-SEM 観察より，700ºC 以上の熱窒化処理後で AC 上に 20 nm 程度の粒子が担持されていることが確認された．

Fig. 2 に XRD パターンでベガード則を使って求めた TiN 割合，XPS 測定の結果から求めたチタンに対する窒素の割合(N/Ti)および ORR 開始電位との関係を示す．図中左から順に，熱窒化処理温度が高くなり，TiN 割合と N/Ti が増加するとともに開始電位が貴になる傾向が認められた．以上より，TiON/AC の ORR 活性は，窒素の導入量と関係があると示唆された．

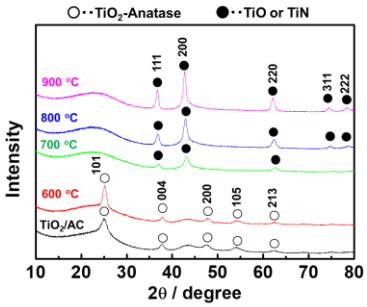


Fig. 1 XRD patterns of TiO_2/AC and the products.

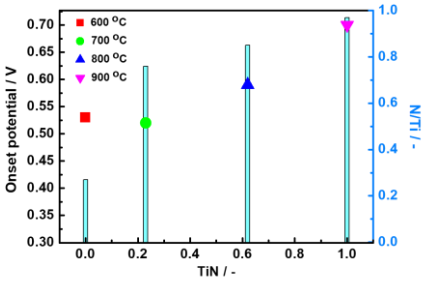


Fig. 2 The onset potential for ORR, TiN ratio and N/Ti of the products.

謝辞

本研究は科研費／基盤研究(C)（課題番号 19K05674）で実施した．また，活性炭は(株)クラレからご提供頂いた．

(1) T. Kinumoto, Y. Sou, et. al., *J. Power Sources*, **273** (1), 136 -141 (2015).
(2) T. Furushiro, T. Kinumoto, et al., 236th ECS Meeting, Z01-2393 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション6（一般講演）

座長:衣本 太郎(大分大学)

2021年3月23日(火) 10:45 ～ 11:30 S9-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[2K07(一般講演)] H_2-CO_2燃料電池における Pt black正極の CO_2還元特性

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

10:45 ～ 11:00

[2K08(一般講演)] SnO_2を担体に用いた PEFC電極触媒の作製法に関する研究

○井上 裕介[1]、野田 志云[2]、松田 潤子[2,3]、西原 正通[3,4]、林 灯[1,2,3,4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5]（1. 九州大学工学部機械航空工学科、2. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、3. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター、4. 九州大学持続的共進化地域創成拠点、5. 九州大学エネルギー研究教育機構）

11:00 ～ 11:15

[2K09(一般講演)] 固体高分子形燃料電池における過電圧分離に関する検討

○福長 博[1]（1. 信州大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2K07

H_2-CO_2 燃料電池における Pt black 正極の CO_2 還元特性

○松田翔風 [1]，吉田祐太 [1]，梅田実 [1]（長岡技術科学大学 [1]）

CO_2 reduction characteristics of Pt black cathode in H_2-CO_2 fuel cell

Shofu Matsuda,[1] Yuta Yoshida,[1] and Minoru Umeda[1] (Nagaoka Univ. Technol.[1])

1．目的

CO_2 を有用な化合物へ変換する手段である電気化学的還元法について、当研究室では、Pt/C 電極触媒を有する膜電極接合体（MEA）を組み込んだ固体高分子形セルを使用し、供給する CO_2 濃度を 4 vol.%に制御することで、理論電極電位近傍での CO_2 還元による選択的 CH_4 生成を達成している [1]。さらに、この CO_2 還元が H_2 酸化より貴電位で起こることに着目し、H_2-CO_2 燃料電池を提案した [2]。しかし、この際の CH_4 生成ファラデー効率は 12.3%であり、全電流の 85%以上が CH_4 生成に関与していない。そのため、CH_4 生成の高効率化へ向けてはこの 85%の原因を解明しそれを取り除く必要がある。先行研究 [3] にて Ag 触媒への炭素担持による CO_2 還元効率の低下が報告されていることをヒントに、我々はその原因の 1 つに Pt 電極触媒に担持している炭素の影響を考えた。そこで本研究では、Pt 電極触媒への炭素担持による CO_2 還元特性への影響を明らかにすることを目的として、炭素非担持の Pt black 触媒を用いて CO_2 還元特性を調査した。

2．実験

作用極に 96.4 wt% Pt black、対極に 46.2 wt% Pt/C、電解質膜として Nafion117 膜を用い MEA を作製後、それを固体高分子形セルに組み込むことで単セルとした。見かけの電極面積は 9 cm^2 である。セル温度を 40℃に設定し、対極に加湿 H_2、作用極に加湿 Ar/CO_2 混合ガス（CO_2 濃度: 4 vol.%）を流量 50 cm^3/min でそれぞれ供給した。作用極の電極電位を 0.4 V vs. RHE から 0.18 V vs. RHE にステップし 5 min 保持し、その後 0.03 V vs. RHE に電位ステップした。その際、同時に質量分析（MS）測定による生成物の定量を行った。Fig. 1 に本実験系の模式図を示す。

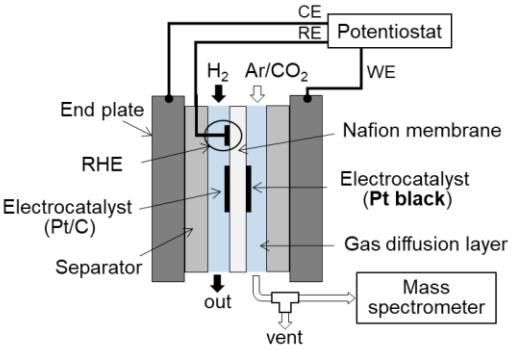


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup in this study.

3．結果および考察

Fig. 2 に CO_2 濃度 4 vol.%下での各電位保持下の *m*/*z* 2 (for H_2)と 15 (for CH_4)の MS シグナルを示す。0.18 V vs. RHE に保持している間は *m*/*z* 15 が連続的に検出され、*m*/*z* 2 は検出されなかった。一方で、0.03 V vs. RHE のときは *m*/*z* 2 が連続的に強く検出される結果となった。以上から、H_2 発生より貴電位で CH_4 を生成できることがわかる。また、電流のファラデー電荷量と *m*/*z* 15 のシグナル強度から 0.18 V vs. RHE での CH_4 生成ファラデー効率を算出したところ 23.2%となり、Pt/C 正極での CH_4 生成効率（12.3% at 0.16 V vs. RHE）[2] より高い値を示した。以上より、炭素担持の影響で CO_2 還元による CH_4 生成ファラデー効率が約 2 倍向上することが明らかになった。これは触媒表面に存在する吸着 CO と吸着 H の状態が炭素担体の有無によって変化することに起因していると考えられる。

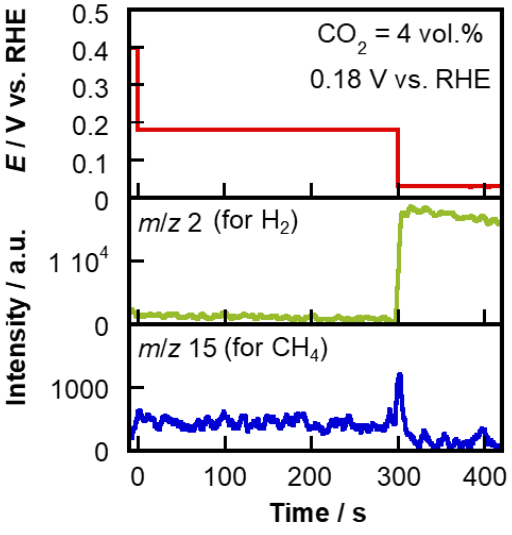


Fig. 2. Potential program applied to the working electrode and MS signals (*m*/*z* 2 and 15) measured simultaneously at Pt black by feeding 4 vol.% CO_2 at 40°C.

(1) M. Umeda et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 1119 (2020).
(2) M. Umeda et al., *Electrochim. Acta* **340**, 135945 (2020).
(3) J. Newman et al., *J. Electrochem. Soc.* **155**, B42 (2008).

謝辞：本研究は JSPS 科研費 基盤(A) 20H00282 の助成を受けたものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K0B

SnO_2 を担体に用いた PEFC 電極触媒セルの開発

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

Development of PEFC electrocatalysts cell supported on SnO_2

Y. Inoue[1], Z. Noda[2], J. Matsuda[2,3], M.Nishihara[3,4], A. Hayashi[1-5] and K. Sasaki[1-5]
(Kyushu Univ., Faculty of Engineering[1], International Research Center for Hydrogen Energy[2], NEXT-FC[3], and Center of Coevolutionary Research for Sustainable Communities[4], and Platform of Inter / Transdisciplinary Energy Research[5])

１．目的

当研究グループは，起動停止や負荷変動時の電位サイクル変動の際に起こるカーボン酸化による性能劣化を解消するために，担体骨格上に酸化物 SnO_2 を担持した PEFC 電極触媒の開発を行ってきた[1-4]．そこで本研究では，担体骨格として黒鉛化度を高めた炭素材料である高黒鉛化カーボンブラック（GCB）を用いて，その上に Nb をドープした数ナノ径の $Sn(Nb)O_2$ 微粒子[4]，その上に Pt-Co 合金触媒を高分散させた電極触媒を調製[2]し，耐久性に優れた高性能・高出力セルを開発することを目的としている．

２．実験

アンモニア共沈法と凍結乾燥法によって酸化物担体 $Sn(Nb)O_2$/GCB200 を調製した．SnO_2 の担持率の測定には TG 測定を用いた．また，アセチルアセトナート(acac)法を用いて，調製した担体に Pt と Co を担持させることで Pt-Co/$Sn(Nb)O_2$/GCB200 電極触媒を作製した．Pt, Co の担持率の測定には ICP 測定を用いた．また，作製した触媒について STEM 観察や XRD 測定を行い Pt と Co の合金化が進んでいるか評価した．

３．結果および考察

酸化物担体 $Sn(Nb)O_2$/GCB200 の調製にアンモニア共沈法と凍結乾燥法を用いた．TG 測定の結果から $Sn(Nb)O_2$ 担持率は 75 wt.%以上であることが分かった．

また，調製した $Sn(Nb)O_2$/GCB200 に触媒粒子を担持した電極触媒 Pt-Co/$Sn(Nb)O_2$/GCB200 の高分解能 STEM の結果から数ナノ径の Pt-Co 粒子が $Sn(Nb)O_2$ 上に高分散で選択的に担持されていることが確認できた（Fig. 1）．さらに MEA を用いた単セル電気化学測定にて性能評価を行い，アンモニア共沈法にて調製した電極触媒 Pt-Co/$Sn(Nb)O_2$/GCB200 をカソード触媒に用いた際のセル性能についても報告する．

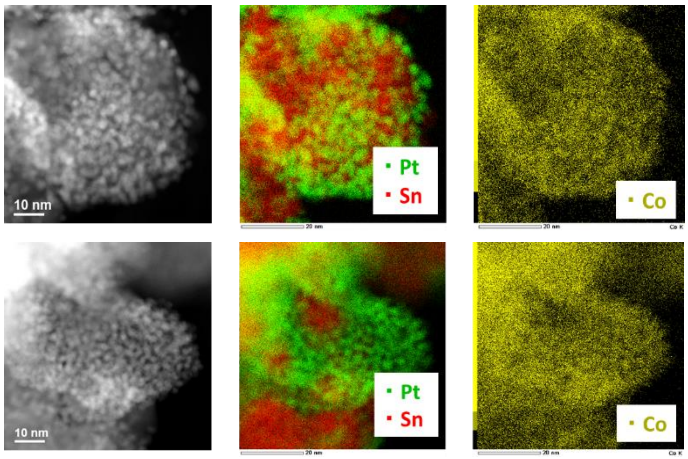


Fig. 1　Pt-Co/$Sn(Nb)O_2$/GCB200 の高分解能 STEM 像
上段 ： アンモニア共沈法で作製
下段 ： 凍結乾燥法で作製

参考文献

1. Y. Nakazato et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165** (14), F1154 (2018).
2. S. Matsumoto et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165** (14), F1164 (2018).
3. M. Nagamine et al., *ECS Trans.*, **86** (13), 531 (2018).
4. K. Kakinuma et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165** (15), J3083 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K09

固体高分子形燃料電池における過電圧分離に関する検討

○福長　博（信州大）

Analysis Method to Separate Overpotential of Polymer Electrolyte Fuel Cell

Hiroshi Fukunaga[1] (Shinshu Univ.[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、起動・停止が容易であり、小型で高効率なことから、自動車用や家庭用発電システムとして実用化が始まっている。PEFC の電極を開発する上で、触媒としての性能をハーフセルで評価するだけでなく、膜−電極接合体(MEA)としての性能を評価する必要がある。これは、電極反応に、反応活性だけなく、プロトン伝導や物質移動が関与するためである。一般に、電極の過電圧はその要因と対応して活性化過電圧，抵抗過電圧，濃度過電圧にわけられる。MEA としての評価法は、平成 24 年に NEDO から刊行された「セル評価解析プロトコル」がよく用いられる。この方法では、IR-free 電圧を用いて Tafel プロットを作成し、低電流密度側で直線性がある 3~4 点の値から活性化過電圧を求め、残りの過電圧を濃度過電圧として分離している。しかし、この方法を用いて分離した過電圧は、必ずしも解釈可能な評価となっていない場合が見受けられる。まず、活性化過電圧を表す Tafel 式が選択した点に依存し、恣意性が入る可能性が高く、Tafel 勾配の値の解釈が困難である。また、活性化過電圧以外の過電圧を全て濃度過電圧として分離しているため、触媒層中のプロトン移動などに起因する過電圧が評価できていない。このように簡易ではあるが解釈が困難な分離法を、大幅に変更することなく、解釈可能な過電圧分離の方法を本研究では提案する。

２．実験

Pt/C と蒸留水、NPA を混合し Nafion®溶液を加えて混練し、触媒インクを作製した。これを 1 cm × 1 cm のカーボンペーパーに塗布後、乾燥させた。作製した触媒層で Nafion®膜を挟み、130℃、0.5 MPa で 3 分間熱圧着して MEA を作製した。MEA を組み込んだセルホルダーを恒温槽に設置し、アノードに H_2 を RH100%で 200 ccm、カソードに空気または酸素を RH80%で 950 ccm 供給し、発電を行った。バルク抵抗は、交流インピーダンス測定により求めた。

３．結果および考察

Tafel プロットに 3 通りの引き方で Tafel 直線を引いた結果を Fig. 1 に、それぞれの Tafel 直線を用いて分離した過電圧を残余過電圧として Fig. 2 に示す。NEDO プロトコルに従い低電流密度域の測定点からターフェル直線を引いた場合、酸素で発電したときの残余過電圧が高電流密度域で上に凸となったことから活性化電圧を小さく見積もり分離できていないと考えられる。ハーフセル測定において、高電位で酸化被膜が生じるためターフェル勾配が変化することが報告されている [1]。これが活性化過電圧を小さく見積もった原因と考え、Tafel 勾配を高電位と低電位の文献値で固定し、2 つの線がそれぞれターフェルプロットに接するように切片を決定した(Tafel_A)。この場合、残余過電圧は、低電流側で一度ゼロとなり上に凸となって再びゼロとなった後、高電流側で傾きが一定となり、解釈が困難であった。そこで、残余過電圧が低電流域でも原点を通る直線になると仮定し、Tafel 勾配が変化する電位で残余過電圧が連続する直線になるように Tafel 直線の切片を決定した(Tafel_B)。この方法で求めた残余過電圧は、1D モデル解析で報告されている [2]触媒層中のプロトン伝導と触媒層と GDL の酸素拡散、アイオノマーの酸素透過に起因する過電圧と一致した。

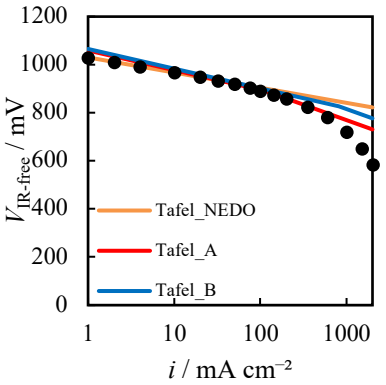


Fig. 1 Tafel plot and three types of Tafel line.

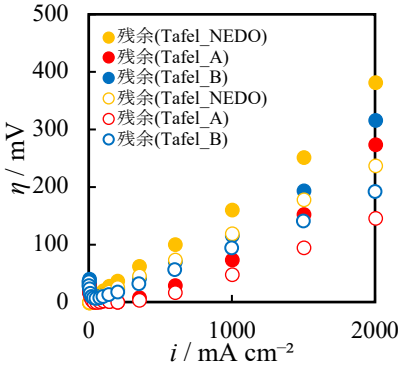


Fig. 2 Residual overpotential obtained by three types of Tafel line using O_2 (open symbol) and air (closed symbol) as cathode gas.

1) N. Wakabayashi, M. Takeichi, M. Itagaki, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* **574**, 339 (2005).
2) S. Katayama and S. Sugawara, *J. Electrochem. Soc.* **167**, 124511 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション7（特別講演）

座長:光島 重徳(横浜国立大学)

2021年3月23日(火) 11:30 ～ 12:00 S9-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[2K10(特別講演)] 水素・燃料電池に関する海外の最新動向ー飛躍的な水素エネルギー普及拡大に向けた新たな潮流ー

○米田 雅一[1]（1. みずほ情報総研株式会社）

11:30 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2K10

水素・燃料電池に関する海外の最新動向
－飛躍的な水素エネルギー普及拡大に向けた新たな潮流－

○米田雅一

Recent Global Trends in Hydrogen and Fuel Cell - A New Trend toward the Drastic Spread of Hydrogen Energy -

Masakazu Yoneda (Mizuho Information & Research Institute, Inc.)

１．目的

欧州，米国，中国および韓国など海外主要国は 2050 年あるいは 2060 年までのカーボンニュートラル実現に向けたグリーン成長戦略を発表，水素エネルギーを脱炭素化に向けた鍵の一つとして位置づけて政策・戦略を具体化し，実行に移そうとしている．一方，我が国でも昨年 12 月に「2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が策定され，エネルギーおよび輸送・製造関連産業への水素利活用に投資を行って産業成長に繋げていくなど，水素による産業・社会構造の変革点を迎えようとしている．本発表では，水素エネルギー戦略や再生可能エネルギー由来の水素および水素を起点としたカーボンニュートラル燃料の動向，および燃料電池普及の鍵となる多用途展開について海外の最新動向を中心に紹介する．

２．世界の水素エネルギー戦略と再エネ水素の動向

欧州は昨年 7 月に「欧州水素戦略」を公表(1)し，2030 年までに 40GW の水電解水素製造装置を導入，約 1,000 万トンのグリーン水素を製造し，既存需要やモビリティに加え，ガス管への混合等による熱利用，水素還元製鉄や合成燃料などの新規需要を見込んでいる．米国では DOE が昨年 11 月に新しい水素プログラム計画(2)を発表し，大型モビリティを中心とした多用途展開，製鉄・セメント分野の CO_2 低減，火力発電代替（水素・アンモニア），エネルギー統合システムどの新規需要の創出で現在の 2～4 倍の需要を想定している．また，脱炭素化の鍵となるグリーン水素については，再エネ電力コストが安価な「再エネ資源国」での大規模製造プロジェクトが計画されており，電解の高効率化，高耐久化や CAPEX 低減に加え，規模の経済による製造コスト低減が進みつつある．更に，グリーン水素からアンモニアへの変換や CO_2 回収・再利用による合成燃料の製造など水素を起点としたカーボンニュートラル燃料として発電・運輸用途への展開も期待されている．このように，水素の普及拡大に向けては燃料電池と水素製造，CO_2 還元による化学品・燃料への変換など今後ますます電気化学デバイスの技術革新へ期待が高まると考えられる．

３．燃料電池モビリティの多用途展開

水素を燃料とした燃料電池モビリティとして FCV が一般販売されて 6 年が経過し，2020 年末現在，世界で 2 万 5 千台が普及している（Fig.1）．一方，燃料電池は商用車やフォークリフト，鉄道，船舶，航空機など陸海空への多用途活用によって運輸部門全体の省エネ，低炭素化，新規サービス創出に貢献するポテンシャルを有し，こうした市場の拡大によってコスト低減にも繋がると期待されている．大型 FC トラックは国内の自動車・トラックメーカーの共同開発と国内外での実証，韓国・現代自動車の欧州進出，米国内のスタートアップ企業や大手発電機メーカーの参入など市場形成に向けて動き出し，FC フォークリフトは IT による通販サービス等の普及に伴って物流倉庫での稼働率向上が求められ，特に米国では事業化レベルに達している．鉄道・船舶も欧州を中心に実証や商用運転が本格化し，空については FC ドローンの製品化，小型旅客機の有人飛行，エアバス社の水素旅客機の計画発表など，燃料電池の多用途展開に向けた市場競争の転換点となりつつある．今後，国内の技術開発・実証を着実に進めつつ，社会実装に向けて政府の支援や産官一体となった取組の加速がますます重要になるであろう．

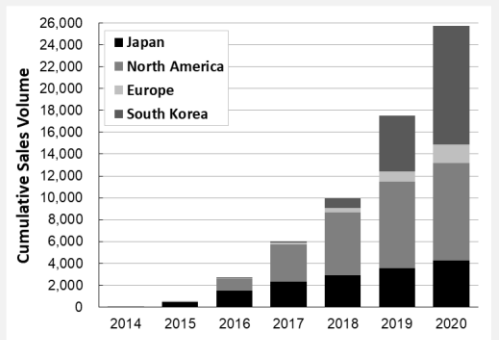


Fig.1 Change of FCV sales volume

(1) European Commission, “A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe”, (2020/7/8).
(2) DOE, “Department of Energy Hydrogen Program Plan”, (2020/11/20)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

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

セッション8

座長:石原 顕光(横浜国立大学)

2021年3月24日(水) 09:00 ～ 10:00 S9-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[3K01(一般講演)] 電位負荷環境下における Pt-Niナノワイヤー触媒の形態変化と酸素還元反応活性

○加藤 優太[1]、井口 誼美[1]、庄 宇[1]、加藤 優[1]、八木 一三[1] （1. 北海道大学）

09:00 ～　09:15

[3K02(一般講演)] 電気化学 STMを用いた金単結晶電極上への白金錯体の吸着・析出挙動の in-situ測定

○原 正則[1]、犬飼 潤治[2,3]、吉本 惣一郎[4]、板谷 謹悟[5] （1. 豊田工業大学、2. 山梨大学、3. マレーシア国民大学、4. 熊本大学、5. 東北大学）

09:15 ～　09:30

[3K03(一般講演)] Ir-Pt系単結晶表面の水素酸化反応および過酸化水素生成特性

○林 謙汰[1]、富森 雄[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学大学院）

09:30 ～　09:45

[3K04(一般講演)] Pt/C水素アノード触媒の過酸化水素発生速度に対する粒径と温度の効果

○内田 裕之[1]、史 国玉[1]、Imran Muhammad[1]、Tryk Donald[1] （1. 山梨大学）

09:45 ～　10:00

©公益社団法人 電気化学会

3K01

電位負荷環境下における Pt-Ni ナノワイヤー触媒の形態変化と酸素還元反応活性

○加藤優太，井口誼美，庄　宇，加藤　優，八木一三（北海道大学）

Morphological change and oxygen reduction reaction activity of Pt-Ni nanowire catalysts under potential load environment

Yuta Kato, Yoshimi Iguchi, Yu Zhuang, Masaru Kato, and Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の出力性能は，カソード触媒の酸素還元反応(ORR)活性によって大きく左右される. PEFC のコストダウンを実現するべく，低 Pt 量条件下において高活性かつ高耐久性能を有するカソード触媒の開発が行われてきた. 近年，一次元ナノワイヤー(NWs)構造を有する Pt 合金触媒は，従来のナノ粒子触媒よりも高い ORR 活性を有し，かつ優れた耐久性能を示すことが報告されている[1,2]. しかし，実動の PEFC を模擬した電位負荷試験において，凝集により ORR 活性が低下するナノ粒子触媒[3]と比較すると，NWs 触媒における影響については未解明な点が多い. そこで本研究では，電位負荷環境下における Pt-Ni NWs 触媒の形態変化と ORR 活性との相関関係について評価した.

２．実験

[$Pt(acac)_2$]および[$Ni(acac)_2$]などを出発物質として使用し，オレイルアミン中で加熱撹拌することで Pt-Ni NWs を合成した. 得られた Pt-Ni NWs を炭素担体(Vulcan XC-72R)上へ担持させ，Pt-Ni NW/C 触媒を得た. Nafion 分散液を加えて触媒インクを調製した後，グラッシーカーボン電極上へ滴下および乾燥させることで触媒担持電極を作製した. 電気化学測定には回転ディスク電極を使用し, CV, LSV, および CO ストリッピング測定を行った. 25k および 50k サイクルの電位負荷(0.6 V~1.0 V vs. RHE under Ar)を印加し，サイクル前後の ORR 活性および表面電子状態の変化を調査した. また，サイクル前後において，高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)観察および誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)によって，触媒の構造および組成変化を評価した.

３．結果および考察

調製した Pt-Ni NWs は，平均直径 1.65 nm および長さ 22.6 nm を有していた(Fig. 1(a)). また, ICP-MS より Pt:Ni=95:5 (at.%)の組成であることが分かった. 電位サイクル前後の ORR 活性を評価したところ，50k サイクルにわたって初期 ORR 活性を維持した. サイクル後の触媒構造を観察したところ，NWs 同士の接合が観察された. それにより，ネットワークのような構造を形成し, NWs の直径がわずかに増大した(Fig. 1(b)). サイクル後の Pt:Ni 組成比は，96:4 (at.%)に変化した. これは電位サイクルによって Pt および Ni が溶出し, Pt は他の NWs 上で再析出したことで，形態変化が生じたと考えられる. 50k サイクル後の CO ストリッピングでは，CO 酸化ピークが負電位側へシフトし，ピーク形状がブロードとなり，表面 Pt の電子状態変化が示唆された[4]. 以上の結果より，電位サイクルによって Pt-Ni NWs の形態変化が生じ，表面 Pt の電子状態を修飾したことで，高い ORR 活性を維持したと考えられる.

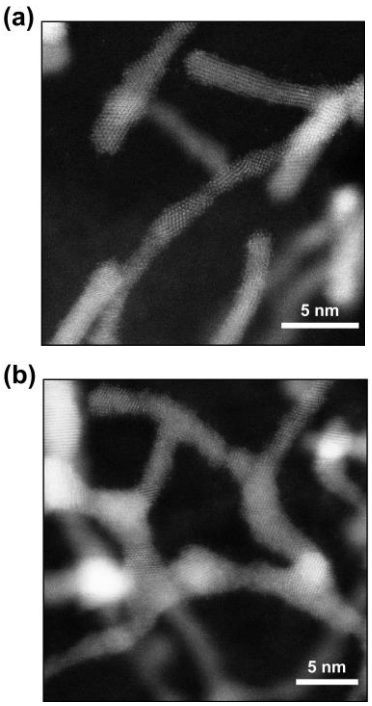


Fig. 1. HAADF-STEM images of Pt-Ni NW/C before (a) and after (b) 25k cycles.

(1) K. Jiang *et al*., *Sci*. *Adv*., **3**, e1601705 (2017).
(2) F. Kong *et al*., *J*. *Mater*. *Chem*. *A*, **7**, 24830–24836 (2019).
(3) J. Speder *et al*., *J*. *Power Sources*, **261**, 14–22 (2014).
(4) L. Dubau *et al*., *ACS Catal*., **6**, 4673−4684 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K02

電気化学 STM を用いた金単結晶電極上への白金錯体の吸着・析出挙動の in-situ 測定

○原 正則[1]，犬飼 潤治[2,3]，吉本 惣一郎[4]，板谷 謹悟[5]
（豊田工大[1]，山梨大[2]，マレーシア国民大[3]，熊本大[4]，東北大[5]）

In-situ observation of adlayer formation and deposition of platinum-complex on Au single crystal electrode by EC-STM
Masanori Hara[1*], Junji Inukai[2,3], Soichiro Yoshimoto[4], and Kingo Itaya[5]
(Toyota Tech. Inst.[1], Univ. Yamanashi[2], Univ. Kebangsaan Malaysia[3], Kumamoto Univ.[4], Tohoku Univ.[5])

1．諸言

電極触媒の開発において，触媒の表面構造と活性の関係性の解明は重要な課題の一つであり，表面構造を規定された単結晶電極や構造制御された金属微粒子を用いた多くの研究が行われている．これらの表面構造と活性の関係の解明では，電極反応中における原子レベルでの構造の解明が重要となっている．本研究グループではこれまでに電気化学-走査型トンネル顕微鏡（EC-STM）を用いて，金属電極上における原子・分子の吸着・析出の反応挙動の解明を行ってきた[1]．本研究では，酸素還元反応（ORR）の触媒として広く用いられる白金微粒子の特性評価のため，前駆体となる白金錯体の金単結晶電極上における吸着および析出挙動の解明，および析出した白金微粒子の ORR 活性について EC-STM を用いて評価した．

2．実験

金単結晶電極は Clavilier 法を用いて作製し，評価には 3 つの低指数面((100)，(111)，(110))を使用した．白金錯体の金電極上への吸着は，金電極を 100 μM K_2PtCl_4 + 0.1 M $HClO_4$ 溶液に浸漬後，0.1 M $HClO_4$ 溶液で洗浄することで行った[2,3]．Pt 錯体の吸着層の電気化学特性はサイクリックボルタンメトリー（CV）により測定し，吸着構造および析出挙動は EC-STM により観察を行った[2,3]．金電極上に析出した Pt 微粒子の ORR 活性は，回転ディスク電極（RDE）測定により評価した．

3．結果および考察

Fig. 1 に，0.1 M $HClO_4$ 溶液中における白金錯体($PtCl_4^{2-}$)を吸着させた Au(100)表面の CV を示す．1 サイクル目（実線）の CV では 0.92V に吸着した $PtCl_4^{2-}$の還元反応による Pt 粒子の析出反応のピークが観察される．一方，2 サイクル目（点線）においてはピークが観察されないことから，表面上に吸着した $PtCl_4^{2-}$は一回の電位掃引による還元反応によって全て Pt 微粒子に成ることが分かった. Fig. 2 に Au(100)電極上に吸着した $PtCl_4^{2-}$の STM 像，および 1.0 V から 0.4 V への電位ステップによる表面形状変化の STM 像を示す．

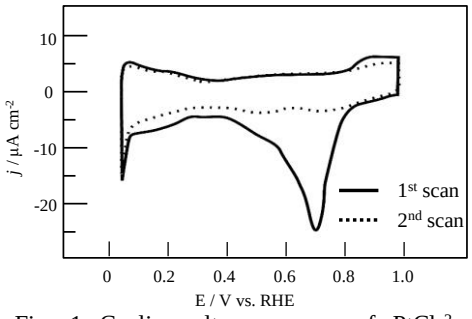


Fig. 1 Cyclic voltammograms of $PtCl_4^{2-}$ adsorbed Au(100) in 0.1 M $HClO_4$; scan rate, 50 mV s^{-1}. The first scans are shown as solid lines, and the second scans as dotted lines.

Fig.2(a)の十字型のスポットが $PtCl_4^{2-}$であり，Au(100)面に吸着した $PtCl_4^{2-}$は($\sqrt{5}$ × $\sqrt{5}$)R26.7°構造で規則的に配列していることが分かる．また，$PtCl_4^{2-}$の還元により単原子高さの Pt 微粒子（平均直径：3 nm）が Au(100)表面全体に分散して析出したことが分かった．さらに，RDE による ORR 測定において，析出した Pt 微粒子は Pt(100)面上に類似した ORR 特性を示した．Au(100)面に析出した Pt 微粒子は基板の構造を反映した(100)構造を有しており，微粒子触媒表面においても表面構造が ORR 活性に大きく影響することが分かる．発表では，(111)および(110)面上における ORR 活性についても報告する．

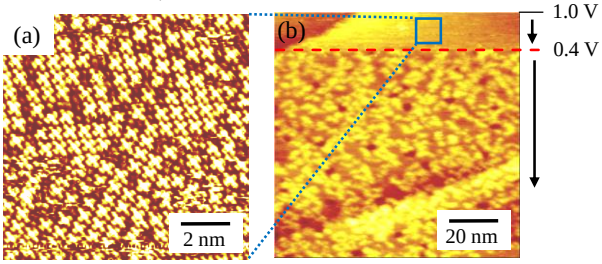


Fig. 2 STM images of (a) $PtCl_4^2$ adlayer on Au(100) and (b) the instantaneous changes of surface morphology due to electrochemical deposition of Pt nanoparticles induced by the potential step from 1.0 to 0.4 V in 0.1 M $HClO_4$.

(1) K. Itaya, *Prog. Surf. Sci.* **58**, 121 (1998).
(2) Y. Nagahara, M. Hara, S. Yoshimoto, J. Inukai, S.-L. Yau, K. Itaya, *J. Phys. Chem. B* **108**, 3224 (2004).
(3) M. Hara, K. Suto, J. Inukai, S. Yoshimoto, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.* **875**, 114019 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K03

Ir-Pt 系単結晶表面の水素酸化反応および過酸化水素生成特性

○林謙汰 [1]，富森雄 [1]，轟直人 [1]，和田山智正 [1]（東北大 [1]）

Hydrogen Oxidation Reaction and Hydrogen Peroxide Generation Properties of Ir-Pt Single Crystal Surfaces
Kenta Hayashi,[1] Takeru Tomimori,[1] Naoto Todoroki,[1] and Toshimasa Wadayama[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の長寿命化に向けて，電解質膜劣化に伴うセル特性低下を抑制することが課題として挙げられている．例えば，Pt/C アノード触媒層内に酸素(O_2)が存在すると、水素酸化反応(HOR)が進行する比較的低電位では O_2 の 2 電子還元により過酸化水素(H_2O_2)が生成し，分解して酸素ラジカルとなることで，膜の構造劣化につながると考えられている [1]．従って，PEFC アノード触媒の HOR 活性を十分担保しつつ H_2O_2 を生成しない新規アノード触媒材料開発が求められている．本研究では，PEFC 発電環境において電気化学的安定性が高く，Pt に近い HOR 活性が報告されている Ir に着目し [2]，Pt との 2 元系合金表面を気相法で構築し，その HOR 特性および H_2O_2 生成特性と表面構造との関係について検討したので報告する．

２．実験

Ar^+スパッタとアニールを繰り返して表面清浄化した Pt(111)基板上に，Ir を所定量(x = 0.1, 0.5 原子層厚(ML))アークプラズマ堆積(APD)した Ir(x ML)/Pt(111)，および清浄化 Ir(111)基板表面に Pt を所定量 APD した Pt(x ML)/Ir(111)のアノード特性を比較した．HOR 特性(0.01 M $HClO_4$ + 0.1 M $NaClO_4$)および H_2O_2 生成特性評価(O_2飽和 0.1 M $HClO_4$)には走査型電気化学顕微鏡(SECM)を用いた．その際、定電位保持(HOR 評価; -0.74 V vs. RHE, H_2O_2 評価; 1.26 V vs. RHE)した Pt マイクロ電極(直径約 20 μm)を試料電極直上の所定の距離(HOR 評価; 約 10 μm 以下、H_2O_2 評価; 約 50 μm)に固定し，試料電極電位(E_S)を掃引した際のマイクロ電極電流応答(i_T)を記録した．

３．結果および考察

各試料の E_S に対する i_T の変化から算出・評価した HOR の標準速度定数(k^0)を Fig.1 まとめた．Pt(x ML)/Ir(111)系では，Ir(111)基板に対する表面 Pt 堆積量が多いほど，また Ir(x ML)/Pt(111)系でも表面 Ir 堆積量が多いほど k^0 値は高く，いずれの系でも基板単結晶の k^0 値を上回った．従って，Pt と Ir の共存する表面系では，bi-functional な効果により HOR が高活性すると示唆される．Fig.2(a)に H_2O_2 生成に対応する i_T の E_S 依存性について、Pt(0.1ML)/Ir(111)(緑)と Ir(0.1 ML)/Pt(111)(青)を比較して示した．また Fig.2(b)には、i_T と同時に測定した試料電極電流(i_S)の E_S 依存性も示した．試料電極における水素発生反応に伴う急激な電流変化の影響が比較的小さいと考えられる電位域(E_S = 0.06 ~ 0.3 V 程度)に注目すると，Ir(0.1 ML)/Pt(111)では基板 Pt(111)に比べ i_T 値が小さく，表面 Ir により H_2O_2 生成は抑制されることがわかる．また，Ir(111)基板に Pt を 0.1 ML 堆積した Pt(0.1ML)/Ir(111)においても，Ir(111)と同様 H_2O_2 はほとんど生成しない．以上より，Ir と Pt の共存する合金表面系は HOR を高活性化するとともに H_2O_2 生成抑制に対しても有利であると考えられる．発表では，各試料の構造解析を行い，より詳細な表面構造と触媒特性の対応を議論する．

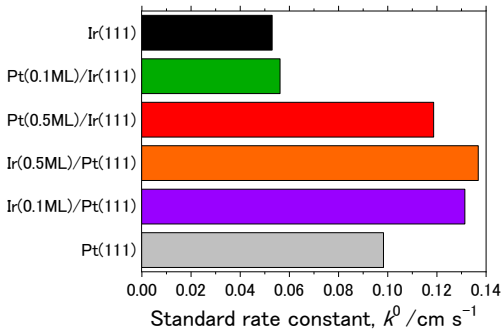


Fig. 1. Standard rate constants estimated for HOR on the sample surfaces.

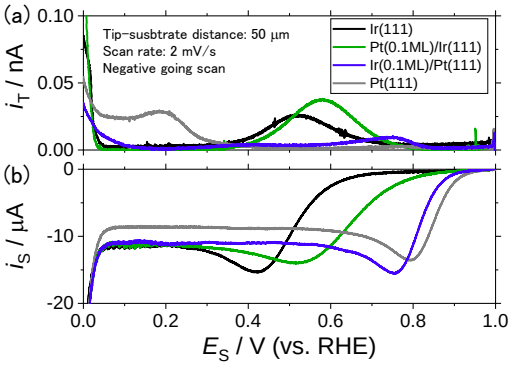


Fig. 2. H_2O_2 detection tip current (a) and substrate ORR current (b) measured with sweeping the sample potential.

(1) R. Borup *et al.*, *Chem. Rev.* **107**, 3904 (2007).
(2) J. Durst, C. Simon, F. Hasché, and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **162**, F190 (2015).

謝辞 本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施されました．関係者各位に感謝いたします．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K04

Pt/C水素アノード触媒の過酸化水素発生速度に対する粒径と温度の効果

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

Effect of Particle Size and Temperature on H_2O_2 Formation Rates on Pt/C Hydrogen Anodes

Hiroyuki Uchida,[1] Guoyu Shi,[2] Muhamad Imuran,[1] and Donald A. Tryk[2]
(Clean Energy Research Center,[1] Fuel Cell Nanomaterials Center,[2] University of Yamanashi)

１．目的

固体高分子形燃料電池では、電解質膜(PEM)を透過した O_2 が Pt/C アノード触媒上の吸着水素 H_{ad} と反応し H_2O_2 が生成する。H_2O_2 は金属イオン等と反応して OH ラジカルを発生し、PEM を化学劣化する。劣化抑制のために Ce^{3+}等のラジカル捕捉剤を PEM に添加すると、プロトン伝導率の低下やカソード性能低下が起こる。

我々は、耐久性と電池性能の両立には、アノード触媒での H_2O_2 発生速度 $j(H_2O_2)$自体の抑制が本質的と考えた。これまでに Pt スキン−PtCo/C の $j(H_2O_2)$が市販 Pt/C（c-Pt/C）の半分以下に抑制されること、これと同等の $j(H_2O_2)$を有する量合成触媒を単セルのアノードに用いると、c-Pt/C アノードを用いた単セルに比べて PEM の寿命が 4 倍以上に向上することを確認できた[1]。本研究では、この触媒性能をさらに向上させるための基盤データとして、20～80°C での Pt/C 触媒の水素酸化反応(HOR)活性と $j(H_2O_2)$の粒径依存性を検討した。

２．実験

チャンネルフロー二重電極セルのグラッシーカーボン基板に Pt/C(d_{Pt}=2.1～7.4 nm), 8 μg_{Pt} cm^{-2} または Pt 黒(d_{Pt}=19.5 nm), 86 μg_{Pt} cm^{-2} を均一に塗布し Nafion 薄膜で固定した試験極を用いた。10% air/H_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ 溶液を流し、試験極の HOR 活性と下流の Pt 検出極での $j(H_2O_2)$を測定した。以下の電位は RHE 基準で示す。

３．結果および考察

全ての触媒で $j(H_2O_2)$は HOR 電位低下とともに増加して 0 V で最大になった。アノード電位 0 V は開回路状態（open-circuit voltage: OCV）に相当し、単セルの OCV 保持試験で PEM の劣化が最も加速されるという報告[2]と良く一致している。

20～80°C で $j(H_2O_2)$(0 V)は粒径 d_{Pt} の増大とともに減少し（Fig. 1）、$j(H_2O_2) = a\, d_{Pt}^{-1} + b$ の式（図中の破線）で良好に近似できた。Pt 粒子を球形近似すれば電気化学活性表面積 ECA は d_{Pt} に反比例する。$j(H_2O_2)$は ECA に対して良好な直線関係を示し（挿入図）、Pt 質量当たりの H_{ad} 量が増加すると $j(H_2O_2)$が増加することを示している。温度上昇により $j(H_2O_2)$が減少するのは、H_{ad} の吸着が弱められたためと考えられた。

速度論支配の HOR 質量活性 MA_k は ECA 減少（d_{Pt} 増大）とともに減少したので、$j(H_2O_2)$の抑制と HOR 活性向上は trade-off の関係であった。なお、ECA > 80 m^2 g_{Pt}^{-1}（d_{Pt} < 3 nm）、特に高温域で MA_k の増加が鈍くなっており、MA_k の ECA 依存性は全て 2 次関数で近似された。これは先に提案した HOR 機構[3]に関係すると考えられるが、詳細は検討中である。

Pt/C アノード触媒では $j(H_2O_2)$抑制と HOR 活性の両立は困難で、このジレンマを打破する合金触媒の開発が必要である。

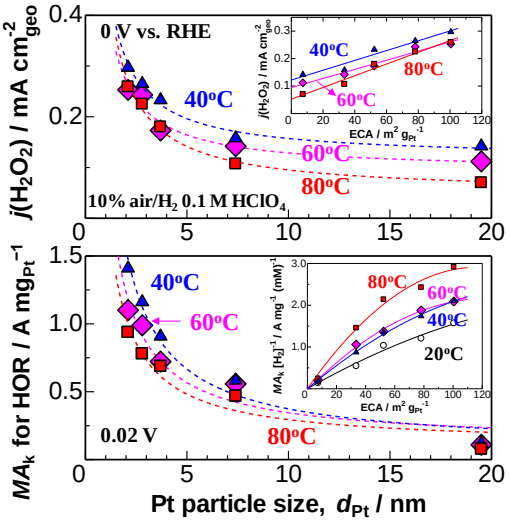


Fig. 1 Particle size (d_{Pt}) dependence of $j(H_2O_2)$ (at 0 V) and MA_k (at 0.02 V). Inset shows ECA-dependence of $j(H_2O_2)$ and MA_k $[H_2]^{-1}$ (MA_k normalized by H_2 conc.).

謝辞

本研究は 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／ラジカル低減機能と燃料欠乏耐性を有するアノード触媒の研究開発」により行われた。関係者各位に感謝する。

参考文献

1. G. Shi, D. A. Tryk, T. Iwataki, H. Yano, M. Uchida, A. Iiyama, and H. Uchida, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 1091 (2020).
2. E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, and Y. Takimoto, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A209 (2004).
3. G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, and H. Uchida, *ACS Catal.*, **7**, 267 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション9（一般講演）

座長:柿沼 克良(山梨大学)

2021年3月24日(水) 10:00 ～ 11:15 S9-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[3K05(一般講演)] 第一原理計算と教師あり学習を用いた白金スキン触媒ナノ粒子への酸素吸着特性の解析

○難波 優輔[1]、古山 通久[1] （1. 信州大学）

10:00 ～ 10:15

[3K06(一般講演)] 酸素還元反応を活性化する $PtPd_xCo_y$単結晶電極の表面構造の解析と疎水性物質修飾

○鳥畑 真周[1]、中村 将志[1]、轟 直人[2]、和田山 智正[2]、星 永宏[1] （1. 千葉大学大学院、2. 東北大学大学院）

10:15 ～ 10:30

[3K05-08-3add] 休憩

10:30 ～ 10:45

[3K07(一般講演)] 疎水性カチオンによる Pt単結晶電極上の硫酸イオン吸着阻害とORR高活性化

○榎本 慎也[1]、久米田 友明、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大学）

10:45 ～ 11:00

[3K08(一般講演)] 表面構造と疎水性物質による Pt_3Fe単結晶電極上の ORR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）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

3K05

第一原理計算と教師あり学習を用いた白金スキン触媒ナノ粒子への酸素吸着特性の解析

○難波優輔（PD, nanba@shinshu-u.ac.jp），古山通久（信州大）

Analysis of oxygen adsorption property on Pt-skin catalyst nanoparticle by first-principles calculation and supervised learning

Yusuke Nanba, Michihisa Koyama (Shinshu Univ.)

１．目的

分子吸着は触媒活性反応の第一歩であり，単体金属および合金への分子吸着エネルギーは *d* バンドセンターによって上手く説明されてきた[1]．しかしながら，*d* バンドセンターを求めるにはナノ粒子モデルの計算が必要となる．反応速度論やモンテカルロ計算への展開のためにはナノ粒子モデルの計算を行わず，構造パラメータのみで予測することが望ましい．金属単体ナノ粒子への吸着エネルギーに関して構造パラメータである一般化配位数[2]が適用されているのに対して，合金ナノ粒子には適用されていない．本研究では，密度汎関数理論に基づく第一原理計算から白金スキン触媒ナノ粒子 Pt_3M（M = Co，Ni，Cu）への酸素束縛エネルギーを計算し，教師あり学習から酸素束縛エネルギーを説明するモデルの提案を行う．

２．計算手法

密度汎関数法に基づく第一原理計算プログラム VASP を用いて，$Pt_{150}M_{51}$ ナノ粒子モデルおよび酸素原子が吸着したモデルの構造最適化を行った．カットオフエネルギーは 400 eV を，k 点は Γ 点を考慮した．交換相関汎関数は GGA-PBE を用いた．Fig. 1 に示すような 201 原子から成るナノ粒子モデル（切頂八面体）を考慮した．隣接ナノ粒子との相互作用を避けるためにナノ粒子間の距離は 12Å となるように設定した．一般化配位数および対称性から Fig. 1 に示すような On-top，Bridge，Three-fold hollow（fcc，hcp），Four-fold hollow サイトなど 21 サイトを吸着サイトとして酸素束縛エネルギーを算出した．得られた酸素束縛エネルギーに対して，教師あり学習の手法の一つである重回帰分析を実施した．

３．結果および考察

$Pt_{150}Co_{51}$ への酸素束縛エネルギーについて，記述子として一般化配位数を用いると，On-top サイトでは上手く説明することができる．一方で，Three-fold hollow サイトではその決定係数が 0.7 よりも低い値を示す．そこで，元素ごとの一般化配位数を記述子として重回帰分析を実施した．その結果，Three-fold hollow サイトでも上手く再現でき（Fig. 2），通常の一般化配位数を用いた時と比較すると決定係数は高くなった（R^2 ～0.9）．同じ記述子を用いると M = Ni，Cu においても通常の一般化配位数よりも高い決定係数を示した．

当日はその詳細について報告する．

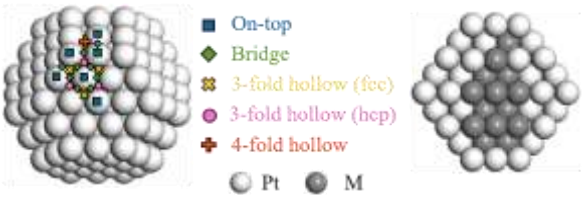


Fig. 1. Adsorption sites on truncated octahedral face centered cubic M_{201} NP and cross section of $Pt_{150}M_{51}$ model.

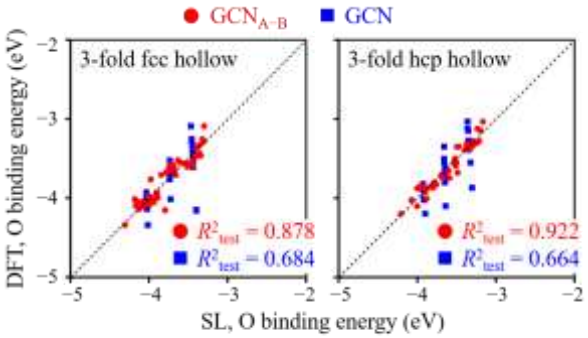


Fig. 2. Comparison between O binding energies predicted by SL and calculated by DFT in three-fold hollow sites of $Pt_{150}Co_{51}$.

(1) V. Stamekovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, and J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 2987 (2006).
(2) F. Calle-Vallejo, J. I. Martínez, J. M. Garcia-Lastra, P. Sautet, D. Loffreda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 8316 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K06

酸素還元反応を活性化する $PtPd_xCo_y$ 単結晶電極の表面構造の解析と疎水性物質修飾

○鳥畑真周 [1]，中村将志 [1]，轟直人 [2]，　和田山智正 [2]，　星 永宏 [1]（千葉大学 [1]，東北大学 [2]）

Enhancement of the ORR activity of $PtPd_xCo_y$ single crystal electrodes using hydrophobic species
Mashu Torihata,[1] Masashi Nakamura,[1] Naoto Todoroki[2], Toshimasa Wadayama[2], Nagahiro Hoshi[1] (Chiba Univ.,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

燃料電池の普及のためには、空気極における酸素還元反応(ORR)の反応活性を上げ、電極触媒である Pt の使用量を削減することが不可欠である。そのための手段として、合金化 [1] や疎水性物質修飾 [2-5] などが知られている。本研究は、高活性を示す $PtPdCo_{0.2}$ および $PtPd_{0.1}Co_{0.2}$ 単結晶合金電極に対して THA^+および melamine という 2 つの疎水性物質を修飾して ORR 活性を調査した。また、$PtPd_{0.1}Co_{0.2}$(111)の走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)および低エネルギーイオン散乱分光分析(LE-ISS)を用いて ORR を高活性化する表面構造および組成の決定を試みた。

２．実験

STEM・EDS は日本電子株式会社、LE-ISS は東北大学で実施した。THA^+の修飾は、電解液に 10^{-6} M THA^+を直接添加する方法と、THA^+の 10^{-5} M 水溶液に電極表面を一定時間浸漬させて担持する方法の 2 つで行った[4]。melamine は 0.7 mM 水溶液に電極表面を一定時間浸漬させて修飾した[5]。CV は Ar 飽和 0.1 M $HClO_4$ 中、ORR は O_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ 中で、回転速度 1600 rpm で正方向に走査して測定した。ORR 活性は、0.90 V(RHE)における面積比活性(j_k)によって評価した。

３．結果および考察

$PtPd_{0.1}Co_{0.2}$(111)のSTEM・EDS測定では、表面から5 nm深さまでPt, Pd, Coの3元素すべてが規則的な配列で確認され、均一に固溶していることがわかった。また、最表面近傍の組成分析のためLE-ISS測定を行うと、最表面組成に相当する1stスキャンではPtの存在比が94.5%を占め、Pdは確認できなかった。しかし、スキャンを重ね最表面層がスパッタされるに従い下層が露出すると、Pd, Coの比率が増加した。$PtPd_xCo_y$単結晶電極は同じミラー指数のPt単結晶を超えるORR活性を示し、$PtPdCo_{0.2}$(110)や$PtPd_{0.1}Co_{0.2}$(111)などはPt_3CoのORR活性を上回った。構造解析の結果から、下層に豊富に存在する異種金属によって表面のPt原子の電子状態が変化することが$PtPd_xCo_y$電極における活性向上の要因となっていることが考えられる。

Fig. 1 (a), (b)にTHA^+およびmelamineの修飾前後のORR活性を示す。THA^+では$PtPdCo_{0.2}$(111)で2.6倍、$PtPd_{0.1}Co_{0.2}$(111)で3.6倍に活性が向上したが、(110)面では低下し、(100)では横ばいであった。一方、melamineではすべての電極で活性の向上を記録し、向上幅が最大の$PtPd_{0.1}Co_{0.2}$(111)では2.1倍となった。Pt単結晶での研究結果[3,4]と同様にTHA^+, melamine修飾後にPt酸化物生成電気量が減少しており、$PtPd_xCo_y$合金においても、ORR阻害種であるPtOHの抑制が活性向上に寄与していることが示唆された。

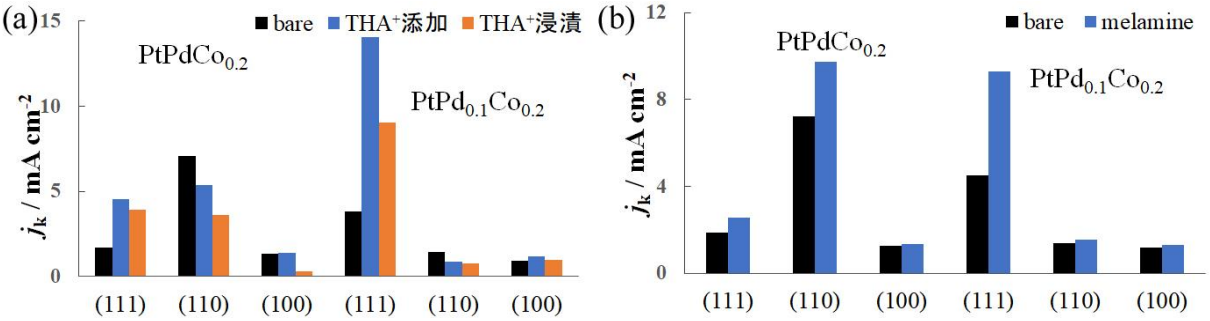


Fig. 1 Specific activity of the ORR of $PtPd_xCo_y$ before and after modification with THA^+(a) and melamine(b).

謝辞　本研究の一部は，NEDO の委託を受けて実施された。

(1) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc*. **146**, 10, (1999).
(2) K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake, *Langmuir*, **30**, 2936, (2014).
(3) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, and T. Ioroi. *J. Elecrtochem, Soc*. **166**, F498, (2019).
(4) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, *Nature Commun.*, **9**, 4378, (2018).
(5) N. Wada, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrocatalysis*. **11**, 275, (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

10:30 〜 10:45 (2021年3月24日(水) 10:00 〜 11:15 S9-1会場)

[3K05-08-3add] 休憩

©公益社団法人 電気化学会

3K07

疎水性カチオンによる Pt 単結晶電極上の硫酸イオン吸着阻害と ORR 高活性化

○榎本慎也・久米田友明・中村将志・星 永宏（千葉大）

Enhancement of the ORR activity on Pt single crystal electrodes in sulfuric acid solution by hydrophobic species
Shinya Enomoto, Tomoaki Kumeda, Masashi Nakamura, Nagahiro, Hoshi (Chiba Univ)

1.緒言

固体高分子形燃料電池(PEFC)は空気極の酸素還元反応(ORR)の過電圧が高いため、触媒として高価な Pt を大量に必要とする。そこで PEFC の普及に向けて Pt の触媒能を活性化することが求められている。先行研究では疎水性カチオンであるテトラヘキシルアンモニウム (THA$^+$)が PtOH の吸着を抑制することで $HClO_4$ 中の Pt(111)の ORR 活性を 8 倍向上させることを示した[1]。また、THA$^+$は H_2SO_4 中やナフィオンを修飾した Pt(111)電極上の ORR 活性も向上させた[2]。しかし、他の基本指数面および $HClO_4$ 中で最大活性を示す Pt(331) = 3(111)-(111)面[3]などの高指数面における THA$^+$の特異吸着アニオンへの影響については研究されていない。そこで、本研究では H_2SO_4 中およびナフィオン修飾した Pt 基本指数面および高指数面を用い、THA$^+$により ORR が高活性化する表面構造を調査する。赤外反射分光法(IRAS)により硫酸アニオンやスルホン酸基の S-O 伸縮振動バンドを観測し、THA$^+$が特異吸着アニオンに与える影響を検討する。

2.実験

(111)テラスと(111)ステップからなる Pt 高指数面 n(111)-(111) (n: テラス原子列数)を電極として用いた。ORR は酸素飽和した 0.05 M H_2SO_4 水溶液を電解液としたものと、ナフィオン修飾を施し酸素飽和した 0.1 M $HClO_4$ 水溶液を電解液としたものの 2 種類で測定した。回転電極を用いて 0.05～1.0 V vs RHE の正方向走査で linear sweep voltammogram を測定し，0.8 および 0.9 V vs RHE での面積比活性で ORR 活性を評価した。IRAS 測定では参照電位は 0.1 V vs RHE とし、測定電位を 0.1 V ごと 1.0 V vs RHE まで測定した。

3.結果

Fig.1 に 0.05 M H_2SO_4 水溶液中での n(111)-(111)系列の Pt 単結晶電極の ORR 活性 j_k とステップ原子密度 d_s の関係を示す。THA$^+$により Pt(111)では ORR 活性が約 2.9 倍増大し、Pt(110)では ORR は失活する。THA$^+$による活性向上には面依存性があり、Pt(110)を除いてステップ原子密度の増加に伴い活性増大率は低下する。IRAS 測定の結果、ORR 活性が上昇した全ての表面構造で硫酸イオンの S-O 伸縮振動のバンド強度が減少し、THA$^+$による活性阻害種である硫酸イオンの吸着の抑制が確認できた。しかし、Pt(110)では硫酸イオンのバンド強度が減少しなかった。Pt(110)では THA$^+$カチオンによって酸素の供給が阻害されることが ORR 失活の原因と考えられる。

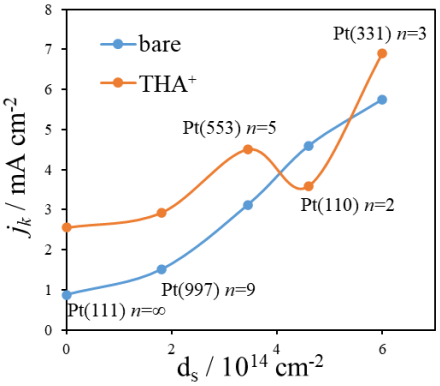


Fig.1 ORR 活性(0.8 V(RHE))とステップ原子密度(d_s)の関係

Fig.2 に 0.1 M $HClO_4$ 中でのナフィオン修飾 Pt 単結晶電極の ORR 活性とステップ原子密度の関係を示す。H_2SO_4 中での結果と同様に THA$^+$により Pt(111)が最大の活性増大率を示し、約 3.5 倍となっている。Pt(110)での ORR は失活する。活性増大率とステップ原子密度の相関も H_2SO_4 中とナフィオン修飾下では同様であるため、ナフィオン修飾した Pt 単結晶電極の THA$^+$による ORR 活性向上は、活性阻害種であるナフィオン側鎖のスルホン酸基の吸着抑制に起因すると推測される。IRAS によりスルホン酸基の S-O 伸縮振動を観測した結果、硫酸中と同様、最も活性が増大した Pt(111)で S-O 伸縮振動のバンドが減少し、失活した Pt(110)ではそのバンド強度に変化はなかった。

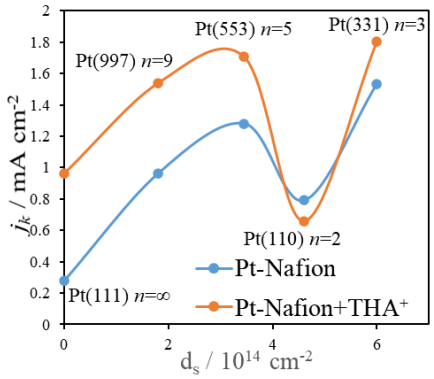


Fig.2 ORR 活性(0.9 V(RHE))とステップ原子密度(d_s)の関係

4.謝辞

本研究の一部は、NEDO の委託を受けて実施された。

【参考文献】

[1] T. Kumeda, H.Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi and M. Nakamura, *Nat. Commun.*, **9**, 1-7 (2018).
[2] 久米田友明 平成 31 年度博士論文
[3] N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, **112**, 899 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K08

表面構造と疎水性物質による Pt_3Fe 単結晶電極上での ORR 高活性化

○鈴木 あかね，中村 将志，星 永宏（千葉大）

Structural effects on the ORR activity on single crystal electrodes of Pt_3Fe modified with hydrophobic species

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。Pt_3Co、Pt_3Ni単結晶はPt単結晶よりも高いORR活性を持つことが報告されている[1, 2]。本研究では、安価で資源量豊富な鉄を混合させたPt_3Fe単結晶を作製し、高活性な反応場の構造を明らかにする。また、四級アンモニウムカチオンのTHA^+やメラミン、イオン液体([MTBD]/[beti])をPt単結晶やPt/Cの標準触媒であるTEC10E50E に修飾することでORR活性が向上する報告がある[3-6]。そこで、Pt_3Fe単結晶にTHA^+、メラミンおよび[MTBD]/[beti]を修飾し、さらなる活性の向上を目指す。

２．実験

N_2 飽和させたグローブボックス内で、Pt 単結晶に物質量比が 3 : 1 の割合になるよう Fe 線を H_2/O_2 炎で付着させた後、誘導加熱炉で溶融固化して Pt_3Fe 単結晶を作製した。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。

３．結果および考察

Pt_3Fe 基本指数面の j_k 値を Fig. 1 に示す。活性序列は $Pt_3Fe(100) < Pt_3Fe(110) < Pt_3Fe(111)$ である。この序列は Pt_3Ni と同じだが、Pt および Pt_3Co とは異なる。最も高活性な $Pt_3Fe(111)$は、Pt(111)の約 20 倍、$Pt_3Co(111)$の約 5 倍、$Pt_3Ni(111)$の約 4 倍高活性である。さらに、THA^+修飾によって Pt_3Fe (111)および Pt_3Fe (100)が高活性化され、メラミン修飾および[MTBD]/[beti]修飾では全ての Pt_3Fe 基本指数面において bare より高活性となった。また、ORR 活性と 0.90 V(RHE)での酸化物生成電気量の関係を Fig. 2 に示す。すべての系列において、ORR 活性値と酸化物生成電気量の相関は見られなかった。

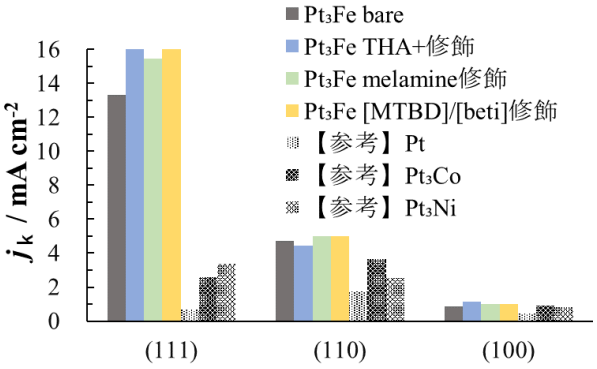


Fig. 1 ORR activity of the low index planes of Pt_3Fe. Results of Pt, Pt_3Co and Pt_3Ni are also shown for comparison.

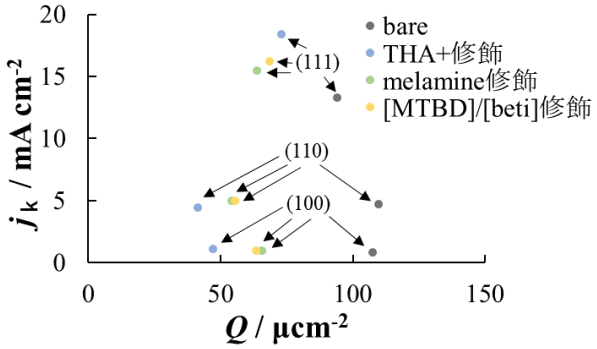


Fig. 2 Correlation between ORR activity and oxide formation charges on Pt_3Fe single crystal electrodes at 0.90 V (RHE)

４．謝辞

本研究の一部は，NEDO の委託を受けて実施された。

1） V. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J. Mayrhofer, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, and J.K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 2897 (2006).
2） S.J. Hwang, S.K. Kim, J.G. Lee, S.C. Lee, J.H. Jang, P. Kim, T.H. Lim, Y.E. Sung, and S.J. Yoo, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19508 (2012).
3) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, and M. Nakamura, *Nat. Commun.* **9**, 4378 (2018).
4) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, and T. Ioroi, *J. Electroanal. Soc*. **166**, F498 (2019).
5) N. Wada, M. Nakamura, and N. Hoshi, *Electrocatalysis* **11**, 275 (2020).
6) Y. Li, J. Hart, L. Profitt, S. Intikhab, S. Chatterjee, M. Taheri, and J. Snyder, *ACS Catal*. **9**, 9311 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション10（特別講演）

座長:光島 重徳(横浜国立大学)

2021年3月24日(水) 11:15 〜 11:45 S9-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[3K09(特別講演)] Pt系触媒の ORR活性と耐久性

○大門 英夫[1]、佐藤 優美[1]、肥後 雄太[1]、岩井 聡希[1]、坂井 勇太[1]、西尾 渉[1]、稲葉 稔[1] （1.同志社大学）

11:15 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

3K09

Pt 系触媒の ORR 活性と耐久性

○大門英夫，市側靖治，西川翔真，肥後雄太，佐藤優美，岩井聡希，岸本祐子，稲葉 稔 (同志社大)

Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Pt-based Catalysts

Hideo Daimon, Seiji Ichikawa, Shoma Nishikawa, Yuta Higo, Yumi Sato, Satoki Iwai, Yuko Kishimoto, and Minoru Inaba (Doshisha Univ.)

１．目的

2030 年以降の FCV に搭載される PEFC では極めて高い電池特性が要求されており [1]，カソードに使用する Pt 系触媒では高い ORR 活性と耐久性に加え，酸素拡散性を高めた触媒設計が必要である．この電池特性を達成するには，特に高電流密度領域(HCD)の電池電圧低下を抑えることが重要であり，我々は高い酸素拡散性と比表面積を有する炭素担体に，大きな幾何学的表面積を持つ Pt 系触媒を高担持率で設ける必要があると考えている．したがって今後，Pt 系ナノ粒子触媒を担持する炭素担体が重要な役割を担うと考えられる．我々は新たな炭素担体として高比表面積を有するメソポーラスカーボン(MPC)に着目し，Pd@Pt コアシェル触媒と PtCo 合金触媒を担持し，これまで用いてきた Ketjen black(KB)に担持した触媒と比較検討した．

２．実験

炭素担体に KB-300J(S_{BET}: 800 m^2/g)，KB-600JD(S_{BET}: 1,335 m^2/g)および MPC である東洋炭素の CNovel MH-18(S_{BET}: 1,278 m^2/g)[2] を用い，Pd@Pt コアシェル触媒を直接置換法 [3]，PtCo 合金触媒をオレイルアミン還元法 [4] で合成した．金属担持率は Pd@Pt コアシェル触媒で Pt: 22 wt.%, Pd: 30 wt.%，PtCo 合金触媒では Pt: 37 wt.%, Co: 11 wt.%であった．触媒のキャラクタリゼーションを XRD, XRF, TG, TEM, SEM-STEM および CV で行い，ORR 活性を RDE 法により O_2 飽和した 25℃の 0.1 M $HClO_4$ 中，回転数 1,600 rpm，10 mV/s で正方向掃引して評価した．単セル特性を山梨県産業技術センターでサーペンタイン流路の 1 cm^2 セルを用い，Pt 目付量 0.1 mg/cm^2，H_2/Air を 418/988 NmL/分で供給し，セル温度 80 ℃，フル加湿で評価した．

３．結果および考察

図 1 に，2030 年に求められる PEFC の I-V 特性と KB-300J に担持した標準 Pt 触媒(TEC10E50E, TKK 製)および KB-600JD に担持した Pt/Pd/C 触媒をカソードに用いた I-V 特性を示す．Pt/Pd/C 触媒の I-V 特性は標準 Pt/C 触媒の特性を上回ったが，2030 年度目標の I-V 特性と比較すると HCD で電池電圧の低下が大きい．HCD の電池電圧低下を抑えるには固体高分子膜の薄膜化やガス拡散層の空隙率増加により物質拡散性を高めると同時に，Pt 系触媒にも酸素拡散性を高める工夫が必要である．

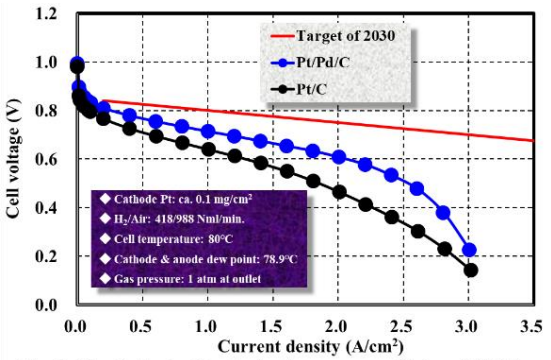


Fig. 1. H_2-air fuel cell polarization curves of 1.0 cm^2 MEAs.

MPC として選択した CNovel MH-18 はメソ孔が連結し，高酸素拡散性に寄与すると考えている．CNovel MH-18 に Pd@Pt コアシェル触媒と PtCo 合金触媒を担持し，同一視野の SEM 像と STEM 像を観察した結果を図 2 に示す．Pd@Pt コアシェル触媒では 60%の粒子が MPC の内表面に存在し，PtCo 合金触媒では僅か 5%の粒子が内表面に存在した．両触媒の合成法と使用した溶媒が異なった結果と考えられ，今後，メソ孔内に Pt 系触媒粒子を選択的に還元析出させる合成法が必要である．

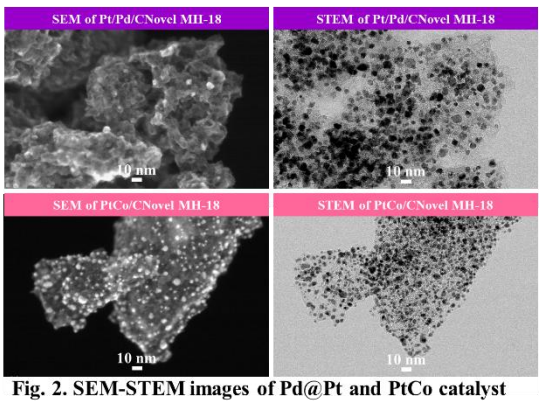


Fig. 2. SEM-STEM images of Pd@Pt and PtCo catalyst NPs supported on CNovel MH-18.

講演では Pt 系触媒の耐久性に与える炭素担体の多孔性と加速電位サイクル試験の高電位の影響についても報告し，今後の Pt 系触媒のあるべき姿について議論したい．

本研究の一部は NEDO の支援を受けて行われた．

(1) 鈴木稔幸，燃料電池実用化推進協議会，https://www.nedo.go.jp/content/100895111.pdf, 2019 年 6 月． (2) Y. Kamitaka *et al.*, *Catalysts*, **8**, 230 (2018). (3) N.Aoki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 44513 (2020). (4) J. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 19209 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション11（特別講演）

座長:光島 重徳(横浜国立大学)

2021年3月24日(水) 11:45 〜 12:15 S9-1会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[3K10(特別講演)] 燃料電池用電極触媒に関する総合討論

○内田 裕之[1]、(パネリスト)和田山 智正[2]、大門 英夫[3]、星 永宏[4]、古山 通久[5]、石原 顕光[6]

（1. 山梨大学、2. 東北大学、3. 同志社大学、4. 千葉大学、5. 信州大学、6. 横浜国立大学）

11:45 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

3K10

燃料電池用電極触媒に関する総合討論

（モデレーター）内田裕之[1]（パネリスト）和田山智正[2], 大門英夫[3], 星永宏[4], 古山通久[5,6], 石原顕光[7]
（山梨大学[1], 東北大学[2], 同志社大学[3], 千葉大学[4], 信州大学[5], 京都大学[6], 横浜国立大学[7]）

(Moderator) Hiroyuki Uchida[1], (Panelist) Toshimasa Wadayama[2], Hideo Daimon[3],
Nagahiro Hoshi[4], Michihisa Koyama[5,6], Akimitsu Ishihara[7]
(University of Yamanashi[1], Tohoku University[2], Doshisya University[3],
Chiba University[4], Shinshu University[5], Kyoto University[6], Yokohama National University[7])

燃料電池の高性能、高耐久化のためには電極触媒の高機能化が必須であり、様々な材料開発や機能発現機構の解明が進められているが、さらに高度な現象の理解や材料開発が必要である。そこで「燃料電池用電極触媒に関する総合討論」と題して以下の先生方をお迎えして電極触媒の課題および課題解決に向けたアプローチについて討論する。以下、パネルディスカッションのメンバーと代表論文。

(モデレーター)

内田　裕之　（山梨大学　クリーンエネルギー研究センター　特任教授）

“Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co”, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999). https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1392544/meta

(パネリスト)

和田山　智正　（東北大学　大学院環境科学研究科 先端環境創成学専攻　教授）

“Oxygen Reduction Reaction Activity for Strain-Controlled Pt-Based Model Alloy Catalysts: Surface Strains and Direct Electronic Effects Induced by Alloying Elements”, *ACS Catal.*, **6**, 5285 (2016). https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01466

大門　英夫　（同志社大学　理工学部電気化学研究室　研究支援員）

“Electrochemical Properties and Single Cell Performance of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst Synthesized by a Simple Direct Displacement Reaction”, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 044513 (2020). https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab743e

星　永宏　（千葉大学　大学院工学研究院　共生応用化学コース　教授）

“Active Sites for the Oxygen Reduction Reaction on the Low and High Index Planes of Palladium”, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 29, 12625 (2009). https://doi.org/10.1021/jp904278b

古山　通久　（信州大学 先鋭材料研究所 教授／京都大学オープンイノベーション機構　特定教授）

“Electronic Structure and Phase Stability of PdPt Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 736 (2016). https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02753

石原　顕光　（横浜国立大学　先端科学高等研究院　IAS 教授）

“Challenge of Advanced Low Temperature Fuel Cells Based on High Degree of Freedom of Group 4 and 5 Metal Oxides”, *Curr. Opin. Electrochem.*, **21**, 234 (2020). https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.005

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

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

セッション1（学生講演）

座長:八代 圭司(東北大学)

2021年3月22日(月) 09:00 ～ 09:45 S9-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[1L01(学生講演)] $(Ba,Sr)_6RE_2Co_4O_{15}$-$Ba(Ce,Pr,Y)O_3$複合材料中の元素拡散が PCFC用空気極特性に及ぼす影響

○國本 直希[1]、神内 直人[2]、室山 広樹[1]、松井 敏明[1]、江口 浩一[1] （1. 京都大学、2. 大阪大学　産業科学研究所）

09:00 ～　09:15

[1L02(学生講演)] $Pr_{1-x}Tb_xO_{2-d}$触媒層を用いた SOFC用空気極の特性

○堀江 一馬[1]、浦山 拓之[1]、阿部 凌也[1]、千葉 玲一[1] （1. 日本大学）

09:15 ～　09:30

[1L03(学生講演)] Pr_6O_{11}-Tb_4O_7-CeO_2三元系触媒においての高温物性

○川口 凛[1]、阿部 樹[1]、佐藤 藤太[1]、千葉 玲一[1] （1. 日本大学）

09:30 ～　09:45

©公益社団法人 電気化学会

1L01

プロトン伝導セラミック燃料電池における$(Ba,Sr)_6RE_2Co_4O_{15}$-$Ba(Ce,Pr,Y)O_3$複合材料の空気極特性および元素拡散

○國本　直希[1]，神内 直人[2]，室山　広樹[1]，松井　敏明[1]，江口　浩一[1]（1. 京大院工、2. 阪大産研）

Influence of elemental diffusion in $(Ba,Sr)_6RE_2Co_4O_{15}$–$BaCe_{0.5}Pr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ composite electrodes on performance of proton-conducting ceramic fuel cells

Naoki Kunimoto[1], Kamiuchi Naoto[2], Hiroki Muroyama[1], Toshiaki Matsui[1] and Eguchi Koichi[1]
(Kyoto Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

固体酸化物形燃料電池の作動温度低減の観点から、プロトン伝導セラミック燃料電池(PCFC)が注目されている。我々はこれまでに$(Ba,Sr)_6RE_2Co_4O_{15}$–$BaCe_{0.5}Pr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCPY)複合体が PCFC 用空気極として高い性能を持つことを報告した(1)。本研究では透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた局所構造観察、およびエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)を用いた元素分析により、$Ba_5SrGd_2Co_4O_{15}$ (BSGC)–BCPY 複合体が高い電極性能を持つ理由を検討した。得られた結果から、元素拡散により複合電極内に生じた相として $BaCe_{0.5-x}Co_xPr_{0.3}Y_{0.2}O_3$ (BCCPYx)を想定し、この電極活性を評価することで、元素拡散が複合電極の性能に与える影響を検証した。

２．実験

BSGC、BCPY および BCCPYx (x = 0.05, 0.1, 0.15)電極材料を、各金属硝酸塩を出発原料とする Pechini 法により調製した。BSGC および BCPY を 30:70 wt. %で混合することで BSGC−BCPY 複合電極材料を作製した。BSGC、BCPY および 1000 ºC で 5 h 焼成した BSGC−BCPY 複合電極材料に対して、TEM 観察を行った。この焼成条件は、電解質に電極を焼き付ける際と同じ条件である。また、1000 ºC で 5 h 焼成した BSGC−BCPY 複合電極材料に対して EDX 分析を行った。電極に BCPY、BCCPYx を、電解質に $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$ ディスクを用いた対称セルを作製し、450−700 ºC、20% O_2−77% N_2−3% H_2O 供給下で交流インピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

TEM 観察の結果を Fig. 1 に示す。BCPY では結晶相のみ観察された (Fig. 1(a))。一方、BSGC では Fig. 1(b)に示す黄色の丸の部分では格子縞が見られたが、それ以外の場所はアモルファス状であった。Fig. 1(c)に示す焼成後の BSGC−BCPY 複合電極では、結晶相の表面に約 1 nm の厚さのアモルファス領域が確認された。これまでの研究より、BSGC−BCPY 複合電極における水生成反応の反応場は、主に BSGC|BCPY|気相の三相界面および BCPY|気相の二相界面であり、BSGC は酸素吸着・解離の活性相であると考えられる。BCPY 表面を BSGC が一部覆うことで、BSGC に解離吸着した酸素が三相界面に十分に供給されて性能が向上した可能性がある。

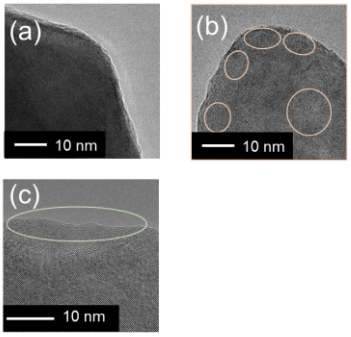


Fig. 1 TEM images of (a) BCPY and (b) BSGC particles, and (c) BSGC–BCPY particle after calcined at 1000 ºC for 5h.

焼成後の BSGC−BCPY 複合電極に対して EDX 分析を行ったところ BSGC から BCPY への Co の拡散が確認された。そこで、BCPY への Co の拡散の影響を検証するために、BCCPYx を作製して空気極特性を評価した(Fig. 2)。組成中の Co 量の増大に伴い分極抵抗は減少し、x = 0.1 のとき最も低い値を示した。よって BSGC−BCPY でも、BCPY に Co が拡散することで二相界面での酸素還元活性が向上していると考えられる。

以上の結果、BSGC−BCPY 複合電極では、BCPY を BSGC が一部覆うことによる三相界面での反応の促進、BSGC から BCPY へ Co が拡散による二相界面での反応の向上により、高い性能を示したと考えられる。

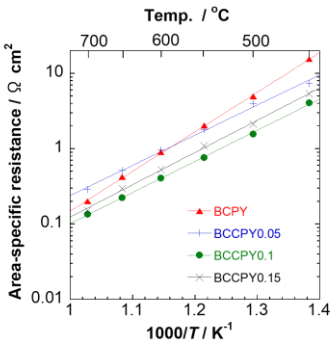


Fig. 2 Temperature dependence of area–specific resistance for BCPY, BCCPYx (x = 0.05, 0.1, 0.15) electrodes in 20% O_2–77% N_2–3% H_2O at 450–700 °C.

謝辞　本研究は（国研）新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託、およびトヨタ・モビリティ基金の支援を受けて実施した。関係者各位に感謝する。

(1) T. Matsui, et al., *J. Mater. Chem.*, **6**, 14188 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L02

$Pr_{1-x}Tb_xO_{2-d}$触媒層を用いたSOFC用空気極特性

○堀江一馬[1]、浦山拓之[1]、阿部凌也[1]、千葉玲一[1]（日本大学工学部[1]）

SOFC cathodes with $Pr_{1-x}Tb_xO_{2-d}$ active layer
Kazuma Horie,[1] Hiroyuki Urayama,[1] Ryouya Abe[1]and Reiichi Chiba[1] (Nihon university[1].)

1．目的

Pr_6O_{11}は混合伝導体であり、空気極における触媒材料として良好な性能が期待できる。しかしPr_6O_{11}は700℃で相変化がある。そのため運転停止に伴う空気極の破壊が懸念される。相変化を抑制するために、Pr_6O_{11}にTb_4O_7を加えたところ全率固溶した(1)。Pr_6O_{11}、Tb_4O_7の固溶体$Pr_{1-x}Tb_xO_{2-d}$はx=0.3～0.6の範囲では相変化が抑制されており、空気極材料としても良好な性能が期待できる。

本研究ではPr_6O_{11}、Tb_4O_7、$Pr_{1-x}Tb_xO_{2-d}$を空気極触媒として用いた時の空気極特性、空気極触媒の組成依存性を検討した。

2．実験

空気極材料である$LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$(LNF)と微細化したPr_6O_{11}、Tb_4O_7、$Pr_{1-x}Tb_xO_{2-d}$試料で触媒ペーストを作製した。$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC)を電解質とした。ペレット側面に白金線を巻き白金ペーストを塗布し1100℃で2時間焼成し、参照極とした。ペレット片面にLNFペーストを塗布し、1100℃で2時間焼成し、燃料極とした。スクリーンプリント法により、GDC電解質に触媒層を薄く塗布した。触媒層を塗布後60℃で24時間乾燥させ1100℃で2時間焼成した。その後、LNFペーストを塗布し白金メッシュをのせ1100℃で2時間焼成し、空気極とした。作製したセルを800℃空気中で、3端子交流インピーダンス法による測定を行った。特性評価に用いたセルの模式図をFig.1に示す。

3．結果および考察

空気極の初期交流インピーダンスプロットをFig.2に示す。ここで空気極の構成をLNF/触媒層材料と表記する。界面抵抗はLNFで1.22Ω・cm²、LNF/Tb_4O_7で0.28Ω・cm²、LNF/Pr_6O_{11}で0.021Ω・cm²、LNF/$Pr_{0.6}Tb_{0.4}O_{2-d}$で0.015Ω・cm²となった。通電後の空気極の交流インピーダンスプロットをFig.3に示す。界面抵抗はLNFで1.02Ω・cm²、LNF/Tb_4O_7で0.664Ω・cm²、LNF/Pr_6O_{11}で0.273Ω・cm²、LNF/$Pr_{0.6}Tb_{0.4}O_{2-d}$で0.13Ω・cm²となった。

Fig.2とFig.3からLNFにTb_4O_7、Pr_6O_{11}、$Pr_{0.6}Tb_{0.4}O_{2-d}$を触媒層に加えることで界面抵抗を低減できた。よってTb_4O_7、Pr_6O_{11}、$Pr_{0.6}Tb_{0.4}O_{2-d}$は空気極触媒として効果的であると分かる。また触媒層に含まれるPr_6O_{11}の割合が高いほど界面抵抗が低い傾向が見られる。

参考文献

(1) 川口凛、阿部樹、佐藤翔太、千葉玲一、2021年電気化学会第88大会　1L03.

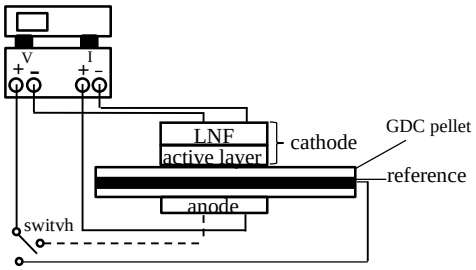


Fig.1. Schematic of the SOFC cell for AC impedance measurement.

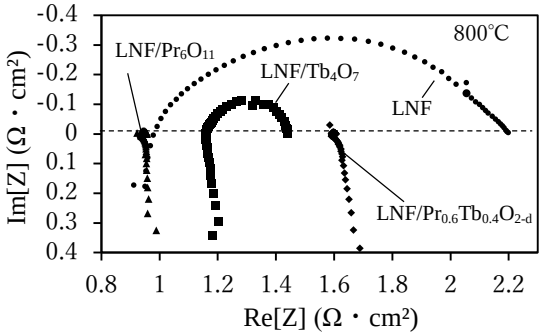


Fig.2. AC impedance plots of $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ cathode with active layer (Tb_4O_7, Pr_6O_{11} or $Pr_{0.6}Tb_{0.4}O_2$) before DC current loading (106mA/cm² ×21h then 354mA/cm² ×55h).

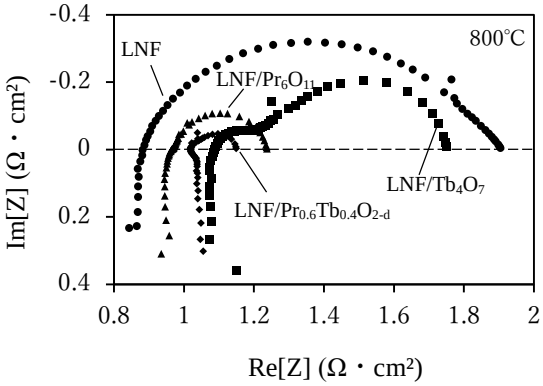


Fig.3. AC impedance plots of $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ cathode with active layer (Tb_4O_7, Pr_6O_{11} or $Pr_{0.6}Tb_{0.4}O_2$) after DC current loading (106mA/cm² ×21h then 354mA/cm² ×55h).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L03

Pr_6O_{11}-Tb_4O_7-CeO_2 三元系触媒においての高温物性

○川口凜、阿部樹、佐藤翔太、千葉玲一（日本大学工学部）

High temperature properties of Pr_6O_{11}-Tb_4O_7-CeO_2 ternary catalyst for SOFC cathode

Rin Kawaguchi, Ituki Abe, Syouta Sato and Reiichi Chiba (Nihon University.)

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高温動作であり発電効率が非常に高く広い燃料に対応できる。SOFC の普及には空気極触媒の使用による空気極性能向上が有効である。混合導電性を有する Pr_6O_{11} 系酸化物は SOFC 用空気極触媒として有望である。しかし Pr_6O_{11} は熱膨張係数が大きく、又相転移を持つため熱サイクルによる空気極の破壊や剥離が懸念される(1)。本研究では触媒材料として機能すると考えられるホタル石構造を持つ電解質材料を固溶させた Pr_6O_{11}-Tb_4O_7-CeO_2 三元系触媒を作ることによって相変化の抑制を試みた。今回は Tb_4O_7 を Pr_6O_{11} と CeO_2 に添加した結晶構造について検討した。

２．実験

粉末試料 $Pr_{1-x}Tb_xO_{2-d}$(X=0.0～0.9)、$Ce_{1-x}Tb_xO_{2-d}$ (X=0.01～0.9)を 1300℃で 12 時間の条件で固相反応法により作製した。作製した試料を X 線回折装置(XRD)で測定を行った。得られた X 線回折パターンと結晶相データベースを照合し、試料の結晶相を同定した。また高温時の X 線回折パターンも測定した。XRD の電気炉内を 30℃～1000℃で 100℃毎にホールドして X 線測定を行った。作製した試料を熱重量示差熱同時測定装置(TG-DTA)により試料の酸素の脱離量の温度特性を測定した。

３．結果および考察

Pr_6O_{11} に Tb_4O_7 を添加した $Pr_{1-x}Tb_xO_{2-d}$ の X 線回折パターンを Fig.1 に示す。X=0～0.6 では Cubic (PrO_2,PDF#00-024-1006)、X=0.7～1.0 では Triclinic ($Tb_{11}O_{20}$,PDF#01-081-0518)の単一相が得られた。よって、Pr_6O_{11} に Tb_4O_7 が全率固溶した。

TG-DTA による $Pr_{1-x}Tb_xO_{2-d}$ の高温時の重量減少の測定結果を Fig.2 示す。X=0.0～0.2 と X=0.7～1.0 では急激な重量変化(▼で示す)があり、X= 0.3～0.6 では、この急激な重量変化がなくなった。よって固溶化により相変化が抑制されたと考えられる。

CeO_2 に Tb_4O_7 を添加した $Ce_{1-x}Tb_xO_{2-d}$ の X 線回折パターンを Fig.3 に示す。X=0.01~0.09 と x=0.91~0.99 では単一相が得られた。X=0.1～0.9 では混合相が得られた。単一相の組成領域が狭いのは Tb^{3+} と Ce^{4+}のイオン半径の差が大きいためと考えられる。

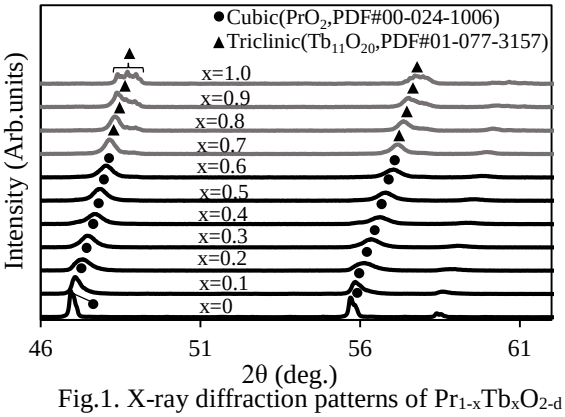


Fig.1. X-ray diffraction patterns of $Pr_{1-x}Tb_xO_{2-d}$ (x=0~1.0) powders.

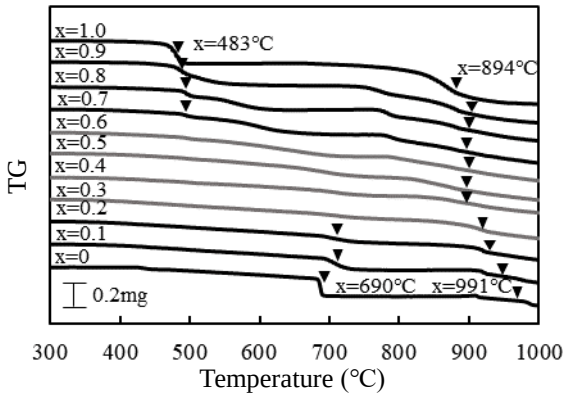


Fig.2. Temperature dependence of weight loss of $Pr_{1-x}Tb_xO_{2-d}$ (x=0~1.0).

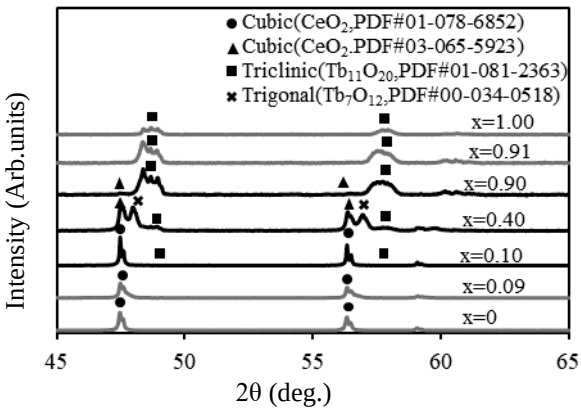


Fig.3. X-ray diffraction patterns of $Ce_{1-x}Tb_xO_{2-d}$ (x=0~1.0) powders.

参考文献

(1) 固体酸化物燃料電池と地球環境、田川博章、アグネ承風社、2010 年、pp.152-212.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション2（一般講演）

座長:大友 順一郎(東京大学)

2021年3月22日(月) 09:45 ～ 10:30 S9-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[1L04(一般講演)] 固体酸化物形セル用 Ni-Co高分散 SDC水素極の可逆交互運転による微細構造変化

○西野 華子[1]、Eman H. Da'as[2]、内田 裕之[2] （1. 山梨大学　燃料電池ナノ材料研究センター、2. 山梨大学　クリーンエネルギー研究センター）

09:45 ～ 10:00

[1L05(一般講演)] SOECセパレータコーティングの劣化機構解明

○犬塚 理子[1]、長田 憲和[1]、亀田 常治[1] （1. 東芝エネルギーシステムズ株式会社）

10:00 ～ 10:15

[1L06(一般講演)] 固体酸化物セルにおけるニッケル電極の形態安定性

○古橋 龍[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1] （1. 東北大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1L04

固体酸化物形セル用 Ni-Co 高分散 SDC 水素極の可逆交互運転による微細構造変化

○西野華子[1]，Eman H. Da´as[2]，内田裕之[2]　（山梨大学・燃料電池ナノ材料研究センター[1]，
クリーンエネルギー研究センター[2]）

Changes in Microstructure of Ni-Co Dispersed SDC Hydrogen Electrodes via Reversible Cycling Operation of Solid Oxide Cells

Hanako Nishino[1], Eman H. Da'as[2] and Hiroyuki Uchida[2]
(Fuel Cell Nanomaterials Center[1], Clean Energy Research Center[2], University of Yamanashi)

１．目的

変動の大きな再生可能電力を高温水蒸気電解（Solid Oxide Electrolysis Cell : SOEC）に供給して高効率に水素製造し、必要時に固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell : SOFC）として運転して発電すると、電力の平準化が可能である。我々は Ni-Co 高分散サマリアドープセリア（$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$: SDC）水素極触媒層を開発し、高い初期活性を報告した [1]。しかし、SOEC 連続運転時の耐久性に課題があった [2]。この水素極と $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF)-SDC 酸素極を有する単セルで SOEC/SOFC 可逆交互運転を行うと、水素極の耐久性が顕著に向上することを見出した [2]。今回は、可逆交互運転による水素極の電極微細構造の変化を調べた。

２．実験

YSZ ディスク電解質に、既報 [1]の方法で水素極、酸素極と空気参照極を調製した。水素極に加湿水素（$p[H_2O]$=0.4 atm）、酸素極に純酸素を供給し、作動温度 800°C、電流密度 j の絶対値 0.5 A cm^{-2} の条件で、SOEC 連続運転または可逆交互運転試験を行った。運転前後の水素極触媒層の微細構造は、集束イオンビーム（FIB）でサンプリングし、走査イオン顕微鏡（SIM）もしくは走査電子顕微鏡（SEM）で観察した。

３．結果および考察

SOEC モードでの劣化速度を比較するため、連続運転時と可逆交互運転での j=−0.5 A cm^{-2} での運転時間に対する各電極の電位（オーム損除去）とオーム抵抗の変化を Fig. 1 に示す。連続運転では初期から約 200 時間で水素極電位の負方向へのシフトとオーム抵抗の急激な増大が観測されたが、可逆交互運転では水素極の劣化が大幅に抑制され、劣化率もおよそ 1/10 まで低下した。80～200 時間（総運転時間で 180～450 時間）の運転中に、水素極電位の正方向へのシフトが見られ、性能がむしろ向上していた。

Fig. 1 の反射電子像（SEM- BSE）では、SOEC 連続運転で Ni-Co と SDC の凝集（焼結）が観察された。他方、可逆交互運転後には、Ni-Co 微粒子の一部は凝集したが、調製直後に観察された微細な Ni-Co 粒子が残っていた。さらに、一部の Ni-Co 粒子が SDC に被覆されたり固定化された様子（図中赤点線囲み）も観察された。

謝辞

本研究は、NEDO“高効率・高耐久・可逆作動 SOFC の研究開発”プロジェクトにより行われた。関係者各位に感謝する。

参考文献

1. P. Puengjinda, H. Nishino, K. Kakinuma, M. E. Brito, H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F889 (2017).
2. H. Uchida, H. Nishino, P. Puengjinda, K. Kakinuma, *J. Eletrochem. Soc.*, **167**, 134516 (2020): open access.

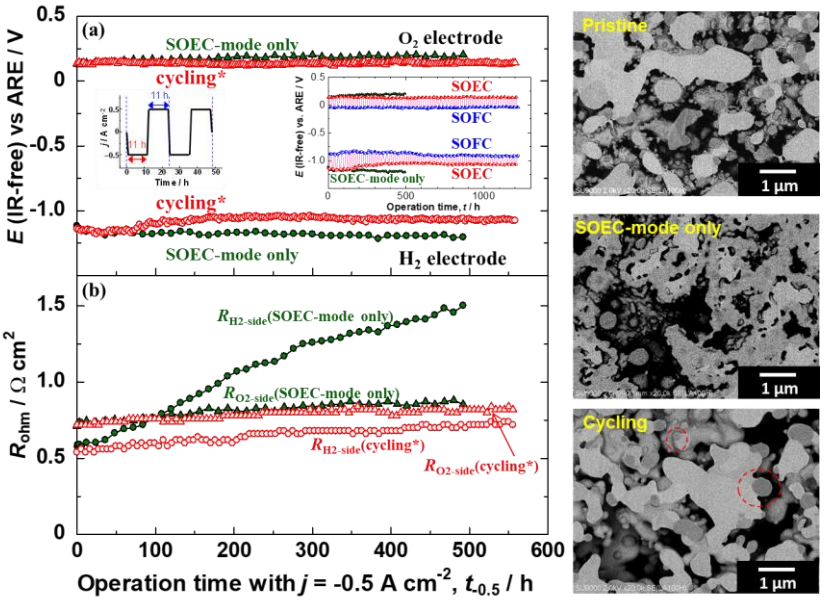


Fig. 1. Time course of (a) IR-free potential E and (b) ohmic resistance R_{ohm} at 800ºC and j =−0.5 A cm^{-2} on a DL-H_2 electrode ($p[H_2O]$=0.4 atm, H_2 balance) | YSZ |SDC interlayer | LSCF-SDC O_2 electrode. Changes in microstructure of H_2 electrode close to the YSZ interface (BSE images) are also shown.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L05

SOEC セパレータコーティングの劣化機構解明

○犬塚理子，長田憲和，亀田常治
（東芝エネルギーシステムズ株式会社）

Investigation of degradation mechanisms of Solid Oxide Electrolysis Cell Stack separator coating
Riko Inuzuka, Norikazu Osada, Tsuneji Kameda (Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation)

１．目的

固体酸化物形電気化学セルを用いた高温水蒸気電解(SOEC)法は，約 600～800℃の高温で水素を製造する．高温で作動するため，電解反応のエネルギーとして電気に加えて熱を実質的に併用することが可能であることから，原理的に，低温タイプ（アルカリ形や固体高分子形水電解法）と比較して，小さい消費電力で電解が可能である．また，逆作動させることにより固体酸化物形燃料電池（SOFC）として高効率な発電も可能である．発電システムである SOFC は，様々な研究機関や企業で活発に研究開発が行われ，実用化されているものの，水素製造システムである SOEC の研究開発はいまだ途上段階にある．特に，耐久性についてはさらなる改善が望まれている．大きな劣化要因の一つとしてセルの空気極の Cr 被毒があり，Cr の飛散を抑えるための手法として，金属セパレータの空気極側へのコーティングがある．これまでの検討で，コーティング処理を施したセパレータ金属の要素試験において，空気曝露面の劣化に，対側に存在する水素水蒸気が影響することを明らかにしてきた．そこで本研究では，SOEC の実運転環境に近づけた条件でコーティングを曝露し，劣化要因および劣化メカニズムの解明を目指している．

２．実験

板状のセパレータ金属の表面に Co 系金属をめっきし，焼成することでスピネル酸化物コーティングとした．このサンプルを金属治具で挟み，サンプルの片面（表側）に空気を，もう一方の面（裏側）に水蒸気と水素との混合ガス（H_2O/H_2=90/10, 10/90 vol 比）を供給し 700℃で保持することで，SOEC 運転時の雰囲気（開回路状態）を模擬した環境とし，500h 曝露した．曝露前には両面の気密を確認した．リファレンスとして両面に空気を供給する試験も実施した．曝露後に XRD により結晶相を確認したのち，断面 SEM・EDX 観察によりコーティングの形態・元素分布を評価した．

３．結果および考察

一例として，ZMG 金属板に Co-Ni スピネル酸化物コーティングを施したサンプルの 500h 曝露後の断面 SEM 像を Fig. 1 に示す．Fig.1 の(a)～(c)はいずれも空気曝露面（表側）の像であるが，サンプルのもう一方の面（裏側）の曝露環境が異なっている．裏側が空気の場合と比較し，裏側が水素水蒸気の場合に，コーティングの厚膜化や気孔の形成が見られた．曝露時には両面の気密を確認していることから，空気側（表側）と水素水蒸気側（裏側）は隔絶されているにも関わらず，空気側（表側）の劣化に裏側のガス環境が影響することが明らかになった．このような現象は，セパレータ金属中を水素が空気曝露側まで拡散してくることにより起こると考える．発表では，断面の元素分布やガス条件の影響等について述べ，コーティングの劣化メカニズムを考察する．

本研究開発は NEDO 委託研究「水素利用等先導研究開発事業／水電解水素製造技術高度化のための基盤技術研究開発／高温水蒸気電解技術の研究開発」（2018 年度～）において実施した．

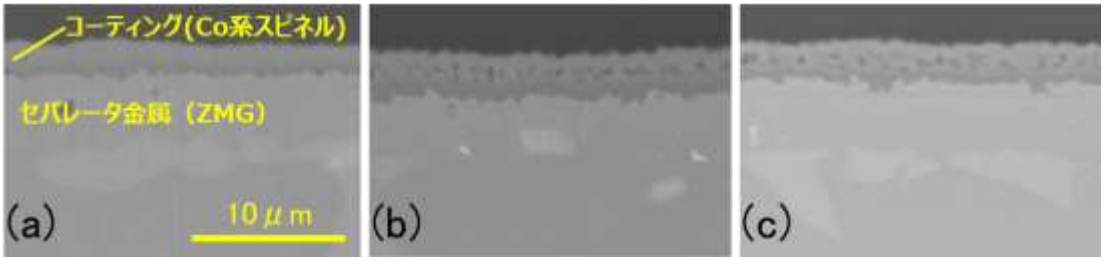


Fig. 1. 500h 曝露後のコーティング塗布セパレータ金属材の断面.
(a) 空気曝露面（裏側：空気曝露） (b)空気曝露面（裏側：H_2/H_2O=10/90 vol 比 曝露）
(c) 空気曝露面（裏側：H_2/H_2O=90/10 vol 比 曝露）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L06

固体酸化物セルにおけるニッケル電極の形態安定性

○古橋　龍，八代　圭司，川田　達也（東北大）

Structural stability of nickel electrodes in solid oxide cells

Ron Furuhashi, Keiji Yashiro, and Tatsuya Kawada (Tohoku Univ.)

１．目的

固体酸化物セルは SOFC や SOEC のような高効率なエネルギー変換デバイスとして用いられ，10 万時間以上の長期耐久性が要求されている．長期運転時の劣化は，燃料極で顕著であり，その主な原因は Ni の凝集による反応場の減少である．Ni 凝集のメカニズムについては，$Ni(OH)_x$ によって Ni が気相を介して移動する機構が提案されてきたが，この現象を直接確認する実験結果は得られていない[1]．メカニズムの解明の困難さは，Ni-YSZ 燃料極が多孔質体で三次元の複雑な形状をしていることも一つの理由としてあげられる。このため，Ni の形状を規格化し形態変化の評価を簡単にすることが劣化挙動解明につながると考えられる．鹿園らの研究グループ[2]は，Ni 格子状パターン電極を用いて，その形態変化をオペランド観察し，Ni の動きが印加電圧に大きく影響されることを報告している．本研究では，彼らの手法をもとに，さらに Ni-YSZ 多孔質電極で生じるポテンシャル勾配を再現するパターン電極形状を提案し，これを用いて，電極内部の Ni 形態変化を推定する手法を確立し，Ni 移動のメカニズムを解明することを目的とする．

２．実験

作製したモデル電極の詳細を Fig. 1 に示す．YSZ 基板上に PLD 法によって Ni 薄膜を製膜し，パターニングによって櫛型パターン電極が対向するように配置した．両パターン電極間の間が電解質膜に相当し，櫛状の Ni パターン電極が電極中の Ni 多孔質部分を，表面に Ni のない部分が YSZ 多孔質部分をそれぞれ模擬している．2 つの櫛型電極は電流の方向に応じて，それぞれ SOFC と SOEC の多孔質電極を再現する．実験は，800℃で 10%H_2, 3%H_2O および 100%H_2，47%H_2O 雰囲気，60 時間の定電圧分極をさせることで劣化試験を行い，実験後のモデル電極の形態変化の観察を行った．

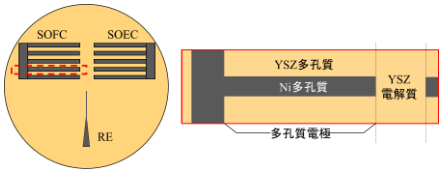


Fig. 1 Model electrode cell

３．結果および考察

Fig. 2 に実験後モデル電極の光学顕微鏡による形態観察の結果を示す．SOFC 動作後では，Jiao ら[2]の報告と同様に Ni の広がりと粒子化が見られ，その広がりは電極先端で最も大きく，根元に向かうほど小さくなった．一方，SOEC 動作後ではモデル電極に穴が形成されていることが分かった．この場合も同様に，形態変化は電極先端で最も大きく根元に向かうほど小さかった．Ni の形態変化は，過電圧による Ni の濡れ性と表面張力の変化によることが報告されている[2]．モデル電極で観察された形態変化の分布は，多孔質電極内の酸素ポテンシャル勾配と同様であることを確認した．さらに，ポテンシャル勾配に沿っての Ni の移動の有無を確認するため，モデル電極を通電方向に垂直な面で切断し，その面内の Ni 断面積を先端から一定距離毎に測定した．結果を Fig. 3 に示す．測定前の Ni 断面積は明確な分布が見られないのに対して，SOFC ではモデル電極先端で断面積が大きく，電解質界面に向かう Ni 移動が確認され，SOEC では根元に向かうほど断面積が大きく，電解質から遠ざかる Ni 移動が確認された．この移動は，多孔質電極で報告されている方向と同じであり，Ni の移動に，電極反応による Ni の濡れ性の変化が寄与していることを示唆するものとなった．

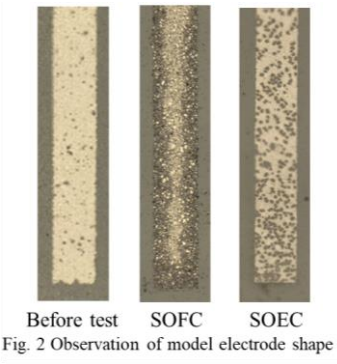


Fig. 2 Observation of model electrode shape

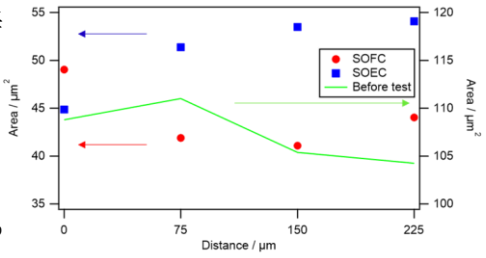


Fig. 3 Cross-sectional area of the model electrode from the tip

(1) M.B.Mogensen et al , *FUEL CELLS* **17**(4) (2017) 434-441
(2) Z. Jiao et al , *J. Electrochem. Soc.* **167** (2020) 024516

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション3（一般講演）

座長:松井 敏明(京都大学)

2021年3月22日(月) 10:45 ～ 11:45 S9-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[1L07(一般講演)] 固体酸化物形水蒸気電解セルの DRT解析に関する研究

○遠藤 直希[1]、牛島 怜[2]、夏越 克哉[2]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[3,4,5]、谷口 俊輔[3,4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5,6]（1. 九州大学工学部、2. 九州大学水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学持続的共進化地域創成拠点、6. 九州大学エネルギー研究教育機関）

10:45 ～ 11:00

[1L08(一般講演)] 固体酸化物形水蒸気電解セルの交換電流密度に関する研究

○福元 拓朗[1]、森 滉稀[2]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[3,4,5]、谷口 俊輔[3,4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5,6]（1. 九州大学工学部機械航空工学科、2. 九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学持続的共進化地域創成拠点、6. 九州大学エネルギー研究教育機構）

11:00 ～ 11:15

[1L09(一般講演)] バリウムジルコネート系プロトン導電体の高温機械特性

日當 圭佑[1]、○井口 史匡[1]（1. 東北大学）

11:15 ～ 11:30

[1L10(一般講演)] プロトン伝導性固体酸化物形燃料電池の高効率化に向けた積層型電解質の設計

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

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

1L07

固体酸化物形水蒸気電解セルの DRT 解析に関する研究

○遠藤　直希[1]，牛島　怜[2]，夏越　克哉[2]，立川　雄也[1-5]，
松田　潤子[3-5]，谷口　俊輔[3-5]，佐々木　一成[1-6]
（九州大学　工学部機械航空工学科[1]，工学府水素エネルギーシステム専攻[2]，
水素エネルギー国際研究センター[3]，次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，
持続的共進化地域創成拠点[5]，エネルギー研究教育機構[6]）

DRT analysis of Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC)

Naoki Endo,[1] Rei Ushizima[2], Katsuya Natsukoshi[2], Yuya Tachikawa[1-5],
Junko Matsuda[3-5], Shunsuke Taniguchi[3-5], and Kazunari Sasaki[1-6]
(Kyushu Univ., Faculty of Engineering[1], Department of Hydrogen Energy Systems[2], International Research Center for Hydrogen Energy[3], NEXT-FC[4], COI[5], Platform of Inter/Transdisciplinary Energy Research[6])

１．目的

水素を中心とする水素循環型社会が目指される中，水電解技術に注目が集まってきている．特に SOFC を逆作動させることで水蒸気電解，水素生成を行う固体酸化物形水蒸気電解セル（SOEC : Solid Oxide Electrolysis Cell）は，高効率な水素製造が行うことが可能であるが，SOFC と SOEC はほぼ同じ材料で構成されている一方で，SOEC 作動下の電極反応については十分な研究がなされていない．そこで本研究ではインピーダンス測定・緩和時間分布（DRT）解析により電極上の反応について詳細に解析し，SOFC・SOEC モードにおける共通点や違いを調べ，高性能・高耐久セル開発に向けた測定評価手法として確立することを目的とする．

２．実験

本研究ではバイアス電流を印加した状態で電気化学インピーダンス測定を行うことで，SOFC モード下と SOEC モード下の電極反応について比較を行った．主に, SOFC の燃料極として一般に使用される Ni-ScSZ サーメット燃料極セルを用いて低電流密度から高電流密度下まで測定を行うとともに，先行研究で高水蒸気分圧に対する耐久性や Redox（酸化還元）耐久性が示されている，La-Sr-Ti 系酸化物（LST）と Gd ドープセリア（GDC）の複合電極骨格上に，含浸法[1, 2]を用いて触媒となる金属（Ni, Rh）を GDC と共含浸させた Ni-GDC 共含浸燃料極を用いたセル(Ni: 0.167 mg/cm^2 担持) ，Rh-GDC 共含浸燃料極を用いたセル(Rh: 0.178 mg/cm^2 担持)に対して高電流密度まで測定を行った．電気化学インピーダンス測定は Solatron を用い，50 %加湿水素を燃料極へ供給し，作動温度 800℃で測定を行った．

３．結果および考察

特に高電流密度下までインピーダンス測定を行った結果について述べる．共含浸させて作製した燃料極における，インピーダンススペクトルより得られた分極抵抗曲線を Fig.1 に示す．本研究で用いた従来型の Ni サーメットセルでは SOEC モード下で特異な分極抵抗が観測され，電流密度を上げると分極抵抗が大幅に上昇した．しかし，高電流密度域では分極抵抗が抑制される傾向が新たに見られた．一方で，同じく Ni 触媒を用いている Ni-GDC 共含浸燃料極セルでは上記のような特異な傾向はみられなかった．これは Rh-GDC 共含浸燃料極セルでも同様であった．これらの結果は，SOEC モード下でより複雑な電極反応が起こっていることを示唆している．分極抵抗を増大・減少させる異なるメカニズムが働いているものと考えられ，燃料極の構造による違いのほか，共含浸させたセリアの助触媒効果や触媒活性などが考えられる．これらの要因の特定が今後の課題となる．

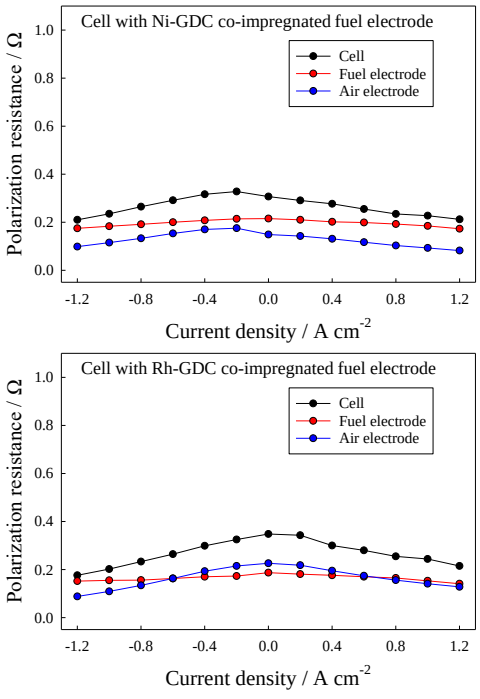


Fig. 1. Polarization resistance curve of two co-impregnated fuel electrode cells.

(1) S. Futamura et al., *J.Hydrogen Energy*, **44**(16), 8502 (2019).
(2) S. P. Jiang et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **418**, 199 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L08

固体酸化物形水蒸気電解セルの交換電流密度に関する研究

○福元　拓朗[1]，森　滉稀[2]，立川　雄也[1-5]，松田 潤子[3-5]，谷口 俊輔[3-5]，佐々木 一成[1-6]
（九州大　工学部機械航空工学科[1]，工学府エネルギーシステム専攻[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，
次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，持続的共進化地域創成拠点[5]，エネルギー研究教育機構[6]）

Exchange Current Density of Solid Oxide Electrolysis Cell Electrodes

Takuro Fukumoto,[1] Kouki Mori[2], Yuya Tachikawa[1-5], Junko Matsuda[3-5], Shunsuke Taniguchi[3-5], and Kazunari Sasaki[1-6]
(Kyushu Univ., Faculty of Engineering[1], Department of Hydrogen Energy Systems[2], International Research Center for Hydrogen Energy[3], NEXT-FC[4], C[2]RSC[5], Q-PIT[6])

１．目的

再生可能エネルギーの利用拡大に伴い、水素を活用したエネルギーシステムに現在世界的な注目が集まっている．当研究グループでは固体酸化物形燃料電池(SOFC)について新規材料の適用や新しいシステム設計の際に，それらがシステム性能に与える影響を数値解析により可視化する手法の構築を進めてきた[1]．本研究では SOFC でのシミュレーション手法を固体酸化物形水蒸気電解（SOEC）にも適用して、内部の現象を可視化することを目指している．本研究では，SOEC セルスタックでの現象の可視化に重要な各種パラメータ，特に交換電流密度について，実際に SOEC/SOFC の単セルを用いて測定・評価し，運転条件や電極の違いによる性能への影響を明らかにすることを目的とする．交換電流密度とは，本来は FC/EC モードに関係のない電極固有の値であるが，FC/EC それぞれの反応における不可逆的なプロセスが導出される交換電流密度に影響を与える可能性がある．そこで本研究では，測定によって導出された交換電流密度を「見かけの交換電流密度」として求める．

２．実験

本研究ではまず，3 種の燃料極(A-1,2,3)と 2 種の燃料極(B-1,2)の交換電流密度について測定を行った．燃料極では（A-1）Ni-ScSZ（NiO-ScSZ（ScSZ：10mol%Sc_2O_3-1mol%CeO_2-89mol%ZrO_2））,（A-2）Rh-GDC 共含浸材（$La_{0.1}Sr_{0.9}TiO_3$，$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ 体積比率 50：50（以下，LST-GDC）に Rh 0.178 mg/cm^2 担持），（A-3）Ni-GDC 共含浸材（LST-GDC に Ni 0.167 mg/cm^2 担持），空気極では（B-1）LSCF/GDC（($La_{0.6}$ $Sr_{0.4}$)($Co_{0.2}$ $Fe_{0.8}$)O_3/GDC），（B-2）LSM（($La_{0.8}Sr_{0.2}$)$_{0.98}MnO_3$）を用いて SOFC，SOEC それぞれの条件で測定した過電圧の値から交換電流密度を Butler-Volmer 式に基づいて導出した．得られた交換電流密度は一般的に用いられている交換電流密度の現象論式でフィッティングした．各電極の交換電流密度および各種ガス濃度依存性について比較・考察を行った．

３．結果および考察

本稿では 2 種の燃料極における見かけの交換電流密度について述べる．Fig. 1，Fig. 2 はそれぞれ Ni-ScSZ と Rh-GDC における見かけの交換電流密度の燃料中水蒸気濃度依存性を示している．見かけの交換電流密度の大きさは SOFC と SOEC モードで同等もしくは，SOEC モードの方が若干小さくなるという結果になった．これは，燃料極における不可逆的なプロセスの影響が含まれることを示唆している．さらに，Fig.1 の Ni-ScSZ の結果で差がより顕著であるのは，Rh を用いた電極よりも酸化されやすく活性が低下しやすいからと示唆される．

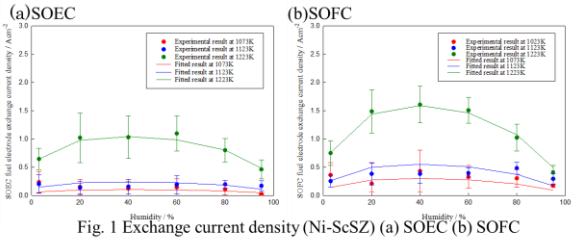


Fig. 1 Exchange current density (Ni-ScSZ) (a) SOEC (b) SOFC

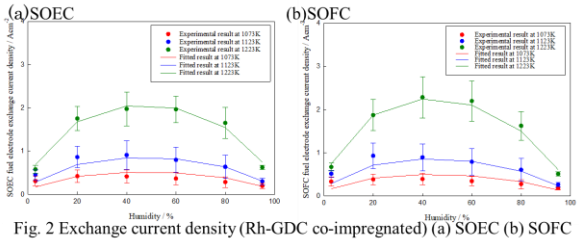


Fig. 2 Exchange current density (Rh-GDC co-impregnated) (a) SOEC (b) SOFC

本研究で得られた見かけの交換電流密度によって SOFC，SOEC での差異を考慮した上でのシミュレーションが可能になり，固体酸化物セルを用いたエネルギーシステムのシミュレーション手法の深化につながると期待できる．

(1) K.Takino et al., *Int. J. HydrogenEnergy*, **45** (11), 6912-6925 (2020).
(2) T. Hosoi et al., *J Electrochem Soc.*, **162** (1), F136-F152 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L09

バリウムジルコネート系プロトン導電体の高温機械特性

日當圭佑 [1]，○井口史匡 [1]

High Temperature Mechanical Properties of Barium Zirconate Based Proton Conductors
Keisuke Hinata,[1] Fumitada Iguchi [1] (Tohoku Univ.[1])

1．目的

400-600 ℃の中低温域で作動するプロトン導電性セラミックス燃料電池の実現に向けて，電解質材料や電極材料の基礎的研究や，各種セル性能の評価等の研究がなされてきた．信頼性の高い発電性能を示すセルの実現に向けては，電気化学性能のみならず，高い化学的，機械的安定性の確保が重要である．本燃料電池においては電解質材料であるプロトン導電体の水和による化学膨張が，セル破壊を引き起こすことが懸念されており [1]，プロトン導電体の機械的特性の評価がセルの機械的安定性の確保にとって極めて重要となる．本研究では，セルの機械的安定性の確保に向けた指針を探るべく，代表的プロトン導電体であるバリウムジルコネート系プロトン導電体の機械的特性を評価した．特にプロトン導電体特有の水和の発生が弾性特性に与える影響についての報告例はなくその評価の重要性は高いため，水和・脱水処理を施した試料を用いた弾性特性の水和量依存性の評価を行った．

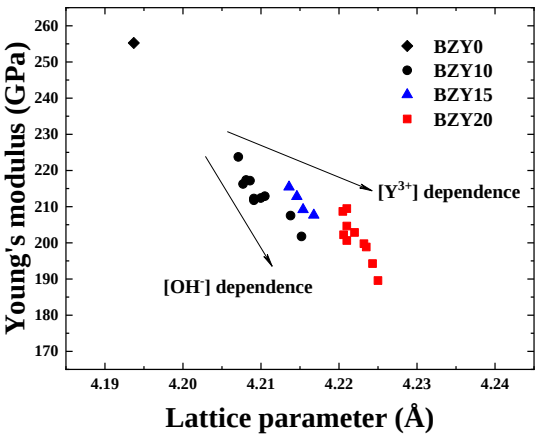


Fig.1. Young's modulus of BZY as a function of lattice parameter at room temperature

2．実験

イットリウム添加バリウムジルコネート（Yttrium doped Barium Zirconate : BZY）試料として，イットリウム濃度が 0, 10, 15, 20 mol である BZY0($BaZrO_3$), BZY10, BZY15, BZY20 のペレットを作製した．各試料の粉末を合成後，粉末を成形し 1800°C で 20 時間の焼結により緻密なペレットを得た [2]．ペレットの密度，格子定数，相対密度をアルキメデス法および XRD(X-ray Diffraction)解析により評価し，弾性特性の評価を行った．弾性特性の評価には，試料の超音波伝搬速度を測定することでヤング率やポアソン比等の弾性係数を導出する超音波法 [2] を採用した．各ペレットに乾燥アルゴン雰囲気中での脱水処理，水蒸気分圧が 0.032 atm であるアルゴン中での水和処理を施し，試料の水和量を変化させた．脱水・水和処理により水和量が変化したペレットの格子定数および弾性特性を評価することで，弾性特性の水和量依存性を評価した．

3．結果および考察

Figure 1 に BZY の各水和量における常温でのヤング率と格子定数の値を示す．BZY のイットリウム濃度が大きくなると格子定数は大きくなり，ヤング率は減少した．これはジルコニウムよりもイオン半径の大きいイットリウムが導入され格子の膨張がしたこと，またイットリウム添加による酸素空孔の形成によって酸化物イオンと周囲のカチオンとの間の結合が欠損したことが原因と考えられる．各 BZY において水和量が増加すると化学膨張により格子定数が増加し，それに伴いヤング率は減少した．イットリウム濃度の違いにより水和による格子膨張とヤング率減少の関係は異なり，イットリウム濃度が大きいほど水和の進行による大きなヤング率の減少を示した．イットリウム濃度，酸素空孔濃度が増加し格子が膨張する場合と，水和量が増加し格子が膨張する場合では，弾性特性の挙動は大きく異なる結果となった．このように，異種元素の添加，酸素空孔量の増加，水和の進行による酸素空孔濃度，プロトン濃度の変化により，異なる弾性特性の挙動となることが確認された．酸素空孔の存在と酸素空孔への水分子の導入である水和の発生によって欠陥構造が局所的に変化し，全体の弾性特性が変化することが示唆される．この詳細については，講演にて説明する．

謝辞　本研究の一部は JST-Concert の支援により遂行されました．

(1) K. D. Kreuer, *Annual Review of Materials Research* **33**, 333-359 (2003).
(2) K.Hinata, F. Iguchi, *ECS Transactions* **91** (1) 1065-1073 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L10

プロトン伝導性固体酸化物形燃料電池の高効率化に向けた積層型電解質の設計

○松尾拓紀[1]，中根健太[2]，松崎良雄[3,4]，大友順一郎[1]
（東京工業大学[1]，東京大学[2]，東京ガス[3]，九州大学[4]）

Design of high-efficiency protonic ceramic fuel cells with bilayer electrolyte

Hiroki Matsuo[1], Kenta Nakane[2], Yoshio Matsuzaki[3,4] and Otomo Junichiro[1]
(Tokyo Institute of Technology[1], The Univ. of Tokyo[2], Tokyo Gas Co. Ltd.[3], Kyushu Univ.[4])

1．目的

プロトン伝導性固体酸化物形燃料電池（PCFC）においては，電解質中の電子・ホール伝導に由来するリーク電流が起電力や効率の低下をもたらす．電子・ホール伝導が顕著な電解質を用いたセルでは，開回路状態においてもイオン電流とリーク電流が伝導し，同時に電極における電荷移動反応も進行する．このためセル設計においては，リーク電流がオーミック過電圧と電極活性化過電圧に及ぼす影響を考慮することが重要である．我々はこれまでペロブスカイト型プロトン伝導性電解質のホール伝導の影響に着目し，カソード側に低ホール伝導度の $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+3x/2}$ (La/W = 6.7, LWO)を積層することが，リーク電流低減に有効であることを電解質の輸送特性から計算的に示してきた[1]．本研究ではさらに電極の影響を組み込み，活性化過電圧を考慮した際に，リーク電流がセル性能に及ぼす影響を評価した．対象材料として $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZY)と LWO に注目し，電極の交換電流密度や電解質積層化の効果を計算と実験により検証した．

2．計算・実験手法

交換電流密度 i_0 を有する電極をアノード，カソード両極に採用した BZY 単層セルおよび BZY|LWO 積層セルを想定し，リーク電流と活性化過電圧を考慮したセル性能の計算を行った．全膜厚は 10 μm とし，積層セルにおいてはアノード側 BZY 膜厚 9.5μm，カソード側 LWO 膜厚 0.5μm とした．作動条件は温度 600 °C，カソード雰囲気 3%加湿 20%O_2+Ar，アノード雰囲気 3%加湿 97%H_2 を想定した．両電解質内部および両電極電解質界面におけるイオンフラックスが保存されるように，Butler-Volmer 式および Choudhury らの手法[2]に基づいて，開放電圧 V_{oc}，リーク電流密度 I_{leak}，外部取出し電流密度 I_{ext}，エネルギー効率εを計算した．カソード，アノード共に $i_0 = 1\times10^6$ A/m^2, 1×10^3 A/m^2, 1×10^2 A/m^2（電極幾何面積で規格化）を仮定し，i_0 およびリーク電流がセル性能に及ぼす影響について評価した．さらにパルスレーザー堆積（PLD）法により Ni-BZY アノード支持基板上に BZY 単層セル（膜厚 $t = 3.5$μm）および BZY($t = 3$μm)|LWO($t = 1$ μm)積層セルを作製し，上記条件下における起電力向上効果を実験的に検証した．

3. 結果および考察

図 1 に BZY 単層セルおよび BZY|LWO 積層セルの各 i_0 における V_{oc} を示す．いずれの i_0 でも積層セルは BZY 単層セルに比べて，高い V_{oc} を示した．理想的な電極（$i_0 = 1\times10^6$ A/m^2）を想定した計算では，単層セルと積層セルの V_{oc} の差は約 50 mV であったが，i_0 の低下に伴って差が大きくなる傾向が見られた．この結果は BZY 単層セルにおいては開回路状態でも，リーク電流が生じることで活性化過電圧が生じ，V_{oc} が大きく減少するためと考えられる．一方，LWO ホールブロッキング層を導入した積層セルでは $i_0 = 1\times10^2$ A/m^2 を想定した計算でも V_{oc} = 1.06 V を維持した．以上から，マイナーキャリアの伝導度が高い電解質では，例え開回路状態においても電極性能が顕著に起電力に影響を及ぼすことが示唆された. PLD 法により作製した試料において積層セルは V_{oc} = 1.01 V を示し，BZY 単層セル（$V_{oc} = 0.93$ V）を上回る値を示した．以上から，積層化によるリーク電流の抑制がセル性能の向上に有効であることを明らかにした．

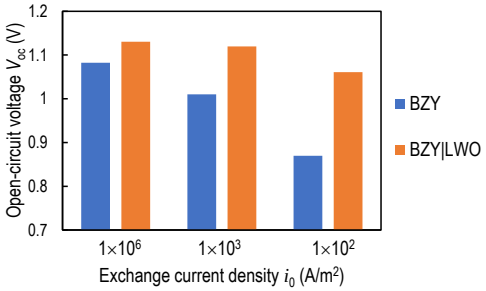


Fig. 1. Calculated open-circuit voltages of the BZY monolayer and BZY|LWO bilayer electrolyte cells with various exchange current densities.

謝辞 LWO を用いたセル開発は JSPS 科研費（JP17H00801）および JST COI（JPMJCE1318）の支援により行われました。セルデザインの応用展開は NEDO の委託業務（JPNP20003）の結果得られたものです。

参考文献 (1) Y. Matsuzaki et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167,** 084515 (2020). (2) N S. Choudhury et al., *J. Electrochem. Soc.*, **118** 1398–1403 (1971).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション4（受賞講演）

座長:堀田 照久(産業技術総合研究所)

2021年3月22日(月) 11:45 ～ 12:15 S9-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[1L11(受賞講演)] SOFC集電材向け電着コーティング技術の開発

○中尾 孝之[1]、井上 修一[2]、齋藤 禎[2]、塚本 然造[3]、西村 茂文[3]、藤本 哲朗[4] （1. 大阪ガス(株)、2. 大阪ガスマーケティング、3. シミズ、4. 京セラ）

11:45 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1L11

SOFC 集電材向け電着コーティング技術の開発

○中尾孝之[1]，井上修一[1]，齋藤禎[2]，塚本然造[3]，西村茂文[3]，藤本哲朗[4]
（大阪ガス[1]，大阪ガスマーケティング[2]，シミズ[3]，京セラ[4]）

Development of Electrodeposition for SOFC Interconnector
Takayuki Nakao,[1] Shuichi Inoue,[2] Tadashi Saito, [2] Zenzo Tsukamoto, [3] Shigefumi Nishimura[3] and Tetsuro Fujimoto[4]
(Osaka Gas,[1] Osaka Gas Marketing,[2] Shimizu, [3] Kyocera[4]

１．はじめに

家庭用固体酸化物形燃料電池(SOFC)であるエネファーム type S(Figure 1)は持続発展可能な低炭素社会を構築する上で、非常に優れたシステムである。大阪ガス、京セラ、アイシン精機は 2012 年に初代エネファーム type S を発売[1]後もより一層の普及拡大を実現するために、マーケットの拡大とコスト低減が重要と考え、発電効率の向上・コストダウン・コンパクト化に取り組んできた。しかし、コストダウン・コンパクト化と発電効率向上や耐久性の確保はトレードオフの関係にあり、開発過程でその両立に関する課題が顕在化した。コストダウンのために、セル枚数を大幅に低減することが、求められ、セル 1 枚あたりの電流が増加し、セルを接続するステンレス（集電材）は高温での高い耐久性が要求された。そのため、低抵抗・低コスト・高耐久性を有するセラミックスコーティング技術が強く望まれてきた。

Figure 1.
ENE-FARM type S (2020).

２．電着塗装コーティングの SOFC 集電材への適用検討

我々は、量産性に優れ、エッジ部等にも均一にムラなく塗装可能な技術である電着塗装法に注目し、SOFC 集電材向けコーティングへの検討を開始した。電着塗装法は元来樹脂膜を形成するための技術であり、無機成分としては微量の顔料を含む程度であった。そのため、SOFC 集電材コーティングに適用するためには、膜中の無機成分を増加させつつ、焼成後は均一なセラミックス膜を形成させることが課題となった。電着塗料樹脂であるアクリル樹脂とセラミックス粒子は共析しづらかったが、アクリル樹脂とセラミックス微粒子との親和性と流動性とのバランスを最適化することで解決でき、脱バインダー・焼結を経て、エッジ部を含めて均一な膜厚でセラミックス膜が形成できた。コーティング材料の開発、焼結工程の最適化を実施し、セラミックス成分とステンレス成分が反応した緻密な膜の形成に成功したことで、大幅な耐久性向上に寄与した。

集電材の要素評価、セルスタック、システム評価の 3 段階の性能・耐久評価を併行して実施、それらの結果を総合的に判断することで、短時間での 10 年耐久性の確認を行った。短時間で 10 年耐久を確認するためには、高温加速評価により、複数の温度条件にて耐久性を確認した。電着塗装法、従来技術であるディップコート法によりセラミックスコートした集電材の耐久性評価を比較するが、電着塗装を施した集電材は低抵抗かつ高耐久性を有することが分かった。

３．本技術による普及効果

2016 年 4 月に、大阪ガスは電着コーティング技術を搭載した世界最高の発電効率と世界最小サイズを実現したエネファーム type S を発売した[3]。国内で販売しているエネファーム type S(2016 年以降)には本技術が全数に使用されており、搭載が始まった 2016 年以降の販売台数の増加に大きな貢献をした。2020 年 4 月にフルモデルチェンジしたエネファーム type S では更なる発電効率の向上(52%→55%)、セル枚数の更なる削減によるコンパクト化、長寿命化(10 年→12 年)を実現した[4]。電着塗装コーティングは、SOFC だけでなく高温水電解により水素を製造する SOEC にも本技術が展開でき、今後ますます広く使われる技術と期待される。

(1) M. Suzuki *et al., ECS Trans.,* **57(1)** 309-314 (2013)
(2) S. Inoue *et al., ECS Trans.,* **68(1)** 1589-1596 (2015).
(3) T. Nakao *et al., ECS Trans.,* **91(1)** 43-49 (2019).
(4) 大阪ガス　プレスリリース https://www.osakagas.co.jp/company/press/pr2020/1285045_43661.html

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション5（受賞講演）

座長:川田 達也(東北大学)

2021年3月22日(月) 13:15 〜 13:45 S9-2会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：燃料電池研究会

[1L12(受賞講演)] プロトン酸化物薄膜燃料電池の発電特性

○青木 芳尚[1]（1. 北海道大学）

13:15 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

1L12

プロトン酸化物薄膜燃料電池の発電特性

○青木芳尚[1]（北大院工[1]）

Power egenration characteristics of protonic oxide thin film fuel cell

Yoshitaka Aoki[1] (Hokkaido Univ.[1])

1．目的

プロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物 $BaZr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{3-d}$（BZCY）は 400–600°C の中温域において従来の O^{2-}伝導体よりも高いイオン伝導率を示すため，近年これを電解質としたプロトンセラミックス燃料電池（PCFC）が中温作動を担う次世代の固体セルとして期待されている。しかしながら，実際 PCFC の出力は期待に遠く及ばず 500°C におけるベンチマークは 0.55 W cm^{-2} となっている[1]。一般に，PCFC は電解質と Ni 金属からなる多孔質サーメットをアノード支持体とした構造をもつ。これに対し，近年多孔質アノードに代わり水素透過緻密 Pd 膜をアノード支持体に用いた水素膜型燃料電池（HMFC）は，400°C で 0.9 W cm^{-2} の高い出力を示した[2]。

燃料電池雰囲気では酸素のケミカルポンテンシャルの差によって BZCY 中のマイナキャリアである O^{2-}の伝導が必然的に生じる。しかし，HMFC では緻密金属アノードがブロッキング電極として働くため O^{2-}の副伝導はせき止められる。本研究では，実験・数理双方の観点から O^{2-}伝導のブロッキングがセルの発電機構に及ぼす影響を明らかにし，HMFC が高出力を生み出す原理を解明する。

2．実験

BZCY 電解質中には，3 つの欠陥：酸素欠損$V_O^{\bullet\bullet}$，プロトン$OH_O^{\bullet}$および酸素ホール$O_O^{\bullet}$があると想定し，Nernst–Planck–Poisson モデルに基づき定常状態における 1 次元の断面膜厚方向に沿ったそれらの濃度プロファイルを数値計算した。電解質材料は計算に必要なパラメーターがすべてそろっている $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_3$ (BZY) を用いた[3]。各欠陥濃度の境界条件は，電解質と気相との欠陥反応が平衡状態にあると想定し，欠陥生成反応の平衡定数，電荷中性および酸素サイトの制約条件を連立して求めた。しかし，HMFC のアノード側は緻密な水素膜に覆われているため，水素ガス以外との平衡条件は成り立たず平衡条件からアノード側の境界条件が決定できない。HMFC の場合，Pd|BZCY 界面における酸化物イオンブロッキングにより，電解質中の酸素欠損の流速が 0 となる。この式を用いて HMFC のアノード側の境界条件を定めた。以上のシミュレーションは様々な DC 条件で行われた。ただし，電極における過電圧は無視した。$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_3$（BZCY172）を電解質とする PCFC と HMFC を作製しセルの評価を行った。PCFC は $Zn(NO_3)_2$ 添加固相反応焼結法[4]により作製した。60wt%の NiO と 40wt%の BZCY172 前駆体粉末を混合してペレットを作製し，その表面に ZCY172 をスピンコートして 1400°C で 8 h 反応焼結した。HMFC は，Pd 箔をアノード基板として，その上に RF-スパッタリング法によって BZCY172 薄膜を蒸着した。最後に，両セルの電解質膜上に多孔質カソード電極として $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ をスクリーンプリントすることでセルを作製した。

3．結果および考察

シミュレーションより以下のことがわかった。HMFC では酸化物イオンのブロッキングによってアノード/電解質界面に O^{2-}イオンが濃縮し，燃料極での$[V_O^{\bullet\bullet}]$濃度が空気極よりも低くなる，特異的な$[V_O^{\bullet\bullet}]$プロファイルを示す。したがってこの過剰負電荷を打ち消すために，アノード界面近傍にてプロトンを平衡濃度以上に取り入れる。HMFC では電解質膜のどの点においても PCFC よりもプロトン濃度が高くなる（Fig. 1）。以上の結果は，HMFC では酸素のケミカルポテンシャルが O^{2-}伝導の駆動ではなくプロトンのポンピングに用いられたことを示唆し，このことを実験データとともに実証した。実際に作製した HMFC は 500°C で 0.95 W cm^{-2} の高い出力を示した。

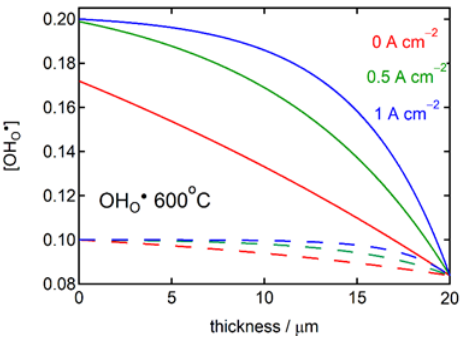


Fig. 1: [$OH_O^{\bullet}$] profiles. Solid lines represent those of HMFC and dashed ones those of PCFCs

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション1（一般講演）

座長:岩間 悦郎(東京農工大学)

2021年3月22日(月) 10:45 〜 11:30 S10会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：キャパシタ技術委員会

[1M01(一般講演)] ミクロ孔性ガラス状炭素電極の開発と電気二重層キャパシタへの応用

〇白石 壮志[1]、小泉 真也[1]、畠山 義清[1] （1. 群馬大学）

10:45 〜 11:00

[1M02(一般講演)] キノン誘導体の可逆反応を実現できる炭素材料の探索

〇滝本 大裕[1,2]、鈴木 啓介[1]、秀島 翔[1]、杉本 渉[1] （1. 信州大学、2. 琉球大学）

11:00 〜 11:15

[1M03(一般講演)] 電気化学キャパシタへの応用を目指した複合カーボンナノファイバーシートの作製と評価

芦葉 舞[1]、芦沢 実[1]、〇松本 英俊[1] （1. 東京工業大学）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1M01

ミクロ孔性ガラス状炭素電極の開発と電気二重層キャパシタへの応用

○白石壮志，小泉真也，畠山義清（群馬大）

Application of Microporous Glass-like Carbon Electrode to Electric Double Layer Capacitor (EDLC)
Soshi Shiraishi, Shinya Koizumi, Yoshikiyo Hatakeyama (Gunma Univ.)

１．目的

電気二重層キャパシタ（EDLC: Electric Double Layer Capacitor）は車載用途等のエネルギー貯蔵を目的とした場合、体積当たりの容量（体積比容量）が重要である[1)]。従来の EDLC 用の活性炭電極にはマクロ孔（> 50 nm）・メソ孔（2–50 nm）が存在しており、かさ密度を低下させる原因となっていた。しかし、ガラス状炭素板（GC: Glass-like Carbon）にはマクロ孔・メソ孔が存在しないため、ミクロ孔（< 2 nm）のみを発達させれば高い体積比容量を有する電極材となる可能性がある[2)]。本発表では、CO_2 賦活を用いて調製したミクロ孔性活性化ガラス状炭素電極（AGC: Activated Glass-like Carbon）の EDLC 用電極材としての基礎特性を報告する。

２．実験

ディスク状のガラス状炭素（炭素化温度 850 °C, 東海カーボン製）電極（GC）を CO_2 賦活することで AGC 電極を調製した。さらに賦活前に過酸化水素処理（70 °C・2 days）により表面のラフネスを高めた AGC 電極（OxAGC）も調製した[3)]。また、従来電極として活性炭コンポジット電極を作製した（EDLC 用の活性炭粉末(YP50F)：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン=重量比 8:1:1, エッチド Al 箔集電体に塗工）。各電極を二極式密閉セルに組み込み、EDLC 用電解液（1 M の 5-アゾニアスピロ[4,4]ノナンテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液：$SBPBF_4$/PC）を注入して試験セルを作製した。なお、AGC および OxAGC 電極の場合には、集電性を高めるためにエッチド Al 箔集電体との間にカーボンペーパーを挟み込んだ。試験セルを定電流法（80 mA g^{-1}, 0–2.5 V, 40 °C）により充放電試験を行うことで容量評価を行った。高電圧充電に対する耐久性はフロート充電法（3.2 V, 100 h, 70 °C）により評価した。

３．結果および考察

表 1 に各電極の比表面積、容量ならびに耐久性に関する評価結果をまとめた。AGC 電極を EDLC 用電極として用いた場合、従来の YP50F 電極と比較して高い体積比容量を示した。これは AGC 電極にはマクロ孔ならびにメソ孔が無く電極かさ密度が高いためである。しかし、内部抵抗（接触抵抗）が耐久試験後に大きく増加した。この原因として、AGC とカーボンペーパーとの電気的な接触が不良になりやすいことが考えられた。そこで AGC 電極の表面のラフネスを高めるために賦活前に過酸化水素処理を行った（OxAGC）。

表面ラフネスを高めた OxAGC 電極を用いると高い体積比容量を維持しつつ、AGC 電極と比較して内部抵抗の増加が低減され容量維持率が改善された。これは、表面ラフネスが高まった結果、耐久試験後もカーボンペーパーとの電気的接触が維持されるようになったためと考えられる。

表 1 比表面積および耐久試験（3.2 V、70 °C、100 h）に関連した容量特性

	比表面積 [$m^2\ g^{-1}$]	初期容量 [F cm^{-3}]	容量維持率 [%]	初期抵抗 [Ω]	抵抗増加量 [Ω]	かさ密度 [g cm^{-3}]
YP50F	1620	10	85	6	9	0.49
AGC1600	1680	24	76	5	103	0.76
AGC1800	1830	25	78	4	116	0.75
OxAGC	1810	25	81	5	85	0.78

参考文献

(1) 白石, 畠山, *表面と真空*, **62**, No.12, 703‑708 (2019).
(2) Y. Wen, et al., *J. Power Sources*, **148**, 121‑128 (2005).
(3) K. Nakamura, et al., *Corros. Sci.*, **53,** 4010‑4013 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M02

キノン誘導体の可逆反応を実現できる炭素材料の探索

○滝本大裕[1,2]，鈴木啓介[1]，秀島　翔[1]，杉本　渉[1]（信州大[1]，琉球大[2]）

Anomalous reversibility of redox reaction for quinone-derived molecules and carbon materials

Daisuke Takimoto,[1,2] Keisuke Suzuki,[1] Sho Hideshima,[1] and Wataru Sugimoto[1] (Shinshu Univ.,[1] Univ. of the Ryukyus[2])

１．目的

キノン誘導体は電荷移動が遅い問題があり，異種材料との複合化による克服が目指されている．キノン誘導体を炭素材料表面に化学修飾することで，酸化還元反応がより可逆的に進行する[1]．これにより，遅い速度ではピーク電位差がおおよそ 0 になるが，走査速度の増加に伴う電位差の増加に加え，ピーク電流が走査速度に比例するため，準可逆系に帰属できる．本研究では，活性炭とキノン誘導体を分散させた流動電極を用いることで，吸着系に類似した電気化学特性を見出したため，この要因を明らかにすることを目的とした．

２．実験

キノン誘導体に 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，Sigma-Aldrich）を使用した．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. 1a, TYPE 1）．種々の炭素材料を基準試料に分散させた電解液を作製し，BQDS の電気化学特性に対する炭素材料の影響を検討した（Fig. 1a, TYPE 2）．本研究では，活性炭（AC）とカーボンブラック（CB），メソポーラスカーボン（MPC）で検討した．グラッシーカーボン電極を作用極，Pt メッシュと可逆水素電極（RHE）をそれぞれ対極と参照極として使用した．

３．結果および考察

まず，種々活性炭の物性をガス吸着法で調査した．N_2 吸着等温線の結果から，AC＞MPC＞CB の順で比表面積が減少した．DFT 法で細孔分布を求めた結果，AC は 1 nm 付近に極大を示す分布となり，ミクロ孔を多く含む炭素材料であった．MPC はメソ細孔が主体であり，CB はミクロ孔がほとんどなくマクロ孔が主体であった．

BQDS の可逆性について検討した結果，1 mM BQDS + H_2SO_4 | GC のアノードとカソードのピーク電位差（ΔE_p）は 330 mV@5 mV s^{-1} であった（Fig. 1b）．CB と MPC を分散させた試料は，1 mM BQDS + H_2SO_4 | GC よりも良い可逆特性を示し，ΔE_p は 10-30 mV@5 mV s^{-1} であった（Fig. 1c and d）．これらサンプルのアノードピーク電流（i_{pa}）は，走査速度の 0.5 乗に比例したことから，酸化還元反応が物質拡散律速で進行していることがわかった．一方，活性炭を分散させた試料のΔE_p は 0 mV@5 mV s^{-1} であった（Fig. 1e）．また，i_{pa} は走査速度に比例したことから，酸化還元反応が物質拡散の影響を受けない吸着系であることがわかった．これらの結果は，BQDS の酸化還元反応が炭素材料に影響を受けていることを示唆する．種々の検討から，この要因は BQDS の電気化学的修飾（共有結合）やπ–πスタッキング（非共有結合）による影響ではなく，炭素材料のミクロ孔による影響が大きいと考えた．

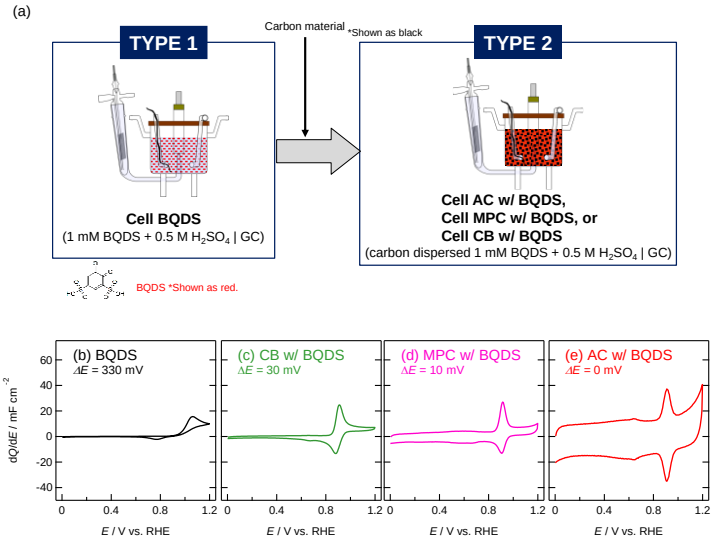


Figure 1. (a) Schematic illustration of electrochemical cell, (b) cyclic voltammograms of carbon dispersed flowable electrode at a scan rate of 5 mV s^{-1}.

参考文献

1. M. S. Wrighton, *Science*, **231**, 32–37 (1986).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M03

電気化学キャパシタへの応用を目指した複合カーボンナノファイバーシートの作製と評価

芦葉舞[1]，芦沢実[1]，○松本英俊[1]（東工大[1]）

Preparation and Characterization of Composite Carbon Nanofiber Frameworks for Efficient Capacitor Electrodes
Mai Ashiba,[1] Minoru Ashizawa,[1] and Hidetoshi Matsumoto[1] (Tokyo Tech.[1])

１．目的

蓄電デバイスは携帯電子機器から大規模電力貯蔵用途まで幅広く利用されており、近年の電気自動車の普及に伴ってその重要性は増大している。電気化学キャパシタは、既存のリチウムイオン二次電池と比較して、出力密度、高速充放電性、長寿命といった点で優れているが、エネルギー密度の向上が課題である。

キャパシタ電極の高容量化を目指して、本研究では、電界紡糸法により作製される不織布状カーボンナノファイバー（CNF）シートに注目した。このシートはCNFによって構成される開口率の大きなネットワーク構造を持ち、相互に連結したCNF骨格と連続した空孔構造により優れた電子伝導性と電解液の拡散性を示す[1]。ここでは、電界紡糸法によってポリアクリロニトリル（PAN）からCNFシートを作製し、CNF間に形成される空隙にカーボンナノチューブ（CNT）またはグラフェンナノリボン（GNR）を充填することによって複合CNFシートを作製し、その構造と物性について調査した。

２．実験

電界紡糸法によりPANから作製した不織布状のナノファイバー（NF）シートに、安定化処理と炭化処理を行いCNFシートを作製した。得られたシートを基材として、液相減圧ろ過法を用いてナノカーボン分散液をろ過することで、CNF/ナノカーボン複合シートを作製し、その構造と電気化学特性を評価した。複合CNFシートを電極に用いたキャパシタでは、1M 硫酸を電解液として使用した。

３．結果および考察

Fig.1 に作製した複合CNFシートの表面SEM像を示す。また物理化学的な性質を **Table1** にまとめる。CNF/CNT複合シートではCNTがCNF間に緻密なネットワーク構造を形成しており(**Fig. 1a**)、基材であるCNFシートと比較して空孔率と細孔容積が減少した。シート内の体積利用効率を高めたことでC_vが向上した。次にエッジ構造を多く持つGNRを複合化することで静電容量の向上を期待したが、CNF/GNR膜の静電容量は基材であるCNFシートと比べて大幅に低下した。これはCNFシート内でGNRが凝集したことで（**Fig. 1b**）エッジ効果が発現しなかったためと考えられる。GNRの凝集を抑制するため、CNFシートに比べてGNR分散液の浸透性に優れた炭化処理前の安定化PAN-NFシートを用いて減圧ろ過を行い、複合化後に炭化処理を行った。この複合CNFシート（pCNF/GNR）では、GNRの凝集は抑制され（**Fig. 1c**）、C_v, C_gの両方が向上した。特にC_gは161.5 F g^{-1}となり作製したシート中で最大の容量を示した。最後に、pCNF/GNR複合シートを用いて二極対称キャパシタを作製し、10,000サイクル後において99.5%の容量保持率が得られることを確認した。

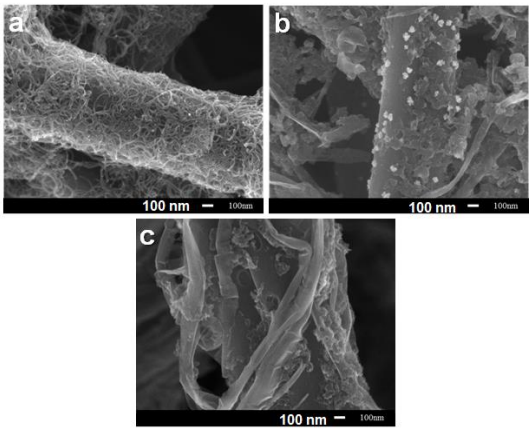


Fig.1. SEM images of CNF/CNT, CNF/GNR, and pCNF/GNR composite sheets.

Table 1. Physicochemical properties of the prepared CNF and CNF/nanocarbon composite sheets

Membrane	Density [g cm^{-3}]	Porosity [%]	Total pore volume [a] [cm^3 g^{-1}]	C_v [b] [F cm^{-3}]	C_g [b] [F g^{-1}]
CNF	0.22	90	11.74	30.4	133.8
CNF/CNT	0.29	84	6.38	34.8	118.9
CNF/GNR	0.30	84	6.17	24.9	84.0
pCNF/GNR	0.26	86	9.33	32.5	161.5

[a] Determined by mercury porosimetry. [b] Measured at 0.5 A/g

(1) Y, Saito, M. Ashizawa, H. Matsumoto et al., *RSC Adv.* **7**, 12351 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション2（特別講演）

座長:白石 壮志(群馬大学)

2021年3月22日(月) 11:30 〜 12:15 S10会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：キャパシタ技術委員会

[1M04(特別講演)] 柔粘性イオン結晶を用いた蓄電デバイスの開発

○藤田 正博[1]（1. 上智大学）

11:30 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1M04

柔粘性イオン結晶を用いた蓄電デバイスの開発

○藤田正博（上智大）

Development of Rechargeable Devices Using Ionic Plastic Crystals

Masahiro Yoshizawa-Fujita (Sophia Univ.)

１．目的

柔粘性結晶は，分子長軸方向に規則的に整列した三次元結晶格子から構成されるが，分子レベルでは配向的，回転的な無秩序さが存在する物質として定義される．その無秩序さの結果として有意な運動が可能となり，高い可塑性と構成成分の拡散性を示すことが柔粘性結晶の特徴として挙げられる．柔粘性イオン結晶にLi 塩を添加すると，Li イオン伝導体となることが報告され，新規固体電解質として最近注目を集めている．柔粘性イオン結晶を電解質とする蓄電デバイスも報告されており，固体電解質としてのポテンシャルも実証されている [1,2]．本講演では，柔粘性イオン結晶の基礎物性と柔粘性イオン結晶を用いた蓄電デバイスの開発について述べる．

２．実験

ハロゲン化ピロリジニウムのアニオン交換反応を水中にて行うことで, 目的の柔粘性イオン結晶を得た. 構造確認は, ^{1}H NMR, FAB-MS, 元素分析により行った. 固体電解質として用いた柔粘性イオン結晶の構造を図 1 に示す. 得られた柔粘性イオン結晶の基礎物性評価およびLi イオン電池や電気二重層キャパシタの評価を行った.

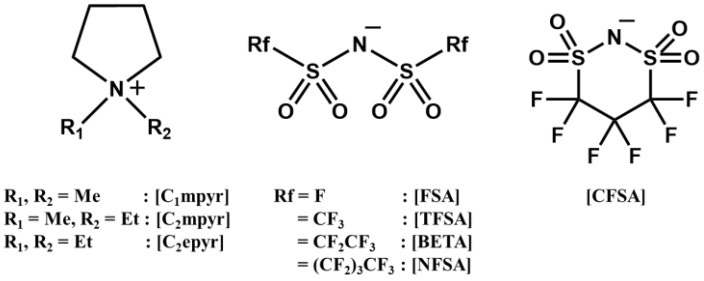


Fig.1 Chemical structure of ionic plastic crystals.

３．結果および考察

ピロリジニウムカチオンは種々のアニオンと柔粘性イオン結晶を形成する．最近，[C$_2$mpyr][FSA]が–22～205 ºC の温度範囲で柔粘性結晶相を示すこと，他の柔粘性イオン結晶よりも高イオン伝導性を示すことを見出した [3]．[C$_2$mpyr][FSA]は室温において非常に柔らかく，フレキシブルで自立性のあるフィルムに容易に加工することもできる（図 2）．[C$_2$mpyr][FSA]に所定量の Li 塩を添加すると，室温におけるイオン伝導度は約 3 桁増加し，10^{-4} S cm^{-1} を超える値を示した．イオン伝導性をさらに向上させるために，構造と物性の相関について検討を行った．カチオンの対称性を高めた[C$_2$epyr][FSA]のイオン伝導度は，[C$_2$mpyr][FSA]よりも高い値を示すこと [4], 柔粘性イオン結晶を構成するカチオンとアニオンのイオン半径比とイオン伝導度に相関のあることを明らかにした [5,6]．[C$_2$mpyr][FSA]を電解質として用いて Li/LiFePO$_4$ セルを作製した．充放電試験を行った結果，室温において 1200 サイクル以上安定に動作することを実証した（充放電レート 2C）．正極に $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を用いたセルを作製し，より高電圧で動作することも実証した．

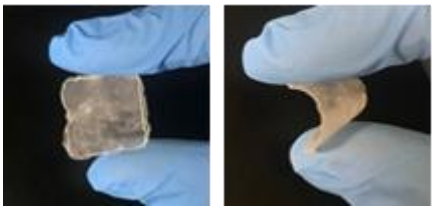


Fig.2 Photograph of [C$_2$mpyr][FSA].

(1) Y. Zhou, X. Wang, H. Zhu, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Miyachi, M. Armand, M. Forsyth, G. W. Greene, J. M. Pringle, and P. C. Howlett, *ChemSusChem*, **10**, 3135 (2017).
(2) X. Wang, H. Zhu, G. W. Greene, Y. Zhou, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Miyachi, M. Armand, M. Forsyth, J. M. Pringle, and P. C. Howlett, *Adv. Mater. Technol.*, 1700046 (2017).
(3) M. Yoshizawa-Fujita, E. Kishi, M. Suematsu, T. Takekawa, and M. Rikukawa, *Chem. Lett.*, **43**, 1909 (2014).
(4) H. Yamada, Y. Miyachi, Y. Takeoka, M. Rikukawa, and M. Yoshizawa-Fujita, *Electrochim. Acta*, **303**, 293 (2019).
(5) S. Yamaguchi, H. Yamada, Y. Takeoka, M. Rikukawa, and M. Yoshizawa-Fujita, *New J. Chem.*, **43**, 4008 (2019).
(6) M. Yoshizawa-Fujita, H. Yamada, S. Yamaguchi, H. Zhu, M. Forsyth, Y. Takeoka, M. Rikukawa, *Batteries & Supercaps*, **3**, 884 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション3（学生講演）

座長:知久 昌信(大阪府立大学)

2021年3月22日(月) 13:15 ～ 14:30 S10会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：キャパシタ技術委員会

[1M05(学生講演)] DMC系電解液とシームレス活性炭電極を組み合わせた電気二重層キャパシタの高電圧充電に伴う発生ガス分析

○浜田 圭[1]、畠山 義清[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2]（1. 群馬大院・理工、2. アイオン（株））

13:15 ～ 13:30

[1M06(学生講演)] スプレードライ法によるカプセル型カーボンナノ複合体構造を有するバナジン酸リチウム負極の合成

○松村 圭祐[1]、髙木 健太[1]、瀧澤 樹[1]、松浦 太郎[1]、橋詰 直輝[1]、岩間 悦郎[1,2]、直井 和子[3]、折笠 有基[4]、直井 勝彦[1,2]（1. 東京農工大学、2. 東京農工大学次世代キャパシタ研究センター、3.（有）ケー・アンド・ダブル、4. 立命館大学）

13:30 ～ 13:45

[1M07(学生講演)] バナジウム、マンガン混合溶液を用いた電気二重層キャパシタの高エネルギー密度化に関する研究

○瀧澤 玲雄[1]、吉原 佐知雄[1]（1. 宇都宮大学）

13:45 ～ 14:00

[1M08(学生講演)] 異種金属コート LVPによる LTO//LVPフルセルのサイクル特性向上とメカニズム解明

○原田 雄太[1]、沖田 尚久[1]、福山 正博[1]、岩間 悦郎[1]、直井 和子[2]、直井 勝彦[1,3]（1. 東京農工大学、2.（有）ケー・アンド・ダブル、3. 東京農工大次世代キャパシタセンター）

14:00 ～ 14:15

[1M09(学生講演)] 水和度の異なる酸化ルテニウムを用いた Capacitive Deionizationの塩吸着量

○冨樫 亮[1]、秀島 翔[1]、杉本 渉[1]、滝本 大裕[1,2]（1. 信州大学、2. 琉球大学）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1M05

DMC 系電解液とシームレス活性炭電極を組み合わせた電気二重層キャパシタの高電圧充電に伴う発生ガス分析

○浜田 圭[1]，畠山 義清[1]，白石 壮志[1]，塚田 豪彦[2]（群馬大院・理工[1]，アイオン(株)[2]）

Analysis of Gas Generated during High Voltage Charging for Electric Double Layer Capacitor with DMC Electrolyte and Seamless Activated Carbon Electrode

Kei Hamada,[1] Yoshikiyo Hatakeyama,[1] Soshi Shiraishi,[1]Hidehiko Tsukada[2] (Gunma Univ.,[1] AION Co.Ltd, Japan[2])

１．目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)に用いられる電解質塩として、有機溶媒への溶解度が高い電解質塩 5-アゾニアスピロ[4,4]ノナンテトラフルオロボレート($SBPBF_4$)が開発され、溶媒の選択性が向上した。これにより、EDLC で一般的に用いられている溶媒プロピレンカーボネート(PC)よりも高電圧耐性が高いと言われる溶媒ジメチルカーボネート(DMC)[1]が使用可能となった。また、当研究室で開発されたシームレス活性炭電極はバインダーレスの一枚板構造であるため、優れた高電圧充電耐性を有する[2,3]。しかし、電気分解を抑制する効果は無いため分解生成物が更なる高電圧充電耐性の向上を妨げている。そこで、本研究では EDLC の更なる高電圧化を目指して、シームレス活性炭電極と DMC 系電解液を組み合わせた EDLC に注目し、高電圧充電に伴う分解ガスについて調べた。

Table 1 Pore structure

	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	0.92

S_{BET} : BET specific surface area, V_{meso} : Mesopore volume, V_{micro} : Micropore Volume, w_{micro} : Micropore width

２．実験

炭素前駆体としてマクロ孔性フェノール樹脂(アイオン製)を炭素化(N_2 雰囲気下, 800 °C, 1 h)、CO_2 賦活(900 °C, 3 h 50 min)することでシームレス活性炭電極を調製した。圧力計測センサーを内蔵した二極式密閉セルに電極を組み込み、定電流法(80 mA, 0-2.5 V, 40 °C)にて容量測定を行った。また、耐久試験はフロート充電法(3.5 V, 70 °C, 100 h)により行った。電解液には 2.0 M $SBPBF_4$/DMC および、比較として 2.0 M $SBPBF_4$/PC を用いた。また、耐久試験後にセル内からガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いてガス分析を行った。

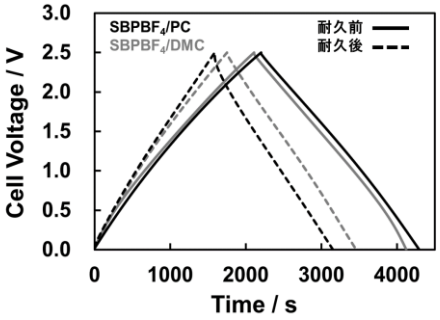


Fig.1 Charge/Discharge curve

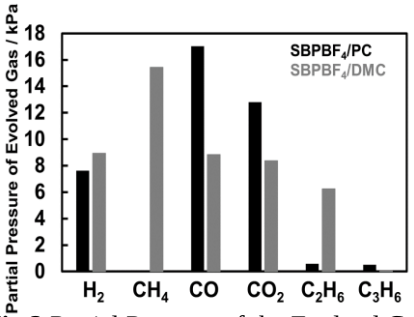


Fig.2 Partial Pressure of the Evolved Gas (Gas Chromatography results)

３．結果および考察

Table 1 に MLAC の細孔構造パラメータを示した。MLAC は典型的なミクロ孔性の活性炭の細孔構造を有する。各電解液の充放電曲線ならびに耐久試験に伴って発生した発生ガスの分圧を **Fig. 1**、**Fig. 2** にそれぞれまとめた。溶媒に DMC を用いることで PC に比べて高電圧充電後の容量維持率が改善された（DMC : 85%、PC : 75%）。一方で、高電圧充電中の分解ガス発生量は PC を溶媒として用いた場合よりも増加した。耐久試験中の漏れ電流に使われた電気量は両者であまり差がない(DMC : 29 mAh、PC : 34 mAh)ことから、DMC を溶媒として用いた場合、細孔閉塞の原因となる分解析出物が少ないことが示唆された。

(1)千葉一美, 大容量キャパシタ技術と材料Ⅲ, シーエムシー出版,214-219(2006).
(2)白石壮志, セラミックス, **50**, 633-636(2015).
(3)T. Tagaya, et al., *J. Electrochem. Soc*., **167**, No.6, 060523(2020).
謝辞　各電解液をご提供いただいた日本カーリット株式会社様に深く御礼申し挙げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M06

スプレードライ法によるカプセル型カーボンナノ複合体構造を有する バナジン酸リチウム負極の合成

○松村圭祐(D1, kmatsumura234@st.go.tuat.ac.jp)[1]，髙木健太[1]，瀧澤樹[1]，松浦太郎[1]，橋詰直輝[1]，
岩間悦郎[1,2]，直井和子[3]，折笠有基[4]，直井勝彦[1,2]
（東京農工大学[1]，東京農工大学次世代キャパシタ研究センター[2]，(有)ケー・アンド・ダブル[3]，立命館大学[4]）

Spray-Dry Derived Synthesis of Carbon Nanocomposite Capsules for Lithium Vanadate Anode Materials

Keisuke Matsumura,[1] Kenta Takagi,[1] Itsuki Takizawa,[1] Taro Matsuura,[1] Naoki Hashizume,[1] Etsuro Iwama,[1,2] Wako Naoi,[3] Yuki Orikasa,[4] and Katsuhiko Naoi[1,2]
(Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[1] Advanced Capacitor Research Center,[2] K&W Inc.,[3] Ritsumeikan Univ.[4])

１．目的

Si 置換型バナジン酸リチウム $Li_{3+x}V_{1-x}Si_xO_4$(LVSiO)[0.2≦x≦0.4]は反応電位が 1.3-0.7 V *vs.* Li/Li^+(1 電子反応)であり，高いセル電圧と安全性を両立可能な負極材料である．また，高いイオン拡散性を有するためキャパシタ級の高速充放電特性を実現できる [1)]．一方で LVSiO は電子伝導度が低く，これを補填するために必要な大量の導電助剤がエネルギー密度を低下させてしまう．そこで本研究ではスプレードライを用いた LVSiO のナノ粒子化およびカーボンとの複合化法によって，最低限のカーボン量で導電性の向上を目指した．

２．実験方法

出発原料である V_2O_5，Li_2CO_3，SiO_2 の混合粉末を空気下焼成し，$Li_{3+x}V_{1-x}Si_xO_4$ (LVSiO, 0≦x≦0.4)を得た．得られた粉体に対してスプレードライおよび炭化処理を行った．得られたサンプルについてカーボンおよび粒子の形態を観察する目的で SEM, TEM による観察を行った．また，生成したカーボン量は熱重量分析（TG）によって測定した．電気化学特性評価は対極に Li 金属，電解液に 1 M $LiPF_6$/EC:DEC (1:1, vol%)を用いた 2032 型コインセルで行った．

３．結果と考察

SEM 観察の結果から，合成したサンプルは 1-10 μm で均一な真球状の形状をしており，真球の内部には 50 nm 程度のナノ LVSiO 粒子が詰まったナノカプセル構造を有することが分かった（Fig.1）．カプセル中には電解液が拡散可能な空隙があり．高いイオン伝導が期待できる構造であった．EDX を用いた元素マッピングから，外殻と内殻は全て LVSiO で構成されており，カーボンはカプセルの内部まで均一に存在することが確認された．内部のナノ粒子について TEM 観察を行ったところ，LVSiO 粒子の表面はグラフィティックカーボンによって被覆されており，それら粒子間を繋ぐようにアモルファスカーボンが存在していた．TG の結果からスクロースの仕込み量を増加させるとアモルファスカーボン量だけが増加することが分かり，グラフィティックカーボンは LVSiO 表面に特異的に生成することが示唆された．以上より，空隙を含むカプセル構造による高速な電解液拡散と 2 種のカーボンによる粒子間-表面のシームレスな電子伝導が優れた電気化学特性を実現したと考えられる(Fig. 2).

参考文献
(1) 松村 圭祐 他, 第 60 回電池討論会講演要旨集,1B15(2019).

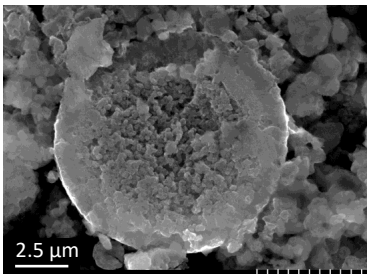


Fig. 1. Capsule structure including nanoparticles

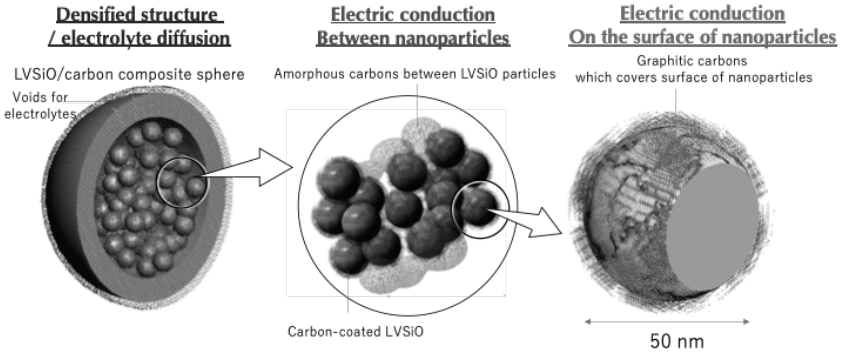


Fig. 2. Structure of capsule-type LVSiO carbon-nanocomposite

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M07

バナジウム・マンガン混合溶液を用いた電気二重層キャパシタの高エネルギー密度化に関する研究

○瀧澤玲雄 [1]，吉原佐知雄 [1]（宇都宮大工学部 [1]）
Reo Takizawa, [1] Sachio Yoshihara[1] (Faculty of Eng. Utsunomiya Univ.[1])

１．緒言

本研究では，水溶液系電気二重層キャパシタ（EDLC）のエネルギー密度を向上するために、容量の大きいレドックスフロー電池に採用されているバナジウム溶液を擬似容量付加の電解液とした．さらに，バナジウムと相互作用があり、さらなる容量改善が見込めるマンガンを加えた電解液も用いて電気化学測定を行い，その蓄電性能を評価した．

２．実験

２．１．電解液

0.3 mol/dm^3 $VOSO_4$+4.0 mol/dm^3 H_2SO_4,0.3 mol/dm^3 $VOSO_4$+0.1 mol/dm^3 $MnSO_4$+4.0 mol/dm^3 H_2SO_4,4.0 mol/dm^3 H_2SO_4（ブランク）を電解液として用いた．

２．２．バナジウム・マンガン混合溶液を用いた電気化学測定

セルはセパレータにグラスファイバー，電極材としてに活性炭繊維布[ACF]CH900-20(kuraray 製)，集電体にグラッシーカーボン，固定用のアクリル板とねじとねじ止めを用いて，セパレータを介して対向するようにして組み上げた。実験には電気化学測定システム HZ-7000 (北斗電工)を使用した．

CV 測定の条件として,作用極面積を 1.0×1.0 cm^2,対極面積を 1.5×1.5 cm^2 とし,参照極に飽和カロメル電極 (SCE) を使用し，ビーカー内で溶液体積 80 mL とした．走査速度は 1 mV/s とし、電位測定範囲は-0.7~1.5 V *vs.* SCE とした．

３．結果および考察

充電容量、放電容量、充放電効率をまとめた表を Table 1 に、CV 測定の結果のグラフを Figure 1 に示した．ここで 4.0 mol/dm^3 H_2SO_4を①、0.3 mol/dm^3 $VOSO_4$+4.0 mol/dm^3 H_2SO_4を②、0.3 mol/dm^3 $VOSO_4$+0.1 mol/dm^3 $MnSO_4$+4.0 mol/dm^3 H_2SO_4を③とする．Table 1 より①と②、③を比較すると充電、放電容量ともに増加し、擬似容量付加が起こったと考えられる．続いて②と③を比較すると充電容量は小さくなり、放電容量は大きくなったことが確認できる．このことからマンガンを加えたことで充電、放電ともに効率が上がると考えられる．Figure 1 より①と②、③を比較するとバナジウムの酸化還元電位付近でピークが表れていることからバナジウムによる擬似容量付加ができていることが確認できる．また、ピーク位置以外でも電気二重層特有の箱型の一定の CV が見られたことからバナジウムを添加しても電気二重層を形成していると考えられる.②と③を比較すると、マンガンの標準酸化還元電位付近にピークが見られ、マンガンによる擬似容量付加が確認できる．また、マンガンを加えることによるバナジウムのピークの変化が見られないことが確認できる．このことからマンガンとバナジウムは互いに悪影響を与えることなく擬似容量付加に寄与していると考えられる．

Table 1 電位測定範囲-0.7~1.5 V *vs.* SCE、走査速度 1 mV/s における CV 測定の結果

電解液	充電容量 [F/g]	放電容量 [F/g]	充放電効率 [%]
①	243.95	211.70	86.8
②	612.90	314.23	52.3
③	610.10	353.48	57.9

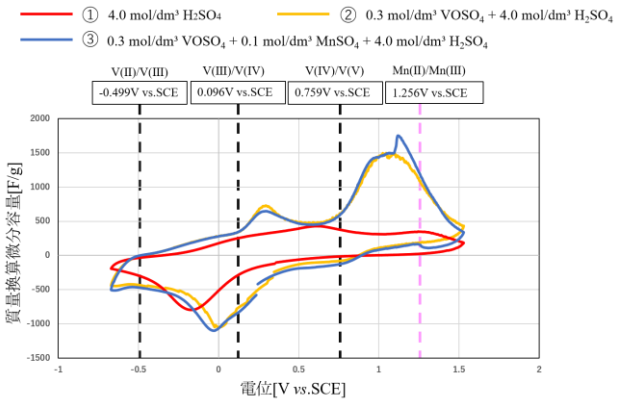


Figure 1 電位測定範囲-0.7~1.5 V *vs.* SCE、走査速度 1 mV/s における CV 曲線

４．参考文献

Yuuya HANZAWA , Sachio YOSHIHARA, Development of Vanadium Ion Redox Capacitor, Electrochemistry, 88(3), 112-118 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M08

異種金属コート LVP による LTO//LVP フルセルのサイクル特性向上とメカニズム解明

○原田雄太(M2, s196365y@st.go.tuat.ac.jp)[1]、沖田尚久[1]、福山正博[1]、岩間悦郎[1]、直井和子[2]、直井勝彦[1,3]
（東京農工大学院工[1]、（有）ケー・アンド・ダブル[2]、東京農工大次世代キャパシタセンター[3]）

Prolonged cycle performance of LTO//LTP-coated LVP fullcell

Yuta Harada,[1] Naohisa Okita,[1] Masahiro Fukuyama,[1]Eturo Iwama,[1]Wako Naoi,[2]Katsuhiko Naoi[1,3]
(Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[1] K&W Inc.,[2] Advanced Capacitor Research Center[3])

１．目的

ポリアニオン系正極材料リン酸バナジウムリチウム($Li_3V_2(PO_4)_3$:LVP)はリン酸骨格による高い熱安定性、2電子反応における高い反応電位(平均反応電位: 3.9 V *vs.* Li/Li^+)、NASICON(Na Super Ionic Conductor)型化合物に類似したリチウムイオンの 3 次元的拡散が可能な構造を有し、蓄電デバイスの高安全性、高セル電圧および高出力化が期待できる材料である。また、LVP/多層カーボンナノチューブ複合体(LVP/MWCNT)は超遠心ナノハイブリッド技術(UC 処理)を用いて合成され、LVP のナノ粒子化及び MWCNT との複合化により 480C 以上のレート特性を示す[1)]。

LVP/MWCNT 複合体を正極に、優れた入出力特性およびサイクル特性を示す負極材料チタン酸リチウム($Li_4Ti_5O_{12}$: LTO)を組み合わせた LTO//LVP フルセルは高エネルギー密度、高出力密度が期待できる。しかし、LTO//LVP フルセルでは充放電に伴った容量劣化が報告されている。当研究室ではそのメカニズムとして、LVP 正極からのバナジウム溶出が LTO 負極上での電解液分解および堆積物生成を促進し、正負極の充放電効率に差が生じ、充電状態のずれが生じたものであると考え、プレコンディショニング処理によるサイクル特性の向上を報告している[2)]。本発表では、LVP 表面にリン酸チタンリチウム($LiTi_2(PO_4)_3$: LTP)をコーティングすることにより、バナジウムの溶出を抑制し、LTO//LVP フルセルのさらなるサイクル特性向上およびそのメカニズム解明を試みた。

２．実験

LVP/MWCNT, LTP-coated LVP/MWCNT (70/30, wt.%)複合体を UC 処理および窒素雰囲気下における高温短時間焼成により作製した。得られた複合体と PVDF(90/10, wt.%)を混合し、アルミ箔上に塗布して電極を作製した。電気化学評価は電解液に 1 M $LiPF_6$/EC+DEC(1/1, v/v)を用いて、対極に Li 金属を用いたハーフセルおよび LTO を用いたフルセルにて行った。

３．結果および考察

Fig.1 に、LTO//LVP フルセルのサイクル試験結果を示す。前処理をしていない LTO//LVP フルセルでは、10000 サイクル後の容量維持率が 54%と大きく減少した。プレコンディショニング処理(Li プレドープと LTO 負極表面上への保護層形成)を行った LTO//LVP をセルでは、容量維持率は 67%を示し、サイクル特性が向上することが確認できた。

正極からのバナジウム溶出抑制によるサイクル特性向上を狙い、LTP をコートした LVP 正極を作製した。LTP-coated LVP の TEM 観察を行ったところ、LVP ナノ結晶の最表面にアモルファス上の薄層が確認された。LTP-coated LVP を正極に用いた LTO//LTP-coated LVP フルセルは 10000 サイクル後に 87%と高い容量維持率を示した。サイクル後の LTO 負極表面の SEM 観察及び XPS 測定の結果から、LTO//LTP-coated LVP フルセルではサイクル後 LTO 表面における堆積物の減少及びバナジウムの析出量の低下が確認された。以上のことから、LVP の最表面に形成されたアモルファス相により、LVP の溶解が抑制、電解液へのバナジウム溶出が抑えられ、サイクルに伴う LTO 負極の堆積物生成が減少したことで、フルセルのサイクル特性が向上したと考えられた。

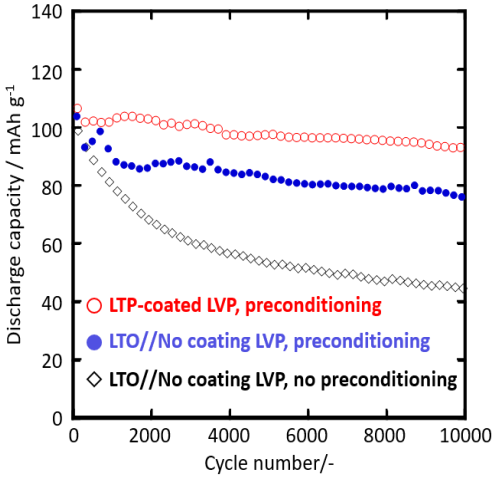


Fig.1 Cycle performance for $Li_4Ti_5O_{12}$ // ($Li_3V_2(PO_4)_3$ / MWCNT) full

参考文献

1) K. Naoi *et al*., *J. Electrochem*. Soc., **162**, A827(2015)
2) N. Okita et al., J. Electrochem. Soc., **87**(3), 148-155 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M09

水和度の異なる酸化ルテニウムを用いた Capacitive Deionization の塩吸着量

○冨樫　亮[1]，秀島　翔[1]，杉本　渉[1]，滝本大裕[1,2]（信州大[1]，琉球大[2]）

Salt adsorption capacity of ruthenium oxide with different water content for capacitive deionization

Ryo Togashi,[1] Sho Hideshima,[1] Wataru Sugimoto,[1] and Daisuke Takimoto[1, 2] (Shinshu Univ.,[1] Univ. of the Ryukyus[2])

１．目的

Capacitive Deionization(CDI)は水溶液を流通させた電極間に電圧を印加することで水溶液中のイオンを回収する技術であり，淡水化や有用元素回収への応用が期待されている．これまでカーボンや金属酸化物系の電極材料が検討されてきた．中性電解液において，カーボンや酸化マンガンは矩形のサイクリックボルタモグラム(CV)を示すのに対し，酸化ルテニウムは矩形に特異なレドックスピークを組み合わせた CV を示す[1]．この特異なレドックスピークが CDI に有効であれば中性電解液において大きな塩吸着量を見込める．本研究では，酸化ルテニウムのレドックス反応が塩吸着に利用可能であるか明らかにすることを目的とした．

２．実験

電気二重層により静電的にイオンを回収する活性炭をコントロールサンプルとした．さらに比表面積(水和度)の異なる酸化ルテニウムを調製し、レドックス容量と塩吸着量の関係性を検討した．市販の $RuO_2 \cdot xH_2O$ を 200ºC および 450ºC で加熱処理し，平均直径が 2 nm と 23 nm の $RuO_2 \cdot 0.5H_2O$ と RuO_2 を合成した[2]. CDI 評価用電極は活物質：導電助剤：結着剤=85 : 5 : 10(wt.%)で混合し作製した. CDI による塩吸着量は，初期濃度 5 mM NaCl 電解液をアニオン交換膜が組み込まれたフローセルに流通させ，電圧(1.2 V)印加前後の電解液の伝導率の変化から算出した.

３．結果および考察

$RuO_2 \cdot 0.5H_2O$ と活性炭の塩吸着量はそれぞれ 7 と 14 mg g^{-1} であり，活性炭の方が高い値を示した(Table 1). 電気二重層容量から算出した ECSA は活性炭の方が高く，これに起因すると考えられる. ECSA 当たりの塩吸着量は, 両サンプル間で大きな差が無かった. つまり，両サンプルとも電気二重層の形成によって静電的にイオン吸着されていると考えられる．RuO_2 電極では，伝導率の変化が検出限界以下であった． $RuO_2 \cdot 0.5H_2O$ の ECSA と塩吸着量が RuO_2 より大きいことを踏まえると，酸化ルテニウムナノ粒子の塩吸着量は主に電気二重層の形成に由来し，ECSA を大きくすることで高められると考えられる.

CDI の結果から, 酸化ルテニウムのレドックス反応は塩吸着量に寄与していないと考えられる. $RuO_2 \cdot 0.5H_2O$ の特徴的なレドックスピークについてハーフセルで検討した．CV は矩形波とレドックスピーク(X, X’)を合成した形状であった．電位範囲を低電位および高電位側で区切ると，X, X’は大幅に減少した(Fig. 1). このことから，X と X’の反応は対であり，X がカチオンの吸着反応で，X’が脱離反応であると考えられる．また，X と X’は走査速度依存性を示す遅い反応である.

Table 1. Salt adsorption capacity

電極材料	塩吸着量 / mg g^{-1}	ECSA / m^2 g^{-1}	ECSA 当たりの塩吸着量/ μg m^{-2}
活性炭	14	1430	10
$RuO_2 \cdot 0.5H_2O$	7	385-770	10-19

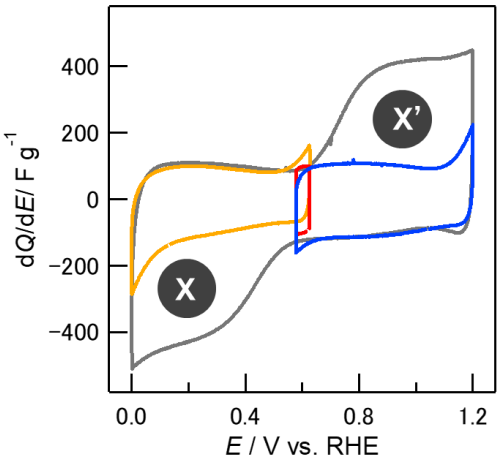


Fig. 1. Cyclic Voltammogram of $RuO_2 \cdot 0.5H_2O$ in 0.5 M NaCl

本研究は JSPS 科研費 JP17K19174 の助成を受けたものです.

参考文献

(1) S. Makino, T. Ban and W. Sugimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A5001 (2015).
(2) W. Sugimoto H. Iwata, K. Yokoshima, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7330 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション4（特別講演）

座長:畠山 義清(群馬大学)

2021年3月22日(月) 15:15 〜 16:00 S10会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：キャパシタ技術委員会

[1M10(特別講演)] 電解液の脱溶媒和状態を考慮した多孔性カーボン電極の設計

○瓜田 幸幾[1]（1. 長崎大学）

15:15 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1M10

電解液の脱溶媒和状態を考慮した多孔性カーボン電極の設計

○瓜田幸幾（長崎大）

Designing Porous Carbon Electrodes Based on the Desolvation State of Electrolyte Ions

Koki Urita (Nagasaki Univ.)

１．目的

多孔性カーボンを電極材料として用いた電気二重層キャパシタ (EDLC) において，電極の細孔構造はその容量発現に大きく寄与している．2006 年に Chmiola らは，ミクロ細孔は EDL 形成の実効表面として利用されないという通説を覆し，ミクロ細孔性カーボンであるカバード由来のカーボン (CDC) において，電解質イオンの脱溶媒和により高容量の発現が期待できることを示した [1]． しかしながら，全てのミクロ細孔性カーボンにおいて CDC と同様の高い容量は発現されておらず，多孔性カーボン電極の細孔構造設計に向けて EDL 容量と細孔構造の関係解明が必要であった．本研究では，脱溶媒和エネルギーの大きな Li イオン/プロピレンカーボネート (PC) 電解液に着目し，細孔内の溶媒和状態及び EDL 容量発現に有効な細孔構造を示す．また，多価イオンである Mg イオン系においても，脱溶媒を考慮した電極構造の設計が重要であることを紹介する．

２．実験

多孔性カーボン電極には，賦活処理が行われたカーボン (T-type,フタムラ化学(株)；A, W-type, (株)アドール; M-type, (株)関西熱化学)，有機−無機ハイブリッドポリマー (荒川化学工業(株) コンポセラン HBP 系) を原料としてゾル・ゲル法で得たカーボン (CH-type)[2] 及びシリカコロイド (日揮触媒化成(株) カタロイド) 鋳型法により得たカーボン (PorC)[3] を用いた．種々の多孔性カーボンについて，TEM 観察，XRD 測定及び極低相対圧からの N_2 吸着等温線測定 (77 K) より細孔構造評価し，細孔径分布は Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 法によって決定した．脱溶媒和数は Raman 分光測定 [4] 及び ^{7}Li-NMR 測定より決定した．EDLC 特性は，電解液に 1M $LiClO_4$/PC 溶液，対極･参照極に Li 箔を用いた三極式セルにおいて，定電流充放電測定から評価した．また，Mg イオン系に対しては，電解液に 1M Mg(*Ani*)$_2$/PC (*Ani*: PC もしくは TFSI) を用いて電気化学特性評価を行った．

３．結果および考察

1M $LiClO_4$/PC 電解液に含浸させたミクロ (Mic1&2)，ミクロ/メソ (MM1&2)，メソ細孔性 (Meso) カーボンのミクロ細孔中の Li イオンの溶媒和数と EDL 容量の関係を Fig. 1 に示す．Mic1 試料は平均細孔径が溶媒分子サイズよりも小さいミクロ細孔を持つために，脱溶媒が進行せずに EDL が形成しないために容量が低いと考えられる．一方，MM1 及び MM2 試料は Meso 及び Mic2 よりも高い容量を示しているが，TEM 及び XRD 構造解析，N_2 吸着等温線による細孔径割合より，ワームライク形状の細孔かつ Li イオンの部分的脱溶媒和に効果的な細孔サイズに加えて溶媒和した Li イオンが侵入可能な細孔も高容量発現には必要であることが明らかとなった [5,6]．Mg イオンにおいても同様にミクロ・メソ細孔を有する多孔性カーボン材料において高容量を発現しており，脱溶媒が進行していることがわかった．つまり，溶媒和イオンサイズからミクロ細孔につながる階層的な細孔構造が多価イオンにおいても EDL 容量の発現に有利であると考えられる．

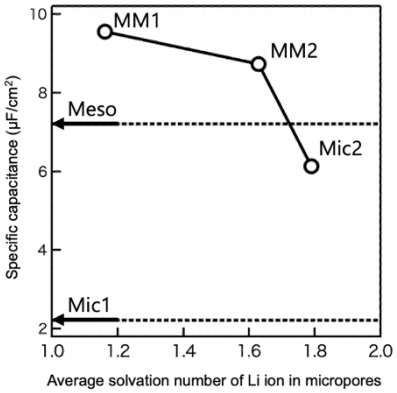


Fig.1 Specific capacitance against average solvation number of Li ion in micropores on porous carbons with micropore (Mic1 & Mic2), micro/mesopores (MM1 & MM2) or mesopore (Meso).

[1] J. Chmiola, et al,G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. L. Taberna, and P. Simon, *Science*, **313**, 1760 (2006). [2] S. Aono, T. Tsurudo, K. Urita, and I. Moriguchi, *Chem. Commun.*, **49**, 2939 (2013). [3] I. Moriguchi, F. Nakahara, H. Furukawa, H. Yamada, and T. Kudo, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A221 (2004). [4] Y. Yamada, Y. Koyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8948 (2009). [5] K. Urita, N. Ide, K. Isobe, H. Furukawa, and I. Moriguchi, *ACS Nano*, **8**, 3614 (2014). [6] K. Urita, C. Urita, K. Fujita, K. Horio, M. Yoshida, and I. Moriguchi, *Nanoscale*, **9**, 15643 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション5（受賞講演）

座長:石川 正司(関西大学)

2021年3月22日(月) 16:00 〜 16:45 S10会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：キャパシタ技術委員会

[1M11(受賞講演)] 電気化学的エネルギー貯蔵を指向した新規カーボン電極の開発

○白石 壮志[1]（1. 群馬大学）

16:00 〜 16:45

©公益社団法人 電気化学会

1M11

電気化学的エネルギー貯蔵を指向した新規カーボン電極の開発

○白石壮志（群馬大・院理工）

Development of Novel Carbon Electrode for Electrochemical Energy Storage

Soshi Shiraishi (Gunma Univ.)

1．緒言

炭素材料は電気化学と関係が深く、電極材として多岐に応用されている。これは炭素材料には形状・細孔構造・結晶構造・化学組成によって様々な機能を発現する多様性があるからに他ならない。一方、電気化学キャパシタは、電極と電解質との界面にエネルギーを貯蔵することによって従来のキャパシタ（コンデンサ）と比べて大容量を有する蓄電デバイスである。炭素材料は電気化学キャパシタの電極材として極めて重要である。演者は主として、電気化学キャパシタとして最も歴史が長い電気二重層キャパシタ（EDLC）用の炭素材料について「電気化学」と「炭素材料」の二つの視点から研究開発を進めてきた。本講演では、キャパシタ用炭素電極材料の演者の研究成果について紹介する。

2．EDLC の高電圧化に向けて

一般的には、キャパシタ用炭素電極材料の開発とは炭素ナノ細孔体電極の細孔構造最適化によって高容量化を行うことと認識されている。しかし、演者は EDLC のエネルギー密度と信頼性を実質的に向上させるには、電解液だけでなく炭素材料にも着目して高電圧化を検討する必要があると考えた[1]。

2.1 窒素ドープ活性炭[2]

活性炭に含窒素表面官能基を賦与した窒素ドープ活性炭が高容量であることが報告されて以来、国内外で多くの研究がなされた。演者が詳細に検討したところ、窒素ドープ活性炭電極はキャパシタ用有機系電解液中では高容量を発現しにくいが、セル電圧で 3V 以上の高電圧の充放電に対する耐久性に優れることが見出された。耐久性の向上は窒素官能基が電気化学的に安定である上に電極/電解液界面の電気分解を抑制する効果を有することに起因すると考えられる。

2.2 シームレス活性炭[3]

キャパシタ用の炭素電極は、通常は炭素ナノ細孔体粒子、導電補助剤のカーボンブラック、バインダーで構成されるコンポジットである。コンポジット電極は電極内に多数の電気的接点があるため、高電圧充電によってその接点が不良となるとキャパシタの内部抵抗が著しく増加する。そこで演者は、電極内に電気的接点がなければ接点不良の問題もないはずだと考え、アイオン株式会社と共同で粒子界面が存在しないモノリス状の活性炭電極「シームレス活性炭」を開発した。シームレス活性炭電極を用いた EDLC は従来のコンポジット活性炭電極に比べて極めて優れた高電圧充電耐性を示し、3.5V もの高電圧の充電でも一定の耐性を示す。また、シームレス活性炭は、既に工業的に製法が確立された多孔性フェノール樹脂を出発原料にして、伝統的な活性炭の製法である「賦活」を駆使して製造されるため、生産性が高いことも特徴となっている。

3．リチウム一次電池由来の電気化学キャパシタ[4]

共有結合型黒鉛層間化合物であるフッ化黒鉛を用いたリチウム電池は自己放電が少ない高エネルギー密度な一次電池として知られている。演者は、フッ化黒鉛を用いたリチウム一次電池は完全放電させた後にはハイブリッドキャパシタとして機能することを見出した。これは、正極の放電生成物である炭素・LiF ナノ複合体が低比表面積であるにも関わらず活性炭と互角以上の体積比容量を発現するためである。

4．今後の研究展開

キャパシタ用の炭素材料の研究開発で得られた知見は他の電気化学的用途にも活用することができる。例えば、シームレス炭素電極はリチウム空気電池ならびにレドックスフロー電池用の電極材としても有望である。今後も革新的かつ生産性の高い炭素電極材料を「電気化学」と「炭素材料」の技術と経験を生かして開発していきたい。

(1) 白石壮志，畠山義清，*表面と真空*, **62**, No.12, 703‐708 (2019).
(2) S. Shiraishi, *Bol. Grupo Español Carbón*, **28**, 18–24 (2013).
(3) T. Tagaya et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167,** No.6, 060523 (2020).
(4) I. Shimabukuro et al., *Electrochem.*, **89**, No.2, in press (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10.キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション6（特別講演）

座長:杉本 渉(信州大学)

2021年3月23日(火) 09:15 〜 10:00 S10会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：キャパシタ技術委員会

[2M01(特別講演)] 高分子バインダー/添加剤設計を通した蓄電池の合理的界面設計

〇松見 紀佳[1]、サイゴウラン パトナイク[1]、アグマン グプタ[1]、テジキラン ピンディ ジャヤクマール[1]、ラージャシェーカル バダム[1]、ラーマン ヴェーダラージャン[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学）

09:15 〜 10:00

©公益社団法人 電気化学会

2M01

高分子バインダー/添加剤設計を通した蓄電池の合理的界面設計

○松見紀佳，サイゴウラン パトナイク，アグマン グプタ，テジキラン ピンディジャヤクマール，ラージャシェーカル バダム，ラーマン ヴェーダラージャン （北陸先端大院）

Rational Interfacial Design for Energy Storage Devices Using Polymer Binder/Additives

Noriyoshi Matsumi, Sai Gourang Patnaik, Agman Gupta, Tejkiran Pindi Jayakumar, Rajashekar Badam, Raman Vedarajan (Grad. Sch. of Adv. Sci&Tech., JAIST)

１．目的

リチウムイオン二次電池等の各種蓄電デバイスにおいて、４大部材（電極、電解質、バインダー、セパレータ）の開発のみならず、界面形成に注力した研究の重要性が広く認識されている。電極被膜として知られる SEI（固体電解質界面）は、厚みが極めて薄いことからキャラクタリゼーションの手法も限られ、構造―特性相関に関する明瞭な知見の蓄積には未だ困難が伴っているものの、実学的な重要性に牽引されつつ高分子バインダーや添加剤設計を通した積極的な SEI 形成制御の試みが行われている。本講演では、n 型共役系高分子バインダーや高分子化イオン液体バインダー、ビスイミノアセナフテキノン系添加剤など、演者らの最近の一連の試みについて紹介する。

２．実験

リチウムイオン二次電池用のグラファイト(or シリコン)負極バインダーとしてビスイミノアセナフテキノン（BIAN）骨格を有する n 型共役系高分子や高分子化イオン液体を適用した系を検討し、電池評価ほか種々の電気化学的、構造的キャラクタリゼーションを行った。また、LiNMC の安定化剤として BIAN 構造を有する新規添加剤 BIANODA を合成し、電解液への添加剤として正極の安定化効果を評価した。

３．結果および考察

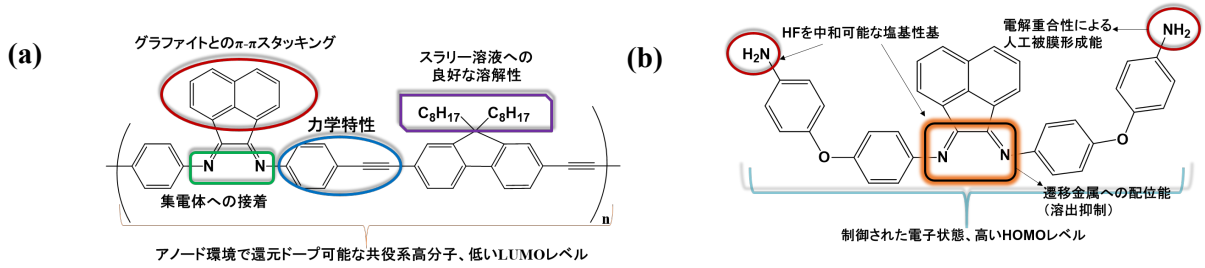


図1．(a) BIAN 型高分子バインダー及び（b）正極安定化剤 BIANODA の分子設計理念

BIAN 型高分子バインダーは Sonogashira 型クロスカップリング重合により合成した[1]。合成した高分子は負極バインダーとして求められる様々な好ましい特性を Task-specific に付与できるように構造をデザインした（図 1-a)。加えて、BIAN 構造の LUMO はエチレンカーボネート(EC)よりも低く、アノードの還元的環境下において EC の還元分解に先立って還元ドープされる。それによりアノード側での過剰な EC の還元分解が抑制され、電池セルの内部抵抗が低減した。BIAN 型高分子バインダーを用いた Li/electrolyte/Graphite 型ハーフセルは PVDF をバインダーとした系と比較して約 1.5 倍の放電容量を示した。また、フェニレンジアミンとアセナフテンキノンとの重縮合により得られた BIAN 型高分子では、高い長期耐久性が観測された[2]。バインダー構造の低い LUMO レベルを活用した同様の設計コンセプトは高分子化イオン液体においても顕著な有効性を示した[3]。　一方、BIAN 構造を有するジアニリン化合物（BIANODA）は LiNMC の安定化剤として良好に機能することが見出された[4]。BIANODA の遷移金属への配位能、HF トラップ能に加えて EC よりも高い HOMO レベルにより EC の酸化分解に先立って酸化され、導電性被膜を形成したと考えられる。

References
1) S. G. Patnaik, R. Vedarajan, N. Matsumi, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 17909 (2017)
2) A. Gupta, R. Badam, N. Matsumi, *ACS Appl. Ener. Mater.* in press (2021)
3) T. P. Jayakummar, R. Badam, N. Matsumi, *ACS Appl. Ener. Mater.* **3**, 3337 (2020)
4) S. G. Patnaik, R. Vedarajan, N. Matsumi, *Mol. Syst. Des. Eng*. **4**, 939 (2019)

謝辞：本研究の一部は JST 未来社会創造事業の支援により実施されました。関係各位に感謝します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

【電解技術の新展開】

セッション1（一般講演）

座長:原 正則(豊田工業大学)

2021年3月22日(月) 09:00 ～ 09:30 S11会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：電解科学技術委員会

[1N01(一般講演)] ゼロギャップ型電解スタックによるＣＯ$_2$からＣＯへの電気化学的還元

○小野 昭彦[1]、小藤 勇介[1]、清田 泰裕[1]、山際 正和[1]、御子柴 智[1]、北川 良太[1]（1. 株式会社　東芝　研究開発センター）

09:00 ～　09:15

[1N02(一般講演)] ガス拡散電極を用いた CO2電解セルによるエチレン生成

○工藤 由紀[1]、田村 淳[1]、山際 正和[1]、小野 昭彦[1]、清田 泰裕[1]、吉田 孝史[1]、北川 良太[1]（1. 株式会社東芝　研究開発センター）

09:15 ～　09:30

©公益社団法人 電気化学会

1N01

ゼロギャップ型電解スタックによる CO_2 から CO への電気化学的還元

○小野　昭彦[1]，清田　泰裕[1]，小藤　勇介[1]，山際　正和[1]，御子柴　智[1]，北川　良太[1]（東芝研究開発センター[1]）

Development of a Zero-gap Type Electrochemical Cell for CO_2 Electrochemical Conversion to CO
Akihiko Ono,[1] Yasuhiro Kiyota, [1] Yusuke Kofuji,[1] Masakazu Yamagiwa,[1] Satoshi Mikoshiba,[1] and Ryota Kitagawa[1]
(Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation.[1])

１．目的

化石燃料の使用による地球温暖化の解決のため、世界中で脱炭素社会が望まれている。このような背景の中、再生可能エネルギーは増加しているが、余剰電力の問題が生じている。そのため、余剰電力を利用して、二酸化炭素を電気化学的に還元し、直接燃料や化学原料に変換する試みが行われている。この技術を実現するには、大型の CO_2 電解セル・スタックを高電流密度で運転して、大量の CO_2 を処理する必要がある。近年様々なタイプの電解セルが開発されている。その中で、アノードとカソードとの距離が極めて近いゼロギャップ型セル構造は、セル抵抗が減少し、サイズを小さくすることができるなどの利点がある。ただし、CO_2 の電解セルは水電解に比べ、まだその効率が低いため、発熱量が大きいといった課題がある。さらに、CO_2 電解反応は温度によって反応特性が異なるため、反応面内やセル間の温度差を小さくする必要がある。従来は、電解液を冷却することによってセル・スタックを冷却する方法が試みられてきた。しかし、反応流路内を大流量の電解液を循環させると、圧力損失が大きくなるという問題があり、セル内の圧力分布やエネルギー損失などの問題が発生する。ここでは、圧力損失をなくし、安定した運転を実現するために、スタック内に専用の冷却チャネルを使用するゼロギャップ型の CO_2 電解スタックを開発して運用したので報告する。

２．実験

アニオン交換膜の両側に、アノード（IrOx）と、カソード（Au/C）を設け、両極を流路板で挟み込んだ CO_2 を電解するセル（100cm^2）を用意した。このセル 4 枚と冷却チャネルを設けた板とで積層し、スタックとした（Fig.1）。組み上げた冷却チャネル付きスタックに CO_2 ガスを導入して電解反応を行った。スタックの電流値と各セルの電圧を測定し、反応後のカソード出口ガスを GC によって分析した。スタックに供給した電流値と CO ガス量から、生成した CO のファラデー効率を求めた。

Fig1. Photograph of a zero-gap type CO_2 electrolysis stack.

３．結果および考察

冷却チャネル付きスタックで電流密度 50～200mA/cm^2 で運転させた結果を Fig.2 に示す。図より 100mA/cm^2 以上の電流密度において CO 生成ファラデー効率 90%以上での運転が可能であり、高い選択性で CO_2 還元が進行していることがわかる。

このような CO_2 電解スタック技術の確立によって、電解装置をコンパクトかつ低コストにすることが可能となり、本技術の早期実用化が期待できる。

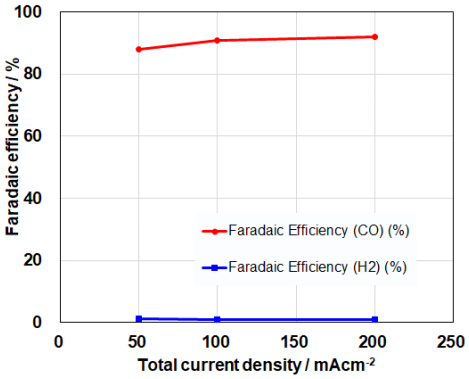


Fig2. Total current density dependence of faradaic efficiencies.

謝辞

この研究の一部は、環境省実証事業「二酸化炭素の資源化を通じた炭素循環社会モデル構築促進事業」により行われた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N02

ガス拡散電極を用いた CO_2 電解セルによるエチレン生成

〇工藤由紀，田村淳，山際正和、小野昭彦，清田泰裕、吉田孝史，北川良太
（㈱東芝　研究開発センター）

Ethylene Production using CO_2 Electrolysis Cells with a Gas Diffusion Electrode

Yuki Kudo, Jun Tamura, Masakazu Yamagiwa, Akihiko Ono, Yasuhiro Kiyota, Takashi Yoshida, and Ryota Kitagawa　(Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation)

１．目的

近年、地球温暖化による気候変動により自然災害の脅威が加速しており、地球温暖化対策として温室効果ガスの一つである二酸化炭素（CO_2）排出量の削減が望まれている。我々は CO_2 排出量の削減技術として、再生可能エネルギーの余剰電力により CO_2 を電気分解し化学品原料に変換する CO_2 電解セルの開発に取り組んでいる。経済合理性に優れた CO_2 電解セルの実現のためには、エチレンのような高価値な物質を高スループットかつ高効率に生成すること、すなわち高電流密度で CO_2 を電解するとともにセル電圧を低減することが重要である。本研究では、CO_2 ガスを触媒近傍まで供給可能なガス拡散電極（GDE）を用い、高電流密度かつセル電圧の低減に有利なエチレン生成 CO_2 電解セルの方式を明らかにすることを目的とし、(1)GDE と隔膜との間に電解液をフローするフローセルと、(2)GDE と隔膜とを積層する zero-gap セルの 2 つの方式について比較検討したので報告する。

２．実験

カソードに銅系ナノ粒子触媒をガス拡散層に塗布した GDE を、アノードに IrOx 触媒/Ti 基材を、隔膜にアニオン交換膜を用い、Fig.1 に示すフローセルと zero-gap セルを構成した。フローセルにおいて GDE と隔膜との距離は 1mm となるように溶液流路を設置した。CO_2 電解により生成したガス成分はガスクロマトグラフィにより分析し、ファラデー効率を算出した。

３．結果および考察

Fig.2 に電解液として 100mM $KHCO_3$ を用いた場合のセル電圧を示す。フローセルは zero-gap セルに比べてセル電圧およびセル電圧の変動が大きく、高電流密度領域での CO_2 電解が困難であった。この理由として 100mM $KHCO_3$ 電解液の溶液抵抗が大きいことや溶液流路へガスが混入してしまうことが考えられる。zero-gap セルは、カソードとアノード間の距離を隔膜の厚さの数十μm と狭くできるため IR ロスを低減でき、セル電圧の低減に有利であることを確認した。

Fig.3 に zero-gap セルにおけるファラデー効率の電流密度依存性を示す。電流密度の増加ともにエチレンファラデー効率は増加し 300、400mA/cm² の高電流密度領域おいて 49%が得られた。以上のことは、ガス拡散電極を用いた zero-gap セルが高電流密度化、セル電圧の低減の観点において優れた方式であることを示している。

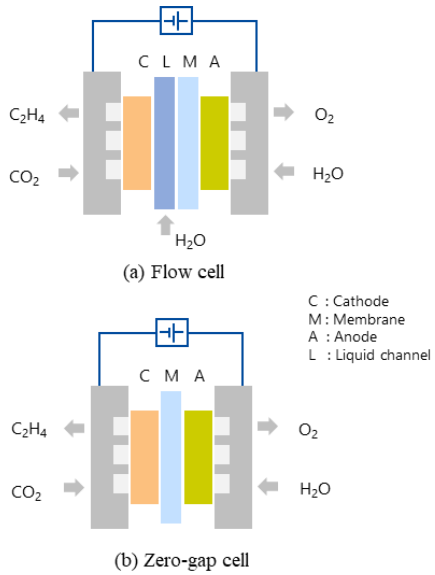


Fig. 1 Configuration drawing of CO_2 electrolysis cells

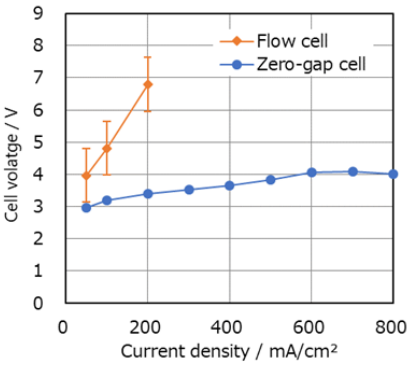


Fig.2 Cell voltage

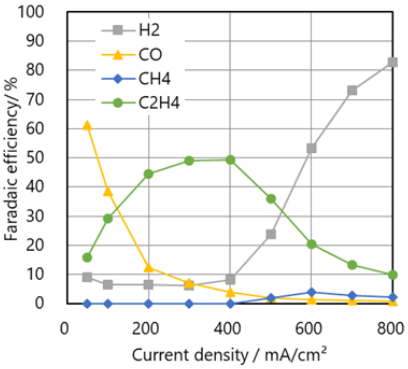


Fig.3 Faradaic efficiency

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

セッション2（学生講演）

座長:原 正則(豊田工業大学)

2021年3月22日(月) 09:30 ～ 10:30 S11会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：電解科学技術委員会

[1N03(学生講演)] Bi系パイロクロア型酸化物触媒の電気化学的炭酸ガス還元特性

○石橋 直樹[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九州工業大学大学院）

09:30 ～ 09:45

[1N04(学生講演)] 金属ドープ共有結合性有機構造体を搭載したガス拡散電極による高速CO2電解

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

09:45 ～ 10:00

[1N05(学生講演)] 金属銅触媒上での高速二酸化炭素電解における酸素混入の影響

○名木田 海都[1]、原田 隆史[1]、神谷 和秀[1]、中西 周次[1] （1. 大阪大学）

10:00 ～ 10:15

[1N06(学生講演)] Pt/Cを有する固体高分子形セルを用いた CO_2電解還元における H_2添加の影響

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

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1N03

Bi 系パイロクロア型酸化物触媒の電気化学的炭酸ガス還元特性

○石橋直樹，高瀬聡子，清水陽一（九工大院工）

Electrochemical Carbon Dioxide Reduction Properties of Bi-Based Pyrochlore-Type Oxide Catalysts
Naoki Ishibashi, Satoko Takase and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

１．目的

近年、化石燃料の燃焼により二酸化炭素の排出量が増加しており、その温室効果に起因する地球温暖化が問題となっている。このような CO_2 の削減手法の一つとして CO_2 の電気化学的還元が注目されており、還元生成物として CO やギ酸などが得られる。このような還元生成物はメタノールをはじめとした高付加価値製品やメタンガスなどの燃料に変換することができるため、工業的に非常に有用である。しかし、CO_2 の安定性に起因する高い活性化エネルギーと低い還元効率のために高活性高選択性の触媒を必要とする。これまでに我々はパイロクロア型酸化物の CO_2 還元について検討し、$Bi_2Sn_2O_7$ 系が企画的高い性能を有することを見出している[1]。ただし、さらなる過電圧の低減などの課題がある。そこで本研究では Bi-Sn 系酸化物の Sn サイトへの金属一部置換効果が及ぼす電気化学的 CO_2 還元触媒活性について検討を行った。

２．実験

$Bi_2Sn_{2-x}M_xO_7$ (M = Mn, Cu, Zr, In)は、主に水熱法により合成を行った。まず、精製水に化学量論組成の金属硝酸塩、酸化物に NaOH 水溶液を加えた水溶液を各温度で水熱処理を行った。得られた試料は、洗浄、乾燥して各種パイロクロア型酸化物粉末を得た。合成した各酸化物は、XRD、BET、XPS 分析等によりキャラクタリゼーションを行った。酸化物粉末へのガス吸脱着特性は、パルス法及び昇温脱離(TPD)法により評価を行った。電気化学的 CO_2 還元活性は、ガス拡散型カーボン電極(GDE)を用いた半電池測定系により主に、1.0M $KHCO_3$ 水溶液中で、GDE のガス拡散層側から N_2 または CO_2 を流通させながら、Pt 板を対極に、Ag/AgCl を参照極として用いて分極測定を行った。気相電解生成物はガスクロマトグラフィーで、液相生成物は液クロマトグラフィーで分析した。

３．結果および考察

合成したすべての $Bi_2Sn_{2-x}M_xO_7$ (M = Mn, Cu, Zr, In)の XRD パターンより、ほぼ単相のパイロクロア型酸化物が得られたことを確認した。また、BET 測定より無置換の $Bi_2Sn_2O_7$ の比表面積 (32 m^2 / g)と比較して、多くの一部置換系で表面積の向上がみられた (38 ~ 51 m^2 / g)。XRD パターンより結晶子サイズは、ほとんどの一部置換系では小さくなったため、結晶成長が抑制されたことが考えられる。

Table 1 に各触媒を担持した GDE 電極の CO_2 流通下、-1600 mV における電解還元生成物をまとめて示す。これより特に Mn, Cu, In を置換したものについては、無置換と比較して CO 生成量とギ酸生成量がともに大きく増加した。一方、競争反応の水素生成に関しては Cu, In を置換したものは生成量が抑制されることがわかった。また、最も生成速度の大きかったギ酸のファラデー効率は、無置換のものが 45.8%であるのに対し、Mn 置換系では 49.6%、In 置換系では 55.0%と、置換系がいずれも高い値を示した。

Table 1 Amounts of gas products of CO and formic acid for various electrodes at room temperture at -1600 mV vs. Ag/AgCl.

Catalyst	Amount of gas product [μmol・min^{-1}]		
	CO	HCOOH	H_2
$Bi_2Sn_2O_7$	0.902	5.02	3.53
$Bi_2Sn_{1.8}Mn_{0.2}O_7$	1.88	8.86	4.94
$Bi_2Sn_{1.8}Cu_{0.2}O_7$	2.04	11.1	3.05
$Bi_2Sn_{1.8}Zr_{0.2}O_7$	0.733	3.84	6.36
$Bi_2Sn_{1.8}In_{0.2}O_7$	2.40	10.7	2.54

各触媒について昇温脱離法によって触媒表面の CO_2 吸着強度を調査したところ、最もギ酸生成活性が高かった In 置換系は、CO_2 分子の脱離ピークが低温側にシフトすることがわかった。これより、酸化物触媒表面での CO_2 の反応性が高くなることで、還元反応が進行しやすくなったと考えられるが、詳細は検討中である。

[1] A. Mori, M. Kawamura, S. Takase, Y. Shimizu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **126**, 843-846 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N04

金属ドープ共有結合性有機構造体を搭載したガス拡散電極による高速 CO_2 電解

○加藤慎太郎[1]，原田隆史[2]，中西周次[1,2]，神谷和秀[1,2]（阪大院・基礎工学研究科[1]，阪大太陽エネ研[2]）

High-Rate CO_2 Electrolysis by a Gas Diffusion Electrode Carrying Metal-Doped Covalent Triazine Frameworks
Shintaro Kato,[1] Takashi Harada,[2] Shuji Nakanishi,[1,2] and Kazuhide Kamiya[1,2] (Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.,[1] RCSEC, Osaka Univ.[2])

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．CO_2 電解の社会実装に向けては，高い反応速度と高い選択性を同時に達成する必要がある．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，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 GDE に搭載可能な電極触媒材料が求められる．当研究室で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した 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いる[1-3]．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 電解下における金属種に対応した反応活性の系統的評価を行った．

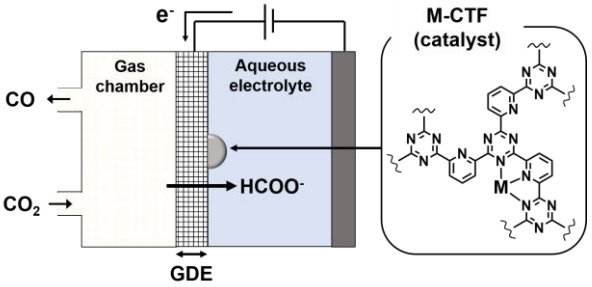


Figure 1. (left) Schematic illustration of GDE carrying M-CTF, (right) Molecular structure of M-CTF.

2．実験

各 M-CTF を既報[3]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．電気化学測定は，ガス室付 3 室セルを用いた．電解質として 1 M KOHaq (pH14)を用いた．CO_2 ガスを 10 mL / min の流速でガス室に供給し，電解反応を行った(Figure 1).

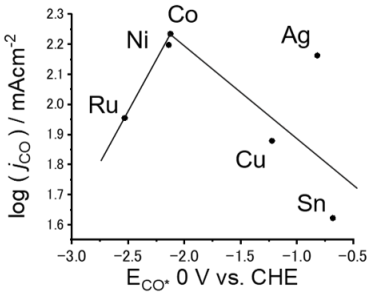


Figure 2. Volcano plot using CO* binding energy as a descriptor for CO partial current density with M-CTF (M = Ag, Co, Cu, Ni, Ru, Sn). Total current density: -300 mAcm^{-2} Electrolyte: 1 M KOHaq (pH14)

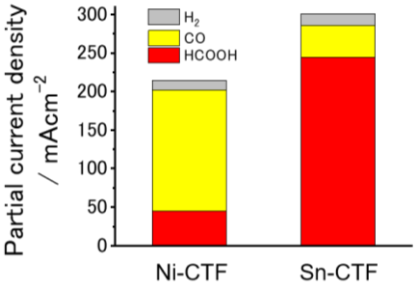


Figure 3. Partial current density of products for Ni-CTF (left) and Sn-CTF (right). Total current density: -300 mAcm^{-2}, Electrolyte: 1 M KOHaq (pH14)

3．結果および考察

既報[3]でCO生成に高い選択性を示したNi-CTFを触媒に用いて，溶存CO_2を基質とした従来のCO_2電解系(電流密度: 1 mAcm^{-2})とGDEを用いた高速電解系(電流密度: 100 mAcm^{-2})でのCO生成の電流効率を比較した．その結果、高速電解下においてもCO生成の電流密度は80 %以上に維持されることが確認された．また，第一原理計算により求めたCOの吸着エネルギー(E_{CO^*})を実験から得られたCO生成能に対してプロットしたところ，反応中間体の吸着エネルギーの強さに応じた，いわゆるボルケーノ型の活性分布が示された(Figure 2)．この結果は，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．

また，Co-CTFおよびNi-CTFを触媒として用いた場合ではCOが主生成物として150 mAcm^{-2}程度の部分電流密度で確認されたのに対して，Sn-CTFを触媒として用いた場合ではHCOOH生成の部分電流密度が約240 mAcm^{-2}に達した(Figure 3)．これは，M-CTFの金属中心を切り替えることでCRRの選択性を大きく変調できることを示している．

(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) P. Su, K. Iwase, T. Harada, K. Kamiya., and S. Nakanishi. *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 3941.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N05

金属銅触媒上での高速二酸化炭素電解における酸素混入の影響

○名木田海都[1]，原田隆史[1]，神谷和秀[1]，中西周次[1]（大阪大学[1]）
High-rate electrochemical CO_2 reduction reaction on copper metal catalysts in the presence of O_2
Kaito Nagita,[1] Takashi Harada,[1] Kazuhide Kamiya,[1] and Shuji Nakanishi[1] (Osaka Univ.[1])

１．目的

炭素循環型社会の実現に向けて，二酸化炭素ガスの電解還元(CO_2RR)の高効率化に注目が集まっている．CO_2RR の社会実装を想定した場合，基質である CO_2 ガスへの大気からの様々な不純物の混入は不可避である．特に酸素は大気から混入する可能性が高く，二酸化炭素よりも反応性が高いため，CO_2RR の効率を低下させる大きな要因になると考えられる．それにも関わらず，酸素存在下における CO_2RR の検討はほとんどされてこなかった．本研究では，CO_2 を比較的高い効率で炭化水素類にまで還元できることが知られている金属銅を触媒として用いた．電極にはガス拡散電極 [1] を用いることで，基質ガスの電解液への溶解度に依存することなく，夾雑酸素が CO_2RR に与える影響の電位依存性および酸素濃度依存性を系統的に評価した．

２．実験

銅触媒は既報に基づいて合成した[2]．ガス拡散層が塗布されたカーボンペーパー上に Nafion ionomer によって触媒を担持することで電極を作成した．CO_2RR の評価は，0.5 M $KHCO_3$ 溶液中($R_{WE/RE}$ = 15Ω)で-2, -3, -4 V vs. Ag/AgCl (without IR compensation) 条件における定電位電解によっておこなった．高純度(4N)の CO_2 またはそこに 3%の酸素を加えたガスを基質に用い，いずれも 10 ml/min の流速で電極に供給した．CO_2RR による生成物の定量にはガスクロマトグラフィ質量分析計，および H-NMR を利用した．

３．結果および考察

Fig.1. (a)に高純度 CO_2 ガスを基質に用いた場合の生成物および電流値の電位依存性を示す．低過電圧条件(-2 V vs. Ag/AgCl)では，全電流密度が-54 mA/cm^{-2} と小さい．過電圧を大きくするにつれて全電流密度が増加し，CO_2RR に対する電流効率および電流密度が上昇した．特に，メタンやエチレンなどの多電子還元生成物は高過電圧条件下でのみ観測された．この傾向は既報[1]と同様の傾向を示している。3%の酸素が基質に夾雑している場合の実験結果を Fig.1.(b)に示す．全電位領域において CO_2RR に対する電流効率の低下が確認された．しかし，-4V 条件下においては，酸素存在下であってもメタン(j_{CH4}=-17.8 mA/cm^{-2})およびエチレン(j_{C2H4}=-13.5 mA/cm^{-2})の生成が確認された．これらの結果は，酸素が系に存在している場合でも，十分に電流密度の大きい条件下では，目的とする多電子還元生成物が得られることを示している．当日の発表においては，グローブボックス内で，より純度の高い CO_2 を基質にした場合の CO_2RR の結果を交え，酸素が CO_2RR に与える影響を詳細に報告する．

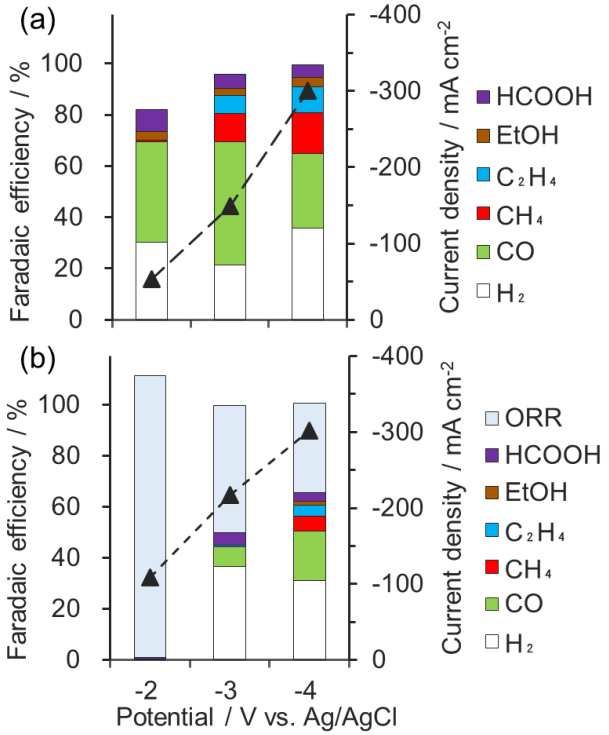


Fig. 1. Faradaic efficiencies of products and total current density at various applied potentials with and without 3% O_2 addition

(1) Ronald L. Cook, Anthony F. Sammells, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 607 (1990)
(2) S. Ma, M. Sadakiyo, R. Luo, M. Heima, M. Yamauchi, P. J. A. Kenis, *J. Power Sources* **301**, 219–228 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N06

Pt 触媒を有する固体高分子形セルを用いた CO_2 電解還元における作用極 H_2 添加の影響

○迫田泰斗 [1]，吉田祐太 [1]，松田翔風 [1]，梅田実 [1]（長岡技術科学大学 [1]）

H_2-addition effect to CO_2 reduction at Pt electocatalyst in polymer electrolyte cell
Taito Sakoda[1], Yuta Yoshida[1], Shofu Matsuda[1], Minoru Umeda[1]　(Nagaoka Univ. Technol.[1])

1．目的

我々は Pt 触媒を有する固体高分子形セルの作用極に CO_2(対極に H_2)を導入することで, CO_2 電解還元による連続的な CH_4 生成を達成した [1]. しかしそのファラデー効率は 10%程度であり，還元電流の大部分が CH_4 生成以外の反応に消費されていることが新たな課題となった．我々はその 1 つに対極 H_2 の作用極へのリークが CH_4 生成効率に影響を与えている可能性を考えた．そこで本検討では，作用極に H_2 を添加することで CO_2 電解還元に H_2 が与える影響について調査した．

2．実験

カーボンペーパーに対極(CE)，作用極(WE)としての 46.2 wt% Pt/C+Nafion 分散液をそれぞれ塗布し，それらで Nafion117 膜を挟み込んで作製した膜電極接合体(MEA)を固体高分子形セルに組み込んだ．セル温度を 40℃に設定し，CE に加湿 Ar/H_2 混合ガス，WE に加湿 Ar/CO_2/H_2 混合ガスをそれぞれ 50 mL min^{-1} で供給した．供給ガスは (i)CE: 50 vol.% H_2, WE: 4 vol.% CO_2, (ii)CE: 100 vol.% H_2, WE: 4 vol.% CO_2, (iii)CE: 100 vol.% H_2, WE: 4 vol.% CO_2 + 0.016 vol.% H_2 の 3 つの条件に設定した 各条件において Cyclic voltammogram(CV)測定および 0.4 V から 0.16 V への電位ステップを行った．生成物分析には Gas Chromatography(GC)を用いた．なお，カラムは DB-WAX，検出器は水素炎イオン化検出器(FID)を使用した．全ての電位は用いた可逆水素電極(RHE)に対して示した．

3．結果および考察

先述の 3 条件で行った CV 測定の結果を Fig. 1 に示す．全ての条件で CV の形状に変化は無く，(iii), (ii), (i)の順で正の電流が重畳していることが分かる．これは作用極に供給された H_2 の定常的な酸化電流に由来していると考えられるため，(iii), (ii), (i)の順で WE に存在する H_2 量が多いことが確認できる．続いて，電位ステップ実験で得られた 3 条件の GC クロマトグラムを Fig. 2 に示す．この図から，どの条件においても Retention time: 1.58 min にて CH_4 由来のピークが検出され，その強度は(i), (ii), (iii)の順で高いことが分かる．検量線を用いて CH_4 生成のファラデー効率を算出すると(i)= 9.9%, (ii)= 8.4%, (iii)= 3.5%となり，作用極に存在する H_2 量が少ないほど高い値を示した．この結果から，作用極に存在する H_2 が CH_4 生成のファラデー効率を低下させている要因の一つであることが明らかとなった．これは作用極に H_2 が存在することで, CH_4 生成に寄与する吸着 CO (Pt-CO)と吸着 H (Pt-H)の比率が変わることに起因していると考えられる．

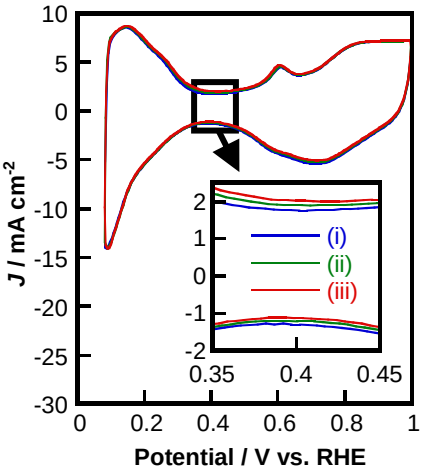


Fig. 1 CVs of Pt/C electrocatalyst at 40°C under different conditions of supplied gas to CE-WE;
(i) 50 vol.% H_2 - 4 vol.% CO_2,
(ii) 100 vol.% H_2 - 4 vol.% CO_2,
(iii) 100 vol.% H_2 - 4 vol.% CO_2 + 0.016 vol.% H_2.

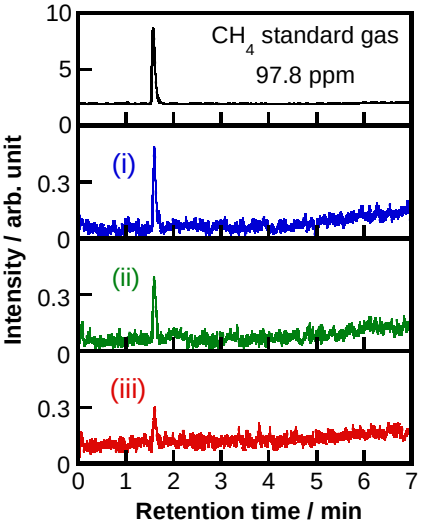


Fig. 2 Gas chromatograms of 97.8 ppm methane standard gas (upper) and the output gas from the WE during potential holding at 0.16 V vs. RHE under different conditions of (i)-(iii).

(1) M. Umeda et al., *Electrochim. Acta* **340**, 135945 (2020).

謝辞 ： 本研究は JSPS 科研費 基盤 (A) 20H00282 の助成を受けたものである．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

セッション3（学生講演）

座長:松田 翔風(長岡技術科学大学)

2021年3月22日(月) 10:45 ～ 11:30 S11会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：電解科学技術委員会

[1N07(学生講演)] Cu電極上の表面修飾が CO_2の電気化学的還元特性に与える影響

○宮﨑 涼[1]、福永 明彦[1] （1. 早稲田大学）

10:45 ～ 11:00

[1N08(学生講演)] トルエン直接電解水素化電解槽における随伴水の制御

○大井 翔太[1]、長澤 兼作[2]、髙村 徹[3]、三須 義竜[3]、松岡 孝司[3]、光島 重徳[2,4] （1. 横浜国立大学　理工学部、2. 横浜国立大学　先端科学高等研究院、3. ENEOS株式会社　中央技術研究所、4. 横浜国立大学　工学研究院）

11:00 ～ 11:15

[1N09(学生講演)] 固体高分子形水電解の分極分離法によるアノード多孔質移動層の評価

○石田 泰基[1]、長澤 兼作[2]、佐野 陽祐[3]、黒田 義之[2,4]、光島 重徳[2,4] （1. 横浜国立大学　理工学部　、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、4. 横浜国立大学大学院　工学研究院）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1N07

Cu 電極上の表面修飾が CO_2 の電気化学的還元特性に与える影響

○宮崎涼[1]，福永明彦[1]，（早稲田大学、応用化学科[1]）

Effect of Surface Modification on Cu Electrode for CO_2 Electrochemical Reduction Properties

Ryo Miyazaki,[1] and Akihiko Fukunaga[1] (Waseda Univ.[1])

１．目的

地球温暖化対策の一つとして、CO_2 から効率的に有用な化学物質を合成するカーボンリサイクルが近年注目されている。中でも CO_2 の電解還元は、昼間の余剰な再生可能エネルギーを利用することにより、CO_2 フリーな化学品等を製造できる可能性があるため、期待が大きい研究開発である。従来の研究において Zn、Ag、Au を電極して用いると、2 電子還元により CO が主に生成することが知られている。また Sn を電極に用いると HCOOH が主成分となることが報告されている。一方 Cu を電極として電解還元を行うと、2 電子還元に留まらず、6 電子以上の還元が進み、CH_3OH や CH_4 等の炭化水素を生成することが知られている。Cu を電極とした場合、電極表面に Cu_2O が形成されているケースが多い。本研究においては、Cu 箔をイオンボンバードにより表面修飾した Cu 電極を作製し、その CO_2 の電気化学的還元特性を調べ、表面修飾の影響について検討した。

２．実験

試料は、Cu 箔（厚さ 0.1mm，99.99+%）をイオンボンバード処理により表面修飾したものと、未処理のものを用意した。H 型セルを用いて CO_2 を飽和溶存した 0.5MKHCO$_3$ 溶液中で、CO_2 を通気しながらポテンショスタット（HOKUTO DENKO HZ-7000）を用いて LSV 測定を行った。また、-1.6V, -1.7V, -1.8V vs. Ag/AgCl で 220～300 分間電解を実施した。これらの測定には、対極には白金メッシュ、参照極には Ag/AgCl(3.3MKCl)を用いた。ガス生成物はガスクロマトグラフィー（Shimazu GC-2014）、液生成物はイオンクロマトグラフィー（DeioneX ICS-2100）または HSS-GC-MS（Agilent Technologies 7697A）を用いて分析し、各生成量から生成物のファラデー効率(FE)を求めた。また各試料については FE-SEM（株式会社日立ハイテクフィールディング S-4500S）及び XPS（JEOL JPS-9010TR）を用いて観察、解析を行った。

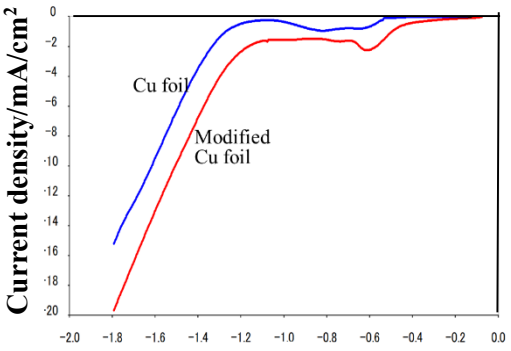


Fig.1 LSV curves of surface modified Cu foil and Cu foil. (50mV/s)

３．結果および考察

表面修飾した Cu 箔と未処理の Cu 箔の KHCO$_3$ 中の LSV 測定結果を Fig.1 に示す。表面修飾により CO_2 の還元性能が高くなることが分った。また、Fig.2 に示すように 2 電子還元の生成物の一つである HCOOH の生成効率（ファラデー効率）が、表面修飾により、未処理の試料に較べて各電位において高くなることが分った。その値は、今回の実験条件ではそれぞれ-1.6V の時が最も高く 48%を示した。その他の生成物についても違いが認められた。Cu 箔上への表面修飾の影響とその機構について報告する予定である。

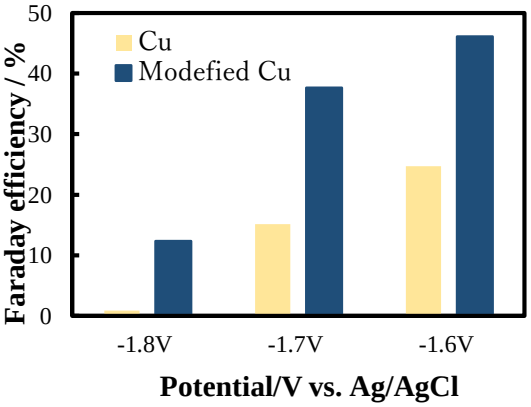


Fig. 2 Faraday efficiency of HCOOH formation.

謝辞：本研究の一部は、「2020 年度早大理工総研－JXTG エネルギーFS 研究助成」を受けて行ったものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N08

トルエン直接電解水素化電解槽における随伴水の制御

○大井翔太[1]，長澤兼作[2]，髙村徹[3]，三須義竜[3]，松岡孝司[3]，光島重徳[2,4]
（横浜国大 理工学部[1]，横浜国大 IAS[2]，ENEOS 中央技術研究所[3]，横浜国大 工学研究院[4]）

Control of transport water in toluene direct electro-hydrogenation electrolyzer
Shota Ooi,[1] Kensaku Nagasawa,[2] Toru Takamura,[3] Yoshitatsu Misu,[3] Koji Matsuoka,[3] and Shigenori Mitsushima[2,4]
(College of Engineering Science, Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.,[2] Central Technical Research Laboratory, ENEOS Corp.,[3] Faculty of Engineering, Yokohama National Univ.[4])

１．目的

現在、再生可能エネルギー利用における時間的、空間的偏在性の問題を解決するため、再生可能エネルギー由来の水素を大規模貯蔵、大規模輸送するエネルギーキャリア技術の開発が進められている。中でもトルエン(TL)-メチルシクロヘキサン(MCH)系の有機ハイドライドシステムは効率、安全性および取り扱いの点で優位である。本研究室はこれまでプロトン交換膜(PEM)を介して TL の水素化と水電解を同時に行う電解合成技術の向上に取り組んできた。水素化を行うカソードでは TL の触媒層への物質移動が重要である[1]。TL の反応場への供給を阻害する大きな要因の一つとしてアノードからの PEM を介して移動する随伴水が挙げられる。随伴水がカソード触媒層に蓄積することで TL 拡散が阻害され、電流効率が低下するが、その挙動は明らかになっていない。本研究では、トルエン直接電解水素化電解槽における随伴水量を制御することを目的として、電流密度、硫酸濃度およびセル温度の随伴水量への影響を評価した。

２．実験

アノードに酸素発生用 DSE®(デノラ・ペルメレック(株))、PEM には Nafion117®(DuPont)を用いた。カソードには、PtRu/C(TEC61E54, TKK)触媒と 5%Nafion®分散液(DuPont)が Nafion/Carbon(重量比) = 0.8 となる触媒インクをバーコータでカーボンペーパー(10BC, SGL carbon ltd.)上に塗布したものを用いた。このとき触媒金属担持量は 0.5 mg cm^{-2} とした。このカソードと PEM を 120℃、15 MPa で 3 分間ホットプレスしてカソード-膜電極接合体とした。運転条件はアノードに 0-1.5 mol L^{-1} の H_2SO_4 を 10 mL min^{-1}、カソードに 10 %TL(対 MCH 比)を 10 mL min^{-1} で循環し、セル温度は 50-80℃で評価した。電気化学測定として 0.1-0.4 A cm^{-2} での定電流電解を 20 分間行い、電解後、リザーバー内の排出水の重量を測定することで随伴水量を評価した。

３．結果および考察

随伴水は電気浸透と拡散によって PEM を透過し、随伴水流束は $w/At = M(ni/F - D\Delta C/d)$ (式 1)で与えられる[2]。$w, A, t, M, n, i, F, D, \Delta C, d$ はそれぞれ透過水重量、膜面積、電解時間、水の分子量、1 プロトンあたりの随伴水分子数、電流密度、ファラデー定数、水の拡散係数、水の濃度差、膜厚を示す。Fig. 1 に 60℃、各硫酸濃度における随伴水流束の電流密度依存性を示す。各硫酸濃度で 0.1-0.4 A cm^{-2}(1.5 mol L^{-1} は 0.2-0.4 A cm^{-2})において、随伴水流束と電流密度は一次の関係であり、$D\Delta C/d$ を定数とみなした(式 1)が適用できる。硫酸濃度の増加に対して切片成分、(式 1)の拡散項-$MD\Delta C/d$ が負の方向に絶対値が増大した。これはアノードからカソードへの随伴水の移動方向とは逆向きに拡散の駆動力が生じていることを示し、随伴水流束の抵抗成分となる。カソード側で検出される随伴水はアノードより低濃度の硫酸であり、アノード硫酸濃度が大きくなるにつれて、アノードとカソードの間の硫酸濃度差も大きくなり、これが浸透圧という形で拡散駆動力となったと考えられる。

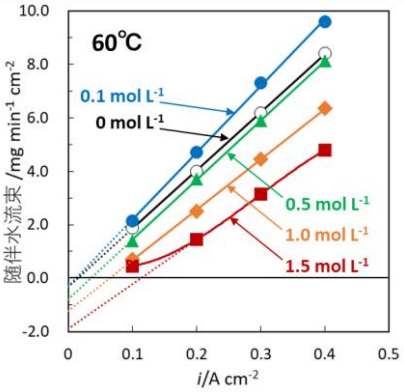


Fig. 1　60℃、各硫酸濃度における随伴水流束の電流密度依存性

４．謝辞

本研究は、トヨタ・モビリティ基金により支援を受けている。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, Y. Sawaguchi, A. Kato, Y. Nishiki, S. Mitsushima, *Electrocatalysis*, 8, 164, (2017).
(2) T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *J. Electrochemical Society*, 138, 2334, (1991).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N09

固体高分子形水電解の分極分離法によるアノード多孔質移動層の評価

○石田泰基[1]，長澤兼作[2]，佐野陽祐[3]，黒田義之[2,4]，光島重徳[2,4]
（横浜国大 理工学部[1]，横浜国大 IAS[2]，三菱マテリアル 中央研究所[3]，横浜国大大学院 工学研究院[4]）

Evaluation of anode porous transport layers by polarization separation method on PEM water electrolysis
Taiki Ishida,[1] Kensaku Nagasawa,[2] Yosuke Sano,[3] Yoshiyuki Kuroda,[2,4] and Shigenori Mitsushima[2,4]
(College of Engineering Science, Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Science, Yokohama National Univ.,[2] Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corp.,[3] Faculty of Engineering, Yokohama National Univ.[4])

1．目的

近年、地域的・時間的偏在性を伴う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では高い電流密度での運転が可能である一方、貴金属の使用による高コスト等の課題がある。現在、貴金属使用量の削減や部材開発が進められているが、その中でも多孔質移動層は固体高分子形水電解の高効率化のための重要な要素の一つである[1]。そのため、電解槽内の分極を把握し、正確に分離・評価することが重要な技術であり、参照極を用いた電位測定が有用となる。本研究では、電解槽内に参照極を有する構造により、膜抵抗の除去およびアノードとカソードの分極分離を行い、異なるアノード多孔質移動層の間でのアノード分極の評価を行った。

2．実験

測定には 1 cm^2 の小型電解槽を用いた。膜-電極接合体(MEA)は、アノードに IrO_x(TKK)、カソードに Pt/C(TKK)、電解質膜に Nafion®115(Du Pont)を使用した。アノード及びカソード多孔質移動層に孔径 600 μm の Pt めっき Ti 多孔質体(MMC)及びカーボンペーパー(39BC、SIGRACET®GDL)を用いた。参照極は電解質膜に水素吸蔵 Pd 電極(PdH)を 0.5 M H_2SO_4 液絡を介して導通をとり、アノードとカソード触媒層の端部の位置を水平方向に 0.5 mm ずらすことで電極近傍の電位を測定した。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、2 ml/min で純水を供給した。電気化学測定として、クロノアンペロメトリー(CA)及び交流インピーダンス測定(EIS)を行った。

3．結果および考察

CA 時の参照極間の電位差から求まる抵抗分極は EIS の高周波切片から求まる抵抗の 80 %であった。Figure 1 にアノード・カソードの両側の参照極を用いて計測したアノード・カソード分極曲線および参照極の位置が電極/電解質膜界面から 10 %(= (100-80)/2) と等価として膜抵抗を除いた分極曲線のターフェルプロットを示す。カソード側の膜抵抗を除去した分極曲線は、外挿したターフェルスロープにほぼ一致しており、差分となる物質移動の影響は見られなかった。一方、アノード側の膜抵抗を除去した分極曲線では、アノード電位 1.4 V vs. PdH 付近以上で外挿値からずれ始め、特に高電流密度域ではカソードより大きな物質移動抵抗の影響を受けていることが分かった。これは、電子供給による水素発生のみであるカソード側に対し、アノード側は発生した酸素気泡が触媒層から多孔質移動層を通じて排出される際に、反応基質である水が触媒層への供給阻害を受けることに起因すると考えられる。また、参照極間の電位差から求まる抵抗は多孔質移動層の接触抵抗とは独立に膜のイオン抵抗を計測できることから、接触抵抗の増加の評価にも有効であると考えられる。

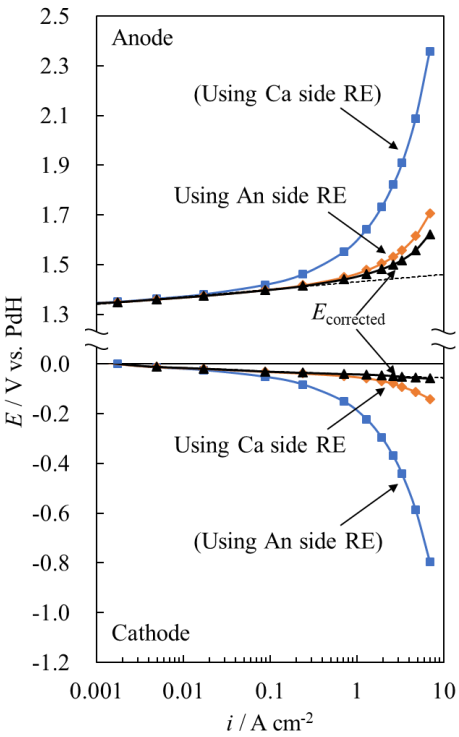


Fig. 1. The Tafel plots of anode and cathode polarization curves using reference electrodes of anode or cathode sides, and the membrane *iR* removed polarization curves.

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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

セッション4（一般講演）

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)

2021年3月22日(月) 11:30 ～ 12:15 S11会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：電解科学技術委員会

[1N10(一般講演)] 吸水電解質セルを用いた水電解ー燃料電池可逆作動特性

○田中 孝明[1]、Vediyappan Veeramani[1]、松本 広重[1] （1. 九州大学）

11:30 ～ 11:45

[1N11(一般講演)] 修飾グラフェンを担体に用いた $IrRuO_x$合金ナノ粒子水電解アノード触媒の開発

○原 正則[1]、Joshi Prerna[1]、Yadav Rohit[1]、吉村 雅満[1] （1. 豊田工業大学）

11:45 ～ 12:00

[1N12(一般講演)] 気相法により作製した IrO_2/TiO_2(110)表面系の酸素発生反応特性

○轟 直人[1]、林 謙汰[1]、横井 瑞穂[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学）

12:00 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1N10

吸水電解質セルを用いた水電解 - 燃料電池可逆作動特性

○田中孝明，Vediyappan Veeramani，松本広重（九州大学）

Fuel cell and water electrolysis reversible operation using the mechanism of water-absorbing electrolyte cell

Takaaki Tanaka, Vediyappan Veeramani, and Hiroshige Matsumoto (Kyushu Univ.)

１．目的

我々は新規水電解の手法として、水の供給パスとして電解質を用いる吸水電解質セルの検討を進めている（Fig.1）。本セルは、撥水ガス拡散層・触媒層・電解質層から構成されており、典型的には炭素繊維等でできた多孔体に撥水膜を圧着することでガス拡散層に撥水性を与えられる。電解質中に供給される水は撥水層でせき止められる構造となっており、気液が分離されるため、液体の水を含まない水素ガスおよび酸素ガスが得られる [1]。一方、この構造によっては燃料電池の作動も可能であり、水電解-燃料電池可逆運転が可能となる。本研究では、吸水電解質セルを用いた水電解-燃料電池可逆作動について検討を行った。種々の電極触媒を用いた時の可逆作動特性について報告する。

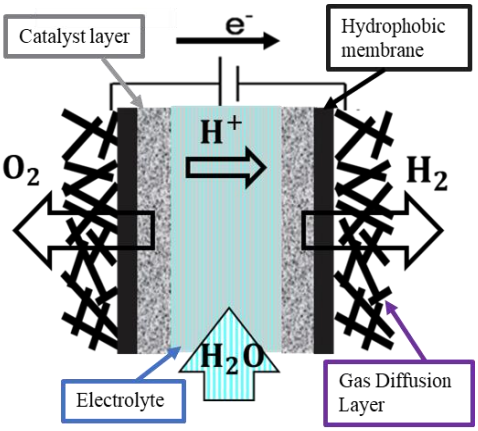


Fig.1 Schematic image of water-absorbing electrolyte cell

２．実験

吸水電解質セルを構成する撥水ガス拡散層は以下の手順で作製した。NMP を分散媒として用い、PTFE ナノ粒子、PVDF、Acetylene Black の混合液をビーズクラッシャーで混合し、撥水膜スラリーを調製した。アルミホイル上に，作製した撥水膜スラリーをアプリケーターにより塗布し撥水膜を作製した。撥水膜をカーボンペーパーにホットプレス機で転写することで撥水ガス拡散層を得た。撥水ガス拡散層上に触媒（燃料極側：白金担持カーボン Pt/C、空気極側：白金担持カーボン Pt/C または酸化イリジウム IrO_2）をスプレー塗布した。電解質に Nafion117 を用いて MEA を作製し、水電解-燃料電池可逆試験を行った。試験は温度 25℃または 80℃で行い、供給ガスに水素 100%と酸素 99%を用いた。供給ガス圧は 0.1MPa、供給水圧は 0.05MPa 電流電圧特性を得た。作動手順は燃料電池作動、水電解作動の順に行った。

３．結果および考察

作製した MEA を用いて水電解-燃料電池可逆試験を行った結果を Fig.2 に示す。電流密度が正の方向が燃料電池作動、負の方向が水電解作動である。燃料極と空気極両方に Pt/C を用いることで燃料電池作動が可能であることが明らかになった。また燃料極に Pt/C、空気極に IrO_2 を用いることで水電解作動が可能であることが明らかになった。このことから、空気極の触媒に酸化還元反応（ORR）と酸素発生反応（OER）の両方に高い活性を示す触媒を用いることで、吸水電解質セルによる水電解-燃料電池可逆作動が可能であることが示唆された。燃料電池作動を行った際、80℃より 25℃の方が高性能であることは、水の飽和蒸気圧が大きくなったことが原因であると考えられる。燃料ガスに含まれる水素の割合が低下したためである。ORR と OER 両方に高い活性を示す触媒を用いれば、燃料電池および水電解の両方において良好な作動が期待される。

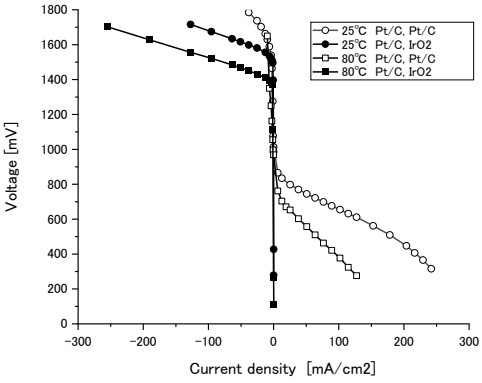


Fig. 2 [○] I-V characteristic Pt/C-Pt/C at 25℃
[●] I-V characteristic Pt/C-IrO_2 at 25℃
[□] I-V characteristic Pt/C-Pt/C at 80℃
[■] I-V characteristic Pt/C-IrO_2 at 80℃

謝辞 本研究は、CREST「エネルギーキャリア」（JPMJCR1442）の支援を受けたものである。

(1) Yuki Terayama, et al., Preparation of hydrophobic electrocatalyst layer and inorganic porous electrolyte layer for water absorbing porous electrolyte electrolysis cell, International Journal of Hydrogen Energy, 2018 , Volume 43, Issue27, pp11903-pp11912.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N11

修飾グラフェンを担体に用いた $IrRuO_x$ 合金ナノ粒子水電解アノード触媒の開発

○原　正則, Prerna Joshi, Rohit Yadav, 吉村雅満（豊田工大）

Development of $IrRuO_x$ nano-particles supported on heteroatom-doped graphene for anode catalyst of water electrolysis

Masanori Hara, Prerna Joshi, Rohit Yadav, Masamichi Yoshimura (Toyota Tech. Inst.)

１．諸言

近年，再生可能エネルギー由来の電力の有効利用法として，固体高分子形水電解槽での水素製造によるエネルギー貯蔵の研究が進められている．しかし，貴金属触媒の使用による高コストや触媒耐久性が不十分といった課題があり [1]，高活性かつ高耐久性を有する電極触媒，特に酸素発生反応(OER)用の新規アノード触媒の開発が求められている [2]．これまで，本研究グループでは RuO_2 触媒との合金化や担体への異種元素（N および B）ドープにより IrO_2 の触媒活性が向上することを明らかにしてきた [3,4]．本研究では，N および B ドープグラフェンを担体に用いた $IrRuO_x$ 触媒の合成および OER に対する触媒活性の評価を行った．

２．実験

触媒担体に用いる異種元素ドープグラフェン（N および B ドープ還元型酸化グラフェン: N-rGO，B-rGO）は，グラファイトの化学剥開処理（改良 Hummers 法）により作製した rGO を，尿素もしくは酸化ボロンと混合した後, 不活性雰囲気にて加熱処理(~1000°C)を行うことで合成した [3,4]. $IrRuO_x$ / N-rGO 触媒および $IrRuO_x$ / B-rGO 触媒は，H_2IrCl_6 および $RuCl_3$ 錯体（Ir : Ru = 1 : 1）と，N-rGO もしくは B-rGO を混合し，80°C で 6 時間攪拌後，150°C で 4 時間水熱処理を行うことにより合成した．触媒の評価は，透過電子顕微鏡(TEM)，X 線光電子分光(XPS)により行い，触媒活性は回転ディスク電極(RDE)を用いた 0.5 M H_2SO_4 溶液中における電気化学測定より評価した．

３．結果および考察

Fig. 1(a)に $IrRuO_x$ / N-rGO，Fig. 1(b)に $IrRuO_x$ / B-rGO の TEM 像を示す．$IrRuO_x$ / N-rGO 触媒では平均粒径 1.7 ± 0.3 nm，$IrRuO_x$ / B-rGO 触媒では平均粒径 1.7 ± 0.3 nm のナノ粒子が担体（N-rGO，B-rGO）上に分散して担持されていることが分かる．各触媒の XPS 測定より，$IrRuO_x$ 触媒の Ir/Ru 比は 1 : 1 であり，Ir のピークが低束縛エネルギー側に移動することが分かった．また，硫酸中における RDE 測定より求めた各触媒の 1.55 V における OER 活性を Fig. 2 に示す．$IrRuO_x$ / N-rGO および $IrRuO_x$ / B-rGO 触媒上では，担体に rGO を用いた $IrRuO_x$ / rGO 触媒に比べて OER 活性がそれぞれ約 2.1 倍および約 4.4 倍に向上した．これより，担体へのN や B のドープによる担体－$IrRuO_x$ 粒子間での電子授受により触媒の電子状態が修飾され、OER 活性が大きく向上することが示された．さらに，1.20 ~ 1.65 V 間の電位サイクル試験より，$IrRuO_x$ / B-rGO 触媒上では触媒の耐久性も向上することが確認された. これは, 担体－触媒粒子間の結合が強くなったためと考えられる．以上より，異種元素による担体修飾は触媒性能向上に対する有望な手法の一つであることが示された．

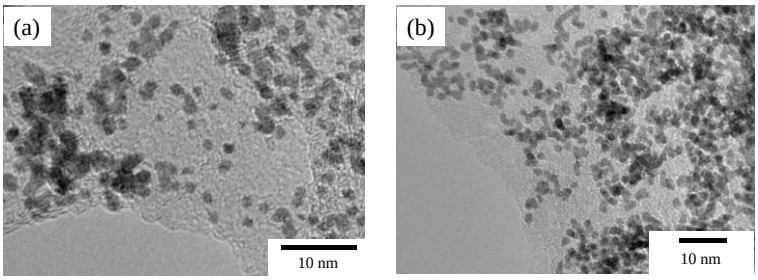


Fig. 1 TEM images of $IrRuO_x$ supported on (a) N-doped rGO ($IrRuO_x$ / N-rGO) and (b) B-doped rGO ($IrRuO_x$ / B-rGO) catalysts.

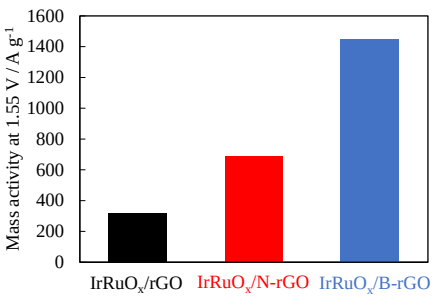


Fig. 2 Mass activity for OER on $IrRuO_x$ catalysts on rGO, N-rGO, and B-rGO supports.

(1) M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 4901 (2013).
(2) E. Antolini, *ACS Catal.* **4**, 1426 (2014).
(3) M. Hara, R. Badam, G. J. Wang, H.-H. Huang, M. Yoshimura, *ECS trans.* **85**, 27 (2018).
(4) P. Joshi, H.-H. Huang, M. Hara, M. Yoshimura, *Catal. Sci. Technol.* **10**, 6599 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N12

気相法により作製した IrO_2/TiO_2(110)表面系の酸素発生反応特性

○轟直人[1,2]，林謙汰[1]，横井瑞穂[2]，和田山智正[1]（東北大[1], JST さきがけ[2]）

Oxygen Evolution Properties of IrO_2/TiO_2(110) Surfaces Prepared by Dry Process

Naoto Todoroki[1,2], Kenta Hayashi[1], Mizuho Yokoi[1], and Toshimasa Wadayama[1] (Tohoku Univ.,[1] JST PRESTO[2])

１．目的

Ir 酸化物（IrO_x, IrO_2）は遷移金属酸化物の中でも比較的高い酸素発生反応（OER）活性と強酸環境中での耐食性を併せ持つことから、固体高分子型水電解（PEMWE）のアノード触媒として用いられている。現在、PEMWE のコスト低減に向け、Ir 酸化物触媒の使用量低減と高耐久化を目的に、様々なアプローチによる新規アノード触媒開発が進められている [1]。近年、Ir 酸化物を TiO_2 担体上に担持することにより活性および耐久性が向上することが報告された [2]。また、第一原理計算による検討から TiO_2 担体を用いることによる活性向上は TiO_2 担体と Ir 酸化物間の電荷移動に起因することが示唆されているが [3]、触媒－担体間の相互作用が Ir 酸化物のサイズ（厚さ）によってどのように変化するかは明らかになっていない。本研究では、アークプラズマ蒸着（APD）法により IrO_2 を Nb ドープ TiO_2(110)基板上に堆積した試料をモデル触媒とし、OER 活性に及ぼす堆積膜厚の影響を調査した。

２．実験

ルチル構造の Nb ドープ TiO_2(110)（Nb = 1 wt %）単結晶を基板に用い、Ar^+スパッタおよび酸素分圧下の熱処理により表面清浄化し、酸素分圧（~5×10^{-1} Pa）下で Ir を所定量（質量膜厚 2, 4, 6 nm）APD 堆積した。その後、 APD 堆積時と同酸素分圧下で 350 °C, 30 分間の熱処理を施し、IrO_2/TiO_2(110)モデル触媒を得た。試料構造は XRD, STM, 表面化学状態は XPS により評価した。電気化学測定として、 N_2 脱気した 0.1 M $HClO_4$ 溶液中でリニアスイープボルタンメトリー（LSV）を行い、得られた分極曲線中の電流密度 5 μA cm^{-2} の電位を OER 過電圧として、モデル触媒の OER 活性を評価した。

３．結果および考察

XRD の結果から、IrO_2 はその堆積層厚に関わらず TiO_2 基板に整合して基板面直方向に(110)面が優先配向していることがわかった。Fig.1 (a) に OER 分極曲線を示す。6nm 試料の OER 過電圧は約 1.58 V であり、既報の 8nm-IrO_2/TiO_2(110)試料と一致した [4]。これに対し、4nm および 2nm 試料の過電圧はそれぞれ約 1.49 V, 1.47 V となり、IrO_2 層厚が薄くなるほど低電位側にシフトした。

Fig.1(b)に波形分離した Ir4f 軌道の XP スペクトルを示す。図中の赤線は Ir4+に相当するバンドであり、6nm 試料の Ir4f7/2 軌道のピーク位置（62.0 eV）は既報 IrO_2 の値 [5] と一致した。この Ir4+のピークは堆積層厚が減少するにつれ徐々に低結合エネルギー側にシフトした。更に、2nm 試料では Ir3+に相当するバンド（緑線）が 62.3 eV に出現した。以上の結果より、IrO_2 堆積層厚の減少にしたがう OER 過電圧の低下は、IrO_2 の電子状態の変化と Ir3+の生成に起因すると考えられる。

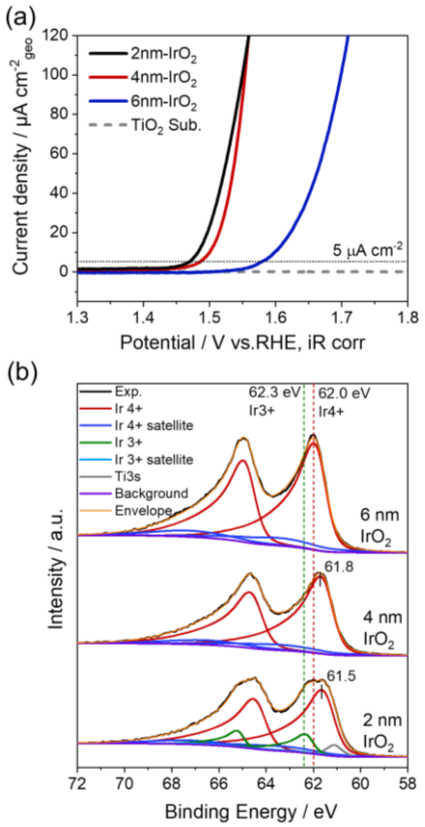


Fig.1 (a) OER polarization curves. (b) Ir4f core-level XP spectra.

参考文献

(1) X.-K. Gu et al., *J. Catal.* 2020, 388, 130.
(2) E. Oakton et al., *ACS Catal*. 2017, 7, 2346.
(3) J. Cheng et al., *ACS Catal*. 2019, 9, 6974.
(4) D.-Y. Kuo et al., *J. Am. Che. Soc.*, 2017, 139, 3473.
(5) S. J. Freakley et al., *Surf. Interface Anal.* 2017, 49, 794.

謝辞：本研究の一部は科研費基盤研究（B）、JST さきがけ、日本金属学会フロンティア研究助成、山口育英奨学会の支援により実施されました。関係各位に感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

セッション5（学生講演）

座長:黒田 義之(横浜国立大学)

2021年3月22日(月) 13:15 ～ 14:00 S11会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：電解科学技術委員会

[1N13(学生講演)] 導電性ダイヤモンドパウダー充填電解フローセルによる有機物の電解特性評価

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

13:15 ～ 13:30

[1N14(学生講演)] 金属ナノ粒子担持遷移金属ダイカルコゲナイド触媒の電気化学特性

○田鎖 玲子[1]、北野 翔[1]、Kowalski Damian[1]、青木 芳尚[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

13:30 ～ 13:45

[1N15(学生講演)] 海水電解において選択的酸素発生活性を示すマンガン酸化物触媒

○村上 愛[1]、恒川 舜[1]、今井 麻人[1]、小林 大介[1]、吉田 真明[1,2]、中山 雅晴[1,2] （1. 山口大院創成科学、2. ブルーエナジーセンター）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1N13

導電性ダイヤモンドパウダー充填電解フローセルにおける有機化合物の電解特性評価

○中村駿介[1]，近藤剛史[1]，東條敏史[1]，湯浅　真[1]（東理大[1]）

Electrolysis of organic compounds at boron-doped diamond powder-packed electrolytic flow cells
Shunsuke Nakamura,[1] Takeshi Kondo,[1] Toshifumi Tojo[1] and Makoto Yuasa[1] (Tokyo University of Science[1])

１．目的

導電性ダイヤモンド（BDD）は水溶液中で高電位を印加することで OH ラジカルを効率的に生成する。OH ラジカルは高い酸化力を持つ活性種であり、有機物の分解が可能であることから水処理への応用が期待されている[1]。一方、化学気相成長（CVD）法により作製される BDD 薄膜は、その作製プロセス上、形状やサイズ、基板材料に制限があることが課題であり、大面積化が難しいことから実用化には不向きであった。そこで、BDD 薄膜上に導電性ダイヤモンドパウダー（BDDP）をバインダレスで堆積させた BDDP 充填電極を開発し、これにより有機物を効率的に分解できることがわかった。そこで本研究では、BDDP 充填電極のフローセル化を考案、作製し、流量や BDDP 充填量の最適化を行うことで有機物の分解効率向上を目指した。

２．実験

アクリル樹脂製のフローセルを独自に設計、作製し、BDDP をアノードとして充填することで電解フローセルを構築した。BDDP はマイクロ波プラズマ CVD 法により粒子径 40～60 μm のダイヤモンド粒子 (DP) 表面に BDD 層を成長させたものを使用した。電解目的物質にはメチレンブルー（MB）を用いた。50 μM MB 水溶液 30 mL を定電圧電解（5 V）し、1 時間おきに紫外可視吸光光度法によって濃度変化を追跡することで評価を行った。また、流量や BDDP 充填量を変えることで電解効率の最適化を行った。OH ラジカル生成量の測定には蛍光プローブ法を用いた。

３．結果および考察

BDDP 充填電解フローセルによる MB 定電圧電解を行ったところ、各 BDDP 充填量において被電解液の流量が 2.0 mL/min よりも 0.5 mL/min の方が MB 濃度の減少速度が大きいという結果が得られ、電解時間が約 60 min 短縮されることが示された（Fig. 1）。この理由として、小さい流量であることにより、BDDP 充填層における滞留時間が増加したためであると考えられる。また、BDDP 充填量が 1.6 g の方が 0.8 g の時と比較すると MB 濃度の減少速度が大きいという結果が得られた（Fig. 1）。これは、BDDP 充填量が増加したことにより電極表面積が増加したためであると考えられる。続いて蛍光プローブ法による OH ラジカルの検出を行った。テレフタル酸ナトリウム水溶液を BDDP 充填電極によって 5 V、30 min で定電圧電解を行った。OH ラジカルと反応して生成される 2-ヒドロキシテレフタル酸（HTPA）の検出を蛍光光度法によって行ったところ、BDDP 充填量が増加するにつれてピーク強度が大きくなるという結果が得られた（Fig. 2）。このことから OH ラジカルの生成量は BDDP 充填量に依存し、OH ラジカルの生成量が増加したことで電解効率が向上したことが示された。

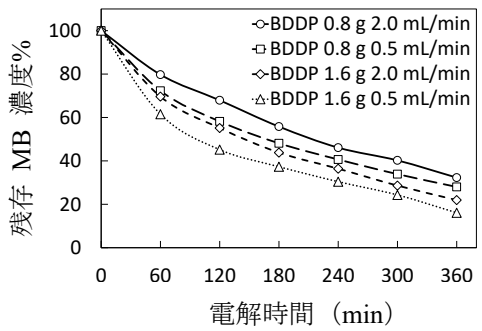


Fig.1 残存 MB 濃度%の経時変化（各 BDDP 充填量、流量）

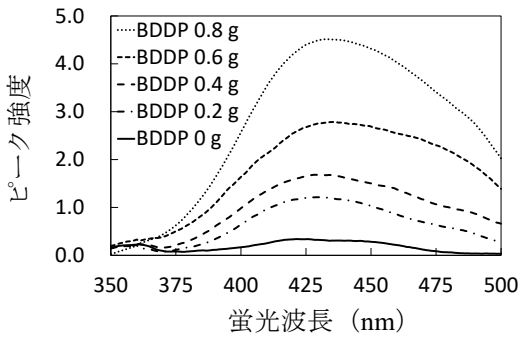


Fig.2 生成した HTPA の蛍光スペクトル

(1) H. Li et al., *Electrochim. Acta*., 291 (2018) 335-342.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N14
金属ナノ粒子担持遷移金属ダイカルコゲナイド触媒の電気化学特性

○田鎖玲子，北野翔，Damian Kowalski，青木芳尚，幅崎浩樹
(北海道大学)

Electrochemical properties of metal nanoparticle-loaded transition metal dichalcogenide catalysts

Reiko Tagusari，Sho Kitano，Damian Kowalski，Yoshitaka Aoki，Hiroki Habazaki
(Hokkaido Univ)

1. 目的　アンモニアの電気化学的な酸化は，アンモニア燃料電池のアノード反応や，工業排水の浄化などに用いられる重要な反応である。しかしながら，従来の Pt や Ir ナノ粒子といったアンモニア酸化電極触媒は，反応中間体である原子状吸着窒素による被毒を受けやすいという問題がある[1]。電極触媒表面における基質分子の吸着・脱着には，触媒の電子状態が強く関与する。一方で，金属ナノ粒子は，酸化物などの担体に担持されると，その電子状態が変化することが知られている[2]。金属ナノ粒子を適切な担体に担持して電子状態を制御出来れば，電極触媒の耐被毒性が向上することが期待される。そこで，本研究では，導電性 WS_2 を触媒担体とすることで，Ir 触媒表面の電子状態を制御し，アンモニア酸化反応における Ir 触媒の耐被毒性向上を試みた。

2. 実験　触媒担体である WS_2 は既報に従って水熱法[3]により合成した。Ir ナノ粒子は，$IrCl_3・3H_2O$ をエチレングリコール/H_2O 混合溶媒中において，140°C で液相還元することにより分散液の状態で合成した。得られた WS_2 粉末を，Ir ナノ粒子分散液中に懸濁させ，24 時間，室温で撹拌することで Ir ナノ粒子を担持した。また，比較のために，同様の手法にて Ir ナノ粒子を市販のカーボンブラック上に担持した。試料の結晶状態および電子状態は，X 線回折（XRD）および X 線光電子分光法（XPS）によりそれぞれ評価した。試料のアンモニア酸化反応に対する電極触媒活性は，合成した試料を 0.14 mg cm^{-2} 担持したグラッシーカーボン電極を作用極，Ar 飽和の 1.0 mol dm^{-3} KOH / 0.10 mol dm^{-3} NH_3 水溶液を電解液とする回転ディスク電極法により評価した。参照電極には Hg/HgO 電極を，対極には Pt 線をそれぞれ用い，掃引速度は 5.0 mV s^{-1} とした。

3. 結果および考察　得られた複合材料を XRD により評価したところ，水熱合成によって得られた WS_2 は正方晶，Ir ナノ粒子担持 WS_2（Ir/WS_2）は六方晶の WS_2 と立方晶の金属 Ir のパターンを示した。正方晶 WS_2 は準安定相であるため，Ir ナノ粒子を担持する際に安定相である六方晶 WS_2 に変化することがわかった。SEM および TEM 観察より，WS_2 はリボン状の形状であったが，Ir/WS_2 は粒塊状に形態が変化したことがわかった。また，Ir/WS_2 においては，粒径 3-5 nm 程度の金属 Ir ナノ粒子が担持されたことを確認した。Ir/WS_2 および Ir/C の Ir 4f XPS スペクトルを図 1 に示す。Ir/C の Ir $4f_{7/2}$ ピーク結合エネルギーは 60.5 eV となり，カーボン上の Ir ナノ粒子は 0 価の金属状態であることがわかった。一方，Ir/WS_2 ではピークが Ir/C よりも高エネルギー側にシフトしており，WS_2 上の Ir ナノ粒子は高酸化状態にあることが明らかとなった。Ir/WS_2 および Ir/C 電極を用い，1.0 mol dm^{-3} KOH / 0.10 mol dm^{-3} NH_3 水溶液中においてサイクリックボルタメトリー行った結果を図 2 に示す。Ir/C の場合には，0.6 V vs RHE 付近にアンモニア酸化による電流増大と，より高電位な領域で Ir 表面への原子状窒素被毒による電流減少が見られた [1]。一方で，Ir/WS_2 の場合には，アンモニア酸化による最大電流密度は Ir/C よりも低かったが，高電位における電流密度の減少はほとんどみられなかった。これらの結果から，担体として WS_2 を用いることで，Ir ナノ粒子の電子状態を酸化的に制御し，アンモニア酸化反応における耐被毒性を向上させることに成功した。

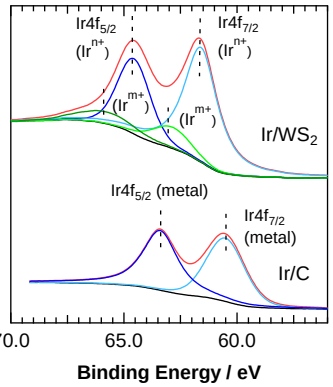


図 1 各試料の Ir 4f XPS スペクトル

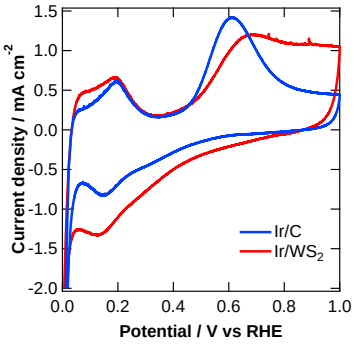


図 2 各試料の 1.0 mol dm^{-3} KOH / 0.10 mol dm^{-3} NH_3 水溶液中におけるサイクリックボルタモグラム

[1] N. M. Adli *et al., J. Electrochem. Soc.,* **165** (15) J3130-J3147 (2018).
[2] A.E. Russell *et al., J. Power Sources,* **96(1)**, 226-232 (2001).
[3] Q. Liu *et al., Adv. Mater.* **27**, 4837–4844 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N15

海水電解において選択的酸素発生活性を示すマンガン酸化物触媒

○村上　愛[1]，恒川　舜[1]，今井麻人[1]，小林大介[1]，吉田真明[1,2]，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]）

Manganese Oxide Catalyst Showing Selective Oxygen Evolution Activity in Seawater Electrolysis
Ai Murakami,[1] Shun Tsunekawa,[1] Asato Imai,[1] Daisuke Kobayashi,[1] Masaaki Yoshida,[1,2] and Masaharu Nakayama[1,2]
(Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,[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用いた水の電気分解は，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。特に海水は地球上の水分の 97.5 %を占めることから，海水の直接電解による水素製造は非常に魅力的である。Cl^-イオンを含む水溶液を電解すると，カソードでは水素が発生し，アノードでは塩素発生反応(CER; Chlorine Evolution Reaction)と酸素発生反応(OER; Oxygen Evolution Reaction)が競合する。塩素は毒性・腐食性を有するため，OER に選択性をもつ触媒の開発は水素製造を行う上で重要である。今回，我々は積層 MnO_2 薄膜を熱処理することで Cl^-イオン存在下においても OER 選択性を示すことを見出したので報告する。

2．実験

2 mM $MnSO_4$ と 50 mM NaCl を含む水溶液を+1.0 V vs Ag/AgCl で電解することにより，フッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス電極上に Na^+をインターカレートした積層 MnO_2 薄膜を析出させた。次いで，得られた薄膜を 400℃で 2 h 熱処理した。ここで，析出直後(as-deposited)の薄膜を Na|MnO_2-as，400℃で熱処理した薄膜を Na|MnO_x-400 と表記する。得られた電極のアノード挙動を 0.5 M $NaClO_4$ あるいは NaCl 水溶液中でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により調べた。また，Cl_2 量をヨウ素滴定法により，O_2 量をオンラインガスクロマトグラフ(GC)によって測定し，OER と CER のファラデー効率を決定した。

3．結果および考察

Fig. 1 は電析 Na|MnO_2 を熱処理する前後の XRD パターンである。析出直後の薄膜では 12.1°, 24.4°に積層 MnO_2 由来のピークが観察された。d_{001} = 0.73 nm は層間に Na^+イオンと一層の水分子を収容したバーネサイト型積層 MnO_2 に特有である。この薄膜を熱処理すると，積層構造由来のピークは消失した。このとき，新たな結晶相は現れておらず，MnO_2 の積層周期性が崩れたと理解される。

Fig. 2 は熱処理前後の薄膜の Mn-K 端 EXAFS スペクトルのフーリエ変換である。熱処理前後で Mn-O および Mn-Mn のピーク位置のシフトは見られず，化学合成した δ-MnO_2 粉末と同じ位置で観察された。これは Mn 種の局所構造(MnO_2 シート)が熱処理後も維持されていることを示している。XRD の結果と合わせ，熱処理後は乱層構造に変化することが示唆された。

Fig. 3 は熱処理前後の薄膜の 0.5 M $NaClO_4$ および NaCl 水溶液中での LSV である。ClO_4^-は酸化されないため，$NaClO_4$ 中で観測された電流はすべて OER に由来する。一方，NaCl 水溶液中で観測された電流は OER と CER の和である。析出直後の薄膜は OER にも CER にも不活性であった。他方，Na|MnO_x-400 では両電解液中で電流が著しく大きくなり，その曲線はほぼ完全に一致した。この事実は Cl^-イオン存在下でも OER のみ進行することを強く示唆している。

続いて，密閉セル内で Na|MnO_x-400 電極を用いて 0.5 M NaCl 水溶液中で定電流電解を行い，オンライン GC によって発生ガス中の O_2 濃度を測定した。Fig. 3 の挿入図は定電流電解時の OER ファラデー効率の経時変化である。いずれの時間においても高い OER 効率が認められた(94.2~ 80.1; 平均 87.0 %)。

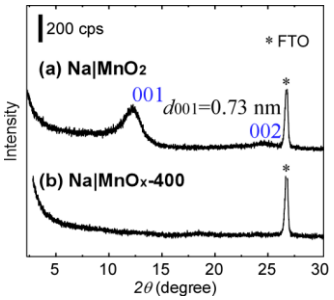


Fig. 1 XRD patterns of the indicated films.

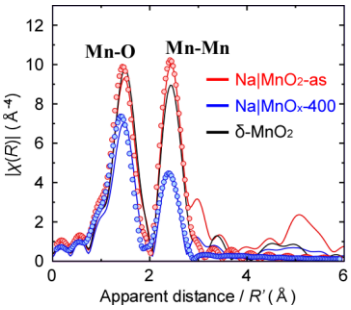


Fig. 2 Fourier transforms of k^3-weighted EXAFS oscillations ($3.0 \le k \le 11.2$) for Na|MnO_2 and Na|MnO_x-400, along with the δ-MnO_2 reference.

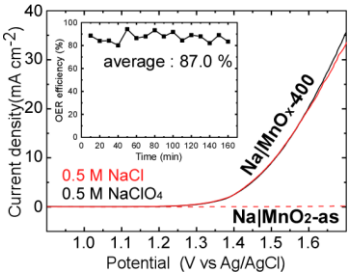


Fig. 3 LSV curves of the indicated films taken at a scan rate of 1 mV s^{-1} in 0.5 M solutions of $NaClO_4$ (black) and NaCl (red). Inset: the OER efficiency was plotted against the electrolysis time.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

セッション6（一般講演）

座長:近藤 剛史(東京理科大学)

2021年3月22日(月) 14:00 ～ 14:45 S11会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：電解科学技術委員会

[1N16(一般講演)] 熱処理を施した電解二酸化マンガンの酸素還元活性とその因子解析

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

14:00 ～ 14:15

[1N17(一般講演)] **貴金属を使わない Fe/Ni/S系高性能酸素還元・酸素発生触媒の構築と応用**

○中嶋 直敏[1]、Ganesan Pandian[1]、Staykov Aleksandar[1]、Shu Hiroaki[2]、上島 貢[2] （1. 九州大学、2. 日本ゼオン）

14:15 ～ 14:30

[1N18(一般講演)] ウォルフレマイト型酸化タングステンへの Niと Feの導入およびその酸素発生活性

○武田 愛理[1]、中村 巧汰[1]、中山 雅晴[1,2] （1. 山口大院創成科学、2. ブルーエナジーセンター）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1N16

熱処理を施した電解二酸化マンガンの酸素還元活性とその因子解析

○藤本航太朗[1,2]，上田祐司[2]，石田智也[2]，中山雅晴[2,3]
（東ソー[1]，山口大院創成科学[2]，ブルーエナジーセンター[3]）

Oxygen Reduction Activity of Heat-Treated Electrolytic Manganese Dioxide and its Factor Analysis

Koaro Fujimoto,[1,2] Yuji Ueda,[2] Tomoya Ishida,[2] and Msaharu nakayama[2,3]
(Tosoh corp.,[1] Yamaguchi Univ.,[2] Blue Energy Center[3])

1．目的

食塩電解工業において，陰極を水素発生反応(HER)から酸素還元反応(ORR)に置き換えることで，理論電解電圧差分(約 1.2 V)の電圧削減を図る構想があり，省エネルギー化の手法として期待されている。しかしながら ORR は HER と比較して過電圧が高いため，この手法を実現するには活性な ORR 触媒が必要である。我々は，大規模電解を想定した触媒として，電解二酸化マンガン(EMD)に着目した。マンガン酸化物はアルカリ中で良好な ORR 活性を示すことが知られており，中でも EMD は低コストでの安定供給が可能である。本研究では，市販の EMD に熱処理を施し，その物性と ORR 性能の変化について系統的なデータを得ることを試みた。触媒は最終的にガス拡散電極に組み込み，食塩電解条件でのベンチマーク触媒(Ag)との比較を行った。

2．実験

マッフル炉を用いて，EMD(東ソー：HMRAF)を空気中，500℃で 12 h 焼成した。粉体特性は XRD，XPS，粒度分布，BET 表面積，電気化学活性表面積(ECSA)により特徴付けた。回転ディスク電極(RDE)試験では，得られた触媒粉末とナフィオン，導電性カーボンを水/EtOH 中に分散させ，回転電極上にキャストした。性能評価は酸素飽和した 1.0 M NaOH 中，室温でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により行った。ガス拡散電極は，触媒粉末と PTFE，導電性カーボンを混錬し，ペースト状とした後，カーボンクロス上にプレスし，300℃で焼成することで作製した。この電極の背面から純 O_2 ガスを連続的に供給し，食塩電解条件下(32.5 wt% NaOH，88℃)，定電流での性能評価を行った。

3．結果および考察

Fig. 1 は EMD 及び 500℃で焼成した EMD(EMD-500 と略記)の RDE 試験の結果である。未処理の EMD の半波電位($E_{1/2}$)は 0.835 V であり，一定の活性は示すものの，Pt/C の性能($E_{1/2}$ = 0.905 V)には大きく及ばない。一方で EMD-500 は，焼成前と比較して開始電位が貴側に大きくシフトし，$E_{1/2}$ も 0.885 V と Pt/C に近い値を示した。Fig. 2 は EMD と EMD-500 の XPS スペクトル(O1s 領域)である。O1s 領域は低エネルギー側から格子酸素(O_{latt})，水酸基(-OH)，吸着酸素(O_{ads})，H_2O に帰属されるが、焼成後は-OH に由来するピークの増大が観察された。焼成に伴う-OH の増大は，表面酸素欠陥の形成と関連付けて考えることが可能であり[1]，増大した酸素欠陥が ORR のための活性点として機能したと推測される。Fig. 3 は EMD-500 をガス拡散電極に組み込み，食塩電解条件下でベンチマーク触媒である Ag 粒子との比較を行った結果である(*iR* 補正済み)。図から明らかなように EMD-500 は高温，高アルカリ条件においても-1 A/cm^2 まで安定に動作し，Ag 粒子と比較してより低い過電圧を示した。

(1) Y. Fang, et al, *CrystEngComm* **21**, 420 (2019).

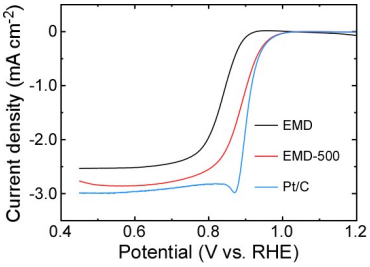


Fig. 1 ORR polarization curves for EMD, EMD-500, and Pt/C taken in O_2-saturated 1 M NaOH solution at 1 mV/s.

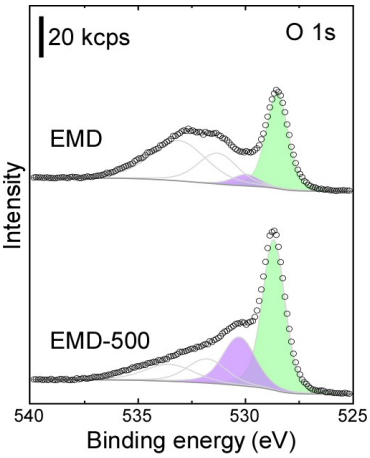


Fig. 2 XPS spectra (O1s region) of EMD and EMD-500.

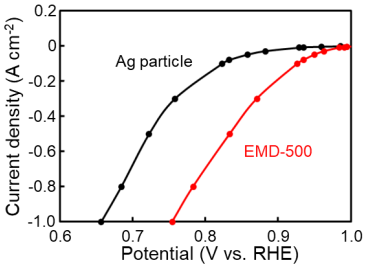


Fig. 3 ORR polarization curves for EMD-500 and Ag particle taken in 32.5 wt% NaOH solution at 88℃.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N17　貴金属を使わない Fe/Ni/S 系高性能酸素還元・酸素発生触媒の構築と応用

Pandian Ganesan[1], Aleksandar Staykov[1],Hiroaki Shu[2], 上島 貢[2], ○中嶋直敏[1]（九大[1], 日本ゼオン[2]）

Development of a non-precious metal (Fe/Ni/S-based) catalyst with high ORR/OER performance and its application

Pandian Ganesan,[1] Aleksandar Staykov,[1] Hiroki Shu, [2] Mitsugu Uejima,[2] and Naotoshi Nakashima[1]
(Kyushu Univ.,[1] Nihon Zeon Co.[2])

１．目的

The development of a cost-effective, efficient and durable bifunctional electrochemical catalyst for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions is a key factor for the commercialization of efficient and cost-effective energy conversion and storage devices, such as the zinc-air battery, and water electrolyzer. Here we designed and synthesized carbon nanotube-hybridized Fe/Ni/S catalyst with high ORR and OER performances.

２．３．実験結果および考察

In recent years, a sustainable and low-carbon emission energy chain has attracted much attention. Toward the goal, the development of non-precious metal electrocatalysts for fuel cells, water splitting and batteries with high performance, durability, and scalability is a strong social demand for the next-generation eco-friendly energy society[1]. Recently, we have focused on i) nanocarbons /iron phthalocyanine (II) hybrids with well-defined nanostructures that show excellent efficiency and durability for oxygen reduction reaction (ORR)[2,3], and ii) decorating unoxidized-carbon nanotubes with homogeneous Ni-Co-spinel nanocrystals that show superior performance for oxygen evolution (OER) and oxygen reduction reactions[4].

In this study, we have designed and synthesized a new $(Fe_3NiS_{8-\delta})^{-4+\delta}$ carbon nanotube (CNT) hybrid electrocatalyst and revealed that their catalyst shows a very high OER (1.55 V at 10 mA/cm^2) and ORR ($E_{1/2}$ = 0.82 V vs RHE) performances. Based on the analyses by in situ XRD, *in situ* electrochemical FT-IR, transmission electron microscopy (TEM) and computer simulations, such a high performance is derived from the sulfur vacancies[5]. Based on the obtained superior ORR and OER performance and durability of the catalyst, we used this material as a cathode material for the Zn-air battery and found that the battery acts as a rechargeable Zn-air battery with high performance.

References

[1] N. Nakashima (Editor), “Nanocarbons for Energy Conversion-Supramolecular Approach-”, Springer, **2018**, pp. 1-564.
[2] J. Yang, J. Tao, T. Isomura, H. Yanagi, I. Moriguchi, N. Nakashima, *Carbon*, **2019**, *145*, 565-571.
[3] J. Yang, F. Toshimitsu, T. Fujigaya, N. Nakashima, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 1184-1191
[4] J. Yang, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Sci. Rep*., **2017**, *7*, art.no.45384.
[5] P. Ganesan, A. Staykov, H. Shu, M. Uejima, N. Nakashima, *ACS Appl. Energy Mater*. **2020**, *3*, 10961-10975.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N18

ウォルフレマイト型酸化タングステンへの Ni と Fe の導入およびその酸素発生活性

○武田愛理[1]，中村巧汰[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]）

Incorporation of Ni and Fe into Wolframite-Type Tungsten Oxide and its Oxygen Evolution Activity
Airi Takeda,[1] Kota Nakamura,[1] and Masaharu Nakayama[1,2]
(Yamaguchi Univ.,[1] Blue Energy Center for SGE Technology,[2])

１．目的

エネルギーキャリアである水素を製造するクリーンプロセスとして，水の電気分解が注目されている。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。貴金属系酸化物(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好ましい。中でも NiFe 酸化物は有望な非貴金属 OER 触媒として広く研究されており，高性能化のための指針が多く示されてきた。一方，我々はポリオール法 [1] によりタングステン酸化物の骨格に Fe と Co 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]。そこで，本研究では同条件でタングステン酸化物の骨格に Ni と Fe を導入したウォルフレマイト結晶の作製を試み，その OER 特性を調べた。

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。混合溶液を激しく撹拌しつつ，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)および透過型電子顕微鏡(TEM)により行った。次に，得られた触媒粉末にナフィオン，導電性カーボンを加え，触媒インクを調製した。得られた触媒インクを回転ディスク電極上にキャストした。触媒のローディング量は 0.32 mg cm^{-2} であった。OER 試験は窒素飽和した 1.0 M KOH 中，リニアスイープボルタンメトリー(LSV)により行った。OER 試験中は，生成する酸素気泡を除去するため，作用極を 1600 rpm で回転させた。

３．結果および考察

Fig. 1 に 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 溶液から作製した粉末サンプルの XRD パターンを示す。a はウォルフレマイト相($FeWO_4$)に帰属される。b, c は，a とは異なるブロードな回折パターンを示した。触媒粉末 b, c を 600℃で 3h 加熱処理すると，これらのパターンは消失し，ウォルフレマイト結晶に特有の新たなピークが観察された。以上より，b と c は組成が同じで結晶化が進んでいないウォルフレマイト前駆体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 領域と Fe 2p 領域にピークが観察されたことから，両金属カチオンがウォルフレマイト前駆体中に組み込まれたことは明白である。合成法および合成時の混合比に基づいて p-$Ni_{0.5}Fe_{0.5}WO_4$ と表す。

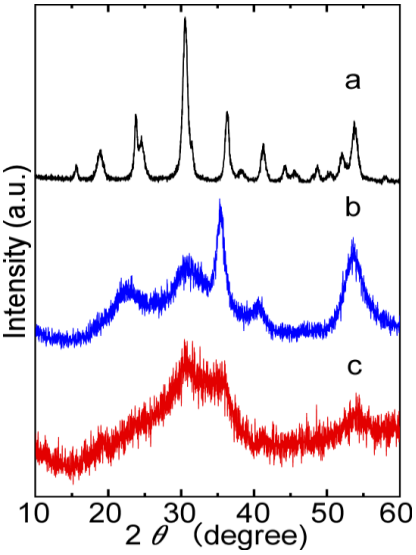


Fig. 1 XRD patterns of the samples synthesized with Na_2WO_4 and acetate salts of Fe^{2+}(a), Ni^{2+}(b), and Fe^{2+} plus Ni^{2+}(c).

Fig. 2 は 1.0 M KOH 中，得られた触媒粉末を用いて行った LSV の結果である。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。二成分のもの(p-$FeWO_4$, p-$NiWO_4$)と比較してはるかに小さく，ベンチマーク触媒である IrO_2 の 333 mV を上回った。これは，Ni, Fe および W の三元素の存在が電子構造を変調するとともに，増加した Fe^{3+}が触媒全体をアクティベイトし，水の酸化を促進した結果と推察される。

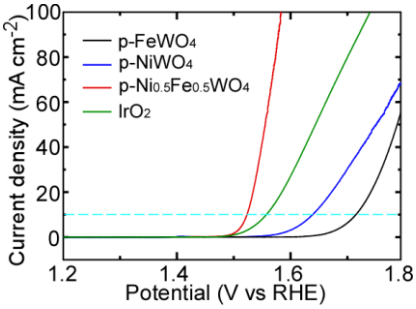


Fig. 2 *i-E* curves of the indicated samples taken in 1.0 M KOH solution.

(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

S11.電解技術の新展開

セッション7（学生講演）

座長:松島 永佳(北海道大学)

2021年3月22日(月) 15:15 ～ 16:15 S11会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：電解科学技術委員会

[1N19(学生講演)] ハイブリッドナノシート自己修復触媒における電気化学的触媒層形成プロセスの検討

○中嶋 律起[1]、谷口 達也[2]、大石 彩加[2]、永島 郁男[2]、猪俣 昭彦[2]、錦 善則[3]、Zaenal Awaludin[3]、中井 貴章[3]、加藤 昭博[3]、光島 重徳[4,5]、黒田 義之[4,5] （1. 横浜国立大学 理工学部、2. 川崎重工業株式会社、3. デノラ・ペルメレック株式会社、4. 横浜国立大学 工学研究院、5. 横浜国立大学 先端科学高等研究院）

15:15 ～ 15:30

[1N20(学生講演)] Fe-Ni-Co合金のアノード酸化によるアルカリ水電解用高活性アノードの作製

○西本 政弘[1]、コヴアルスキー ダミアン[1]、北野 翔[1]、青木 芳尚[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

15:30 ～ 15:45

[1N21(学生講演)] アルカリ水電解用アノードの気泡脱離促進に向けた影響因子の評価

○松川 和幸[1]、池田 隼太[5]、黒田 義之[3,4]、三角 隆太[3]、真嶋 正利[2]、俵山 博匡[2]、奥野 一樹[2]、東野 孝浩[2]、光島 重徳[3,4] （1. 横浜国立大学 理工学部、2. 住友電気工業株式会社 エネルギー・電子材料研究所、3. 横浜国立大学 大学院 工学研究院、4. 横浜国立大学 先端科学高等研究院、5. 横浜国立大学理工学府 ）

15:45 ～ 16:00

[1N22(学生講演)] スパッタ法を用いた Zr酸化物系薄膜の KOH中の酸素発生反応

○野坂 敦史[1]、鈴木 隆[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）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1N19

ハイブリッドナノシート自己修復触媒における電気化学的触媒層形成プロセスの検討

○中嶋律起[1]，谷口達也[2]，大石彩加[2]，永島郁男[2]，猪股昭彦[2]，錦善則[3]，Zaenal Awaludin[3]，
中井貴章[3]，加藤昭博[3]，光島重徳[4,5]，黒田義之[4,5]
（横浜国立大学 理工学部[1]，川崎重工業株式会社[2]，デノラ・ペルメレック株式会社[3]，
横浜国立大学 工学研究院[4]，横浜国立大学 先端科学高等研究院[5]）

Investigation of the electrochemical formation process of catalyst layer with the self-repairing hybrid nanosheet catalyst
Ritsuki Nakajima,[1] Tatsuya Taniguchi,[2] Ayaka Oishi,[2] Ikuo Nagashima,[2] Akihiko Inomata,[2] Yoshinori Nishiki,[3] Zaenal Awaludin,[3] Takaaki Nakai,[3] Akihiro Kato,[3] Shigenori Mitsushima,[4,5]and Yoshiyuki Kuroda[4,5] (Dept. of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.[1], Kawasaki Heavy Ind., Ltd.[2], De Nora Permelec, Ltd.[3], Fac. of Eng., Yokohama Natl. Univ[4]. Inst. of Adv. Sci., Yokohama Natl. Univ.[5])

1．目的

変動電源を用いたアルカリ水電解による水素製造では起動停止に伴う電極劣化が問題である[1]。最近、我々は、電解液に分散させたハイブリッド水酸化コバルトナノシート（Co-ns）を自己修復触媒とし、電位変動条件下で高い耐久性を示すことを報告した[2]。しかし、自己修復プロセスのメカニズムは未解明であり、実用的修復条件の検討や、高性能な触媒開発のためには、これらの動的挙動の理解が不可欠である。本研究では触媒層形成における定電流電解と電位走査の影響を検討し、触媒層の構造及び酸素発生活性との関係を調べた。

2．実験

Co-ns は既報に従い合成した[3]。電気化学測定は PFA 製の三電極セルを用い、作用極に沸騰塩酸でエッチングした Ni 板、参照極に可逆水素電極（RHE）、対極に Ni コイル、電解液に 30±1℃，1.0 M の KOH 水溶液 250 mL を用いた。前処理として定電位電解 (CA, –0.5 V vs. RHE, 3 min)を繰り返し行った。その後、電解液に Co-ns 分散液を 40 ppm 相当添加し、①定電流電解 (CP, 800 mAcm^{-2}, 4 h or 15 h)、②電位掃引 (CV, 0.5–1.8 V vs. RHE, 5.0 mVs^{-1}, 1 サイクル)、③CV (0.5–1.6 V vs. RHE, 50 mVs^{-1}, 1 サイクル)、④交流インピーダンス測定 (EIS, 1.6 V vs. RHE, 10^{-1}–10^{5} Hz, 振幅 10 mV)を行い、触媒の酸素発生活性を検討した。この実験方法を連続法とする。また、文献 2 で用いた方法は、①の条件を CP(800 mAcm^{-2}, 30 min)とし、①～④を 8 回または 30 回繰り返す方法であり、これをサイクル法とする。

3．結果および考察

分極測定より、サイクル法よりも連続法の方が総じて OER 活性が高かった（Fig. 1）。XAFS 測定より、各方法における Co の平均価数は 3 価であり、動径分布関数にも顕著な違いは見られなかった。また、連続法で形成した触媒層は 100 サイクルの CV 前後でレドックスピークの電位が変化したが、OER 活性には殆ど違いが無く、触媒形成法や電位変動による触媒自体の活性への影響は小さいと考えられる。一方、SEM-EDX より、電極表面の触媒被覆率と OER 活性に正の相関が見られた（Fig. 2）。連続法では平滑な触媒層が形成し、触媒被覆率が 15 h の処理後で 91.5%であったのに対し、サイクル法では表面に凹凸のある触媒層を形成し、30 cycle 経過後の触媒被覆率は 71.1%だった。これは、触媒層形成中に電位を大きく変動させる CV を行うことで、均一な触媒層の形成が阻害されたことを示している。

以上より、本系における触媒層の OER 活性には、その幾何学形状の影響が大きく、一定電流で被覆率の高い触媒層を形成することが重要であることが明らかとなった。尚、本研究の一部は JSPS 科研費の補助により実施した。ここに謝意を示す。

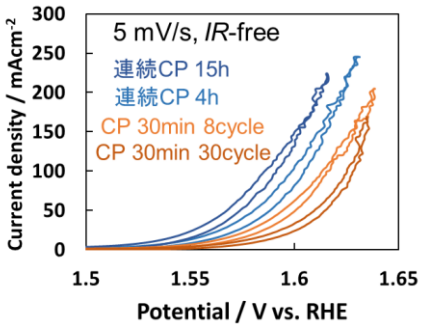


Fig. 1. Polarization curves of the Co-ns-coated Ni electrodes.

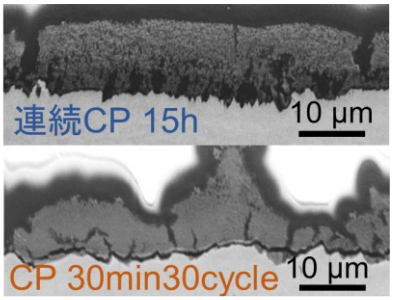


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of the Co-ns-coated Ni electrodes.

(1) Y. Uchino *et al.*, *Electrocatalysis.*, **9**, 67 (2018).
(2) Y. Kuroda *et al.*, *Electrochim. Acta*, **323**, 13481 (2019).
(3) Y. Kuroda *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **23**, 5023 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N20

Fe-Ni-Co合金のアノード酸化によるアルカリ水電解用高活性アノードの作製

○西本政弘[1]・Damian Kowalski[1]・北野翔[1]・青木芳尚[1]・幅崎浩樹[1]
（北海道大学[1]）

Preparation of highly active anodes for alkaline water electrolysis by anodizing Fe-Ni-Co alloy

Masahiro Nishimoto [1], Damian Kowalski [1], Sho Kitano [1], Yoshitaka Aoki [1], Hiroki Habazaki [1]
(Hokkaido Univ.[1])

１．緒言

化石燃料の代替として再生可能エネルギーを用いたアルカリ水電解で製造される水素燃料が期待されている。しかし，酸素発生反応（OER）の高い過電圧が実用化への課題となっており，高活性な電極触媒の開発が求められている。近年，NiCoFeのオキシ水酸化物や水酸化物が優れたOER活性を示すことが報告されている。本研究では，FeNiCo合金をアノード酸化して多孔質皮膜をその合金表面に生成した試料が優れたOER活性を示すことを見出し，バインダーフリーのOER電極となりうる結果が得られたので，その活性相に関する検討結果と合わせて報告する。

２．実験方法

基板にコバール合金板（54 mass% Fe，29 mass% Ni，17 mass% Co）を用いた。これを0.54 mol L^{-1} NH_4Fおよび2.5 mol L^{-1} H_2Oを含むエチレングリコール溶液中，定電流50 mA cm^{-2}，20ºCの条件で250 sアノード酸化を行い，多孔質皮膜を形成した。その後，100ºCで1 hアニーリングした試料を電極として用いた。電気化学測定には，対極を白金，参照電極にHg/HgOを用いた三電極電気化学セルを使用し，1 mol L^{-1} KOH水溶液中でOER活性評価を行った。OER前後の多孔質皮膜について，FIBで薄膜化した断面試料をSTEM/EDSで解析を行った。また，XPSによる試料最表面の分析および深さ方向分析を行った。さらに，各電位で分極した試料中の相の同定はRaman分光法を用いて行った。耐久試験は1 mol L^{-1} KOH水溶液中で100 mA cm^{-2}，200 hの条件で行った。

３．結果と考察

アノード酸化して作製した電極，未処理のFeNiCo合金電極およびRuO_2のOER分極曲線をFig. 1に示す。アノード酸化した電極のOERの立ち上がり電位（10 mA cm^{-2}）は，未処理の合金電極よりも約100 mVも卑となっており，大幅にOER活性が向上していることがわかる。FIB/STEM観察の結果，アノード酸化で生成した多孔質皮膜は約600 nmの厚さであり，酸素以上に電解液由来のフッ素を多く含み，制限視野電子線回折（SAED）からは$(Fe,Co,Ni)F_2$相に相当する回折パターンが得られた。したがって，FeNiCo合金のアノード酸化はフッ素リッチオキシフッ化物からなる多孔質皮膜を生成する。これをKOH水溶液中においてOERを行うと，多孔質皮膜中のフッ化物イオンが大きく減少し，SAEDからは低結晶性のβ-NiOOHに相当する回折パターンへと変化した。Raman分光測定の結果，オキシフッ化物からオキシ水酸化物への変化は，KOH水溶液への浸漬のみで速やかに生じることがわかった。したがって，アノード酸化によって生成した多孔質オキシフッ化物は高活性電極の優れた前駆体であることが示唆された。

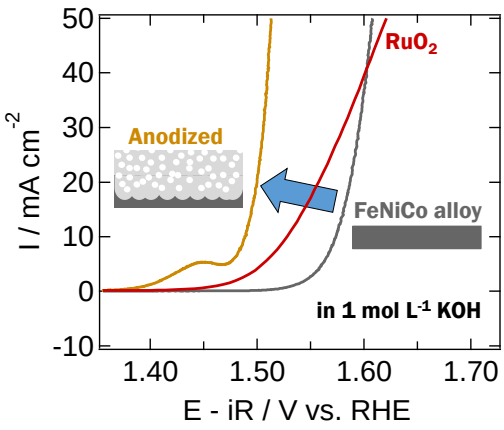


Fig. 1 OER polarization curves of the three electrodes in 1 mol L^{-1} KOH.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N21

アルカリ水電解用アノードの気泡脱離促進に向けた影響因子の評価

○松川和幸[1]，池田隼太[1]，黒田義之[1]，三角隆太[1]，真嶋正利[2]，俵山博匡[2]，奥野一樹[2]，東野孝浩[2]，光島重徳[1]

（横浜国立大学[1]，住友電気工業株式会社[2]）

Kazuyuki Matsukawa[1], Hayata Ikeda[1], Yoshiyuki Kuroda[1], Ryuta Misumi[1], Masatoshi Majima[2], Hiromasa Tawarayama[2], Kazuki Okuno[2], Takahiro Higashino[2], Shigenori Mitsushima[1]

(Yokohama National University[1], Sumitomo Electric Industries, Ltd.[2])

1. 目的

水素社会の実現に向けて、再生可能エネルギーから水素を製造する水電解に注目が集まっている。アルカリ水電解は低コスト材料を用いることができる一方、固体高分子水電解と比較して電極表面に発生する気泡による分極が大きいため[1)]、気泡の影響を低減することが必須である。本研究では、多孔質電極の分極に対する気泡の影響の基礎的な評価として、Ni 多孔質電極の酸素発生に対する圧力の影響について調査した。

2. 実験

作用極には Ni 多孔体（住友電工製セルメット®、孔径 0.51 mm 比表面積 37.5 cm^2 cm^{-3} 厚さ 3 mm）を用いた。電気化学測定では参照極に可逆水素電極（RHE）、対極に Ni コイルを、電解液には 7M KOH 水溶液を用いて、温度 30±1℃で測定した。前処理の後、大気圧下（0.1MPa）において定電位測定により電解初期の気泡発生に伴う電位変化を、ハイスピードカメラにより撮影した気泡発生の様子とともに解析した。また、圧力 0.2, 0.3 MPa において同様の定電流測定と解析を行った。

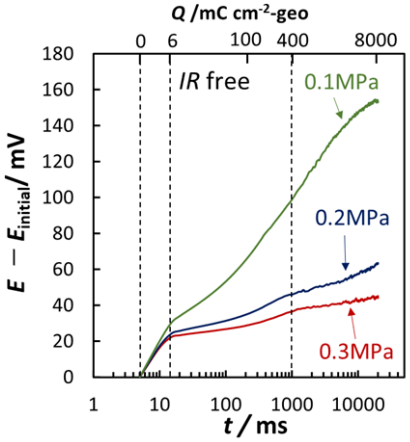


Fig. 1 Potential increase from the start of the CP with 400 mA cm^{-2}-geo as a function of time.

3. 結果及び考察

Fig. 1 に CP 開始直後からの電位上昇を示す。0.1 MPa での観察では、電解開始後、15 ms 程度までは気泡は発生せず、その後気泡の生成・成長し、約 1000 ms の電位振動が始まった時点で気泡の脱離が確認できた。0.1 MPa で気泡が観測されなかった約 15 ms までの電位の上昇は 0.2 及び 0.3 MPa でもほぼ同じで、その後電位上昇の傾きが小さくなった。圧力が高いほど、この時の傾きが小さく、電位上昇が低く抑えられた。また、電位振動が始まる時間も圧力に依らず、約 1000 ms であった。Fig. 2 に定常状態の電位及び 15 ms から 1000 ms までの電位増加量の電流密度依存性を示す。高圧条件ほど電位及び電位増加が小さかった。以上より、加圧により気泡の流動抵抗が小さくなって脱離が促進され、多孔体内の気泡体積率は圧力に反比例すると考えられ、これが見かけの電極活性向上に寄与したと考えられる。

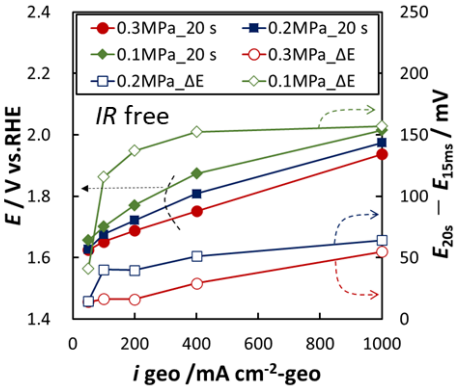


Fig. 2 Polarization curves and potential increase from bubble generation with the anode.

参考文献

1）S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, *Electrochim. Acta*, **82**, 384-391 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N22

スパッタ法を用いた Zr 酸化物系薄膜の KOH 中の酸素発生反応

○野坂敦史 [1]，鈴木隆 [1]，石原顕光 [2]，松澤幸一 [3]
（横浜国大院理工 [1]，横浜国立大学 IAS[2]，横浜国大院工 [3]）

Oxygen Evolution Reaction on Zirconium Oxide-based Thin Film by Sputtering in KOH Solution.

Atsushi Nozaka,[1] Ryu Suzuki,[1] Akimitsu Ishihara[2], 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

アルカリ水電解を用いたグリーン水素 [1] 製造において，再生可能エネルギーにより予測される変動電力に対して既存のニッケルアノード電極は耐久性が低いという課題がある [2]．これまで我々はジルコニウムのアルカリ中での耐食性に注目し，Zr 酸化物系材料の酸素発生反応(OER)に対する活性を有することを確認しれきた [3] [4]．そこで、本研究では電極薄膜の作製にスパッタ法を用い，異元素を添加することで Zr 酸化物系電極の OER 活性及び耐久性に及ぼす影響について検討した．

2．実験

スパッタ法を用いて Ti ロッド上に Zr 酸化物系薄膜を成膜した．成膜条件は pAr=0.23 Pa, pO$_2$=0.15 Pa，基板加熱温度 300 ℃，成膜時間 20 分，ターゲットは Zr 金属とし，異元素を添加する際は Zr ターゲット上に異元素(Ta, Mo)の金属片を置き，スパッタ率と面積から異元素が 10%添加されるように制御した。以下、電極のサンプル名を「添加元素添加率-ターゲット元素」で示す．電気化学測定には三電極式セルを用い，7 M KOH 溶液で温度は 30±1 ℃，窒素雰囲気で行った。参照極には可逆水素電極（RHE）、対極にはグラッシーカーボン板を用いた．前処理後，5 mV s^{-1}, 1.2~2.0 V で 5 サイクルの Slow Scan Voltammetry(SSV)を行い，OER 能を評価した．また，耐久性評価として，電位サイクル試験(PCT)を 0~2.0 V, 1 V s^{-1}, 1000 サイクル行った後に SSV を測定し，その前後の結果を比較して検討した．

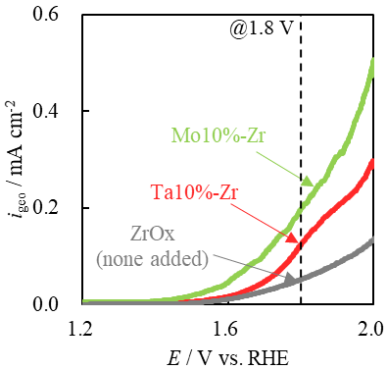


Fig. 1 Polarization curves of Zr oxide-based thin film with and without addition.

3．結果および考察

Fig. 1 に PCT を行う前の SSV から得られた Zr 酸化物系薄膜の分極曲線を示す．縦軸は幾何面積基準の電位密度(i_{geo})とした．添加無しの電極(ZrO$_x$)と比較して 1.8 V vs. RHE での i_{geo} は Mo10%-Zr が最も大きく，Ta10%-Zr でも無添加より増加した．更に Mo10%-Zr では i_{geo} の立ち上がりも他の試料と比べて大きかった．このことから Ta や Mo の添加によって Zr 酸化物系材料の OER が向上する可能性があることがわかった．

Fig. 2 に PCT 前後の 1.8 V における幾何電流密度($i_{geo@1.8\ V}$)の比較を示す．サイクル数は少ないものの，無添加の ZrO$_x$ や Ta10%-Zr では PCT 前後で $i_{geo@1.8\ V}$ が減少したが、Mo10%-Zr では PCT 後に $i_{geo@1.8\ Vg}$ が増大した．更なるサイクル数での PCT が必要であるが，Mo 添加 Zr 酸化物系電極においては無添加と比較して，電位変動に対して高耐久で高活性な電極となりうる可能性が示唆された．

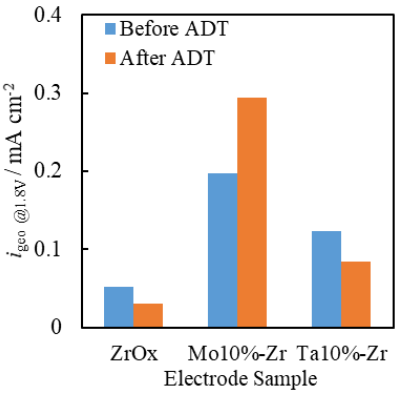


Fig. 2 i_{geo} at 1.8 V on Zr oxide-based thin film with and without addition before and after PCT.

4．謝辞

この研究はトヨタ・モビリティ基金の助成を受けて行われた．

参考文献

1) K. Ota et al, *Electrochemistry*, **72**, 970 (2010).
2) H. Ichikawa et al, *ECS Trans.*, **58**(33), 9 (2014).
3) 大石彩加 他，*第 39 回電解技術討論会要旨集*, p.86 (2015).
4) K. Matsuzawa et al, *Abst ECSJ Fall Meeting 2019*, 2G01 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

セッション8（学生講演）

座長:中山 雅晴(山口大学)

2021年3月22日(月) 16:15 ～ 17:00 S11会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：電解科学技術委員会

[1N23(学生講演)] アルカリ水電解用隔膜のガス透過性評価法

○古田 梨菜[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）

16:15 ～ 16:30

[1N24(学生講演)] 逆電流を考慮した加速劣化試験を用いたアルカリ水電解における酸素発生用電極の劣化評価

○円城寺 勇斗[1]、アブドルハリム アシュラフ[2]、長澤 兼作[2]、黒田 義之[2,3]、光島 重徳[2,3]（1. 横浜国立大学 理工学部、2. 横浜国立大学IAS、3. 横浜国立大学 工学研究院）

16:30 ～ 16:45

[1N25(学生講演)] AEM型水電解を用いた重水素同位体分離に及ぼす水量論比の研究

○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）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

1N23

アルカリ水電解用隔膜のガス透過性評価法

○古田梨菜[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]）

Evaluation method of gas permeability of membrane in alkaline water electrolysis

Rina Furuta,[1] Kensaku Nagasawa,[2] Yoshiyuki Kuroda,[1,2] and Shigenori Mitsushima[1,2] (Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University.,[1] Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University.[2])

１．目的

アルカリ水電解は低コスト・大規模製造可能な水素製造プロセスとして用いられているが、再生可能エネルギーを利用した水素社会実現の為には更なる水素製造コスト削減が必要である。隔膜は水素製造コストの削減のためには、アノードとカソードのガス分離能を確保した上で低抵抗化して電解槽の高電流密度化に寄与しなければならない。[1] 本研究では、アルカリ水電解用隔膜に対し、電解による水素生成部と膜透過水素の酸化による水素検出部で構成される特徴を持つセルを試作評価し、溶存水素の膜透過性評価を行った。

２．実験

Figure 1 に試作した膜評価装置の模式図を示す。装置は A-D の 4 つの領域で構成されており、セル A-B、C-D 間にそれぞれ Nafion® 117 膜(DuPont)、D 側には Pt/C(TEC10E50E、TKK)を 2 mg_{Pt} cm^{-2} 塗布したものを設置し、B-C 間に評価膜として Zirfon®膜(Perl UTP 500、Agfa)を設置する。A-B 間で水電解、C-D 間に電圧印加し C 部の Pt/C(TEC10E50E、TKK)を 2 mg_{Pt} cm^{-2} 塗布したカーボンペーパー(39AA,Sigracet)で B 側から膜を透過した水素を酸化して検出する。各部に 1～5M(= mol dm^{-3})の KOH を満たし、常温常圧下で評価した。

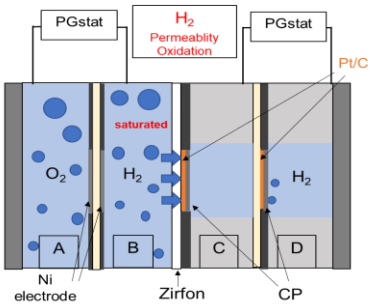


Fig.1 Schematic illustration of membrane evaluation equipment to measure H_2 diffusivity in the Zirfon.

バックグラウンド測定として A-B 間の電解を行わず、C-D 間に 0.10-0.85 V の範囲で定電圧を印加し電流測定を行った。その後、水素透過測定として A-B 間に 30 mA cm^{-2} 通電し B に水素を飽和した時の C-D 間の電流のバックグラウンド電流からの増分を C 上の電極での水素の酸化電流として計測した。

３．結果および考察

Figure 2 に各 KOH 濃度におけるバックグラウンド除去した透過の水素酸化電流 i_{H_2} とセル電圧 U の関係を示す。また、右軸は

$$\varepsilon_{H_2} = \frac{d\, i_{H_2}}{2F\, p_{H_2}} = S_{H_2} D_{H_2} \qquad (1)$$

で表される。ここで、ε_{H_2}:透過度(mol cm^{-1} s^{-1} atm^{-1})、d:膜厚(cm)、F:ファラデー定数(C mol^{-1})、p_{H_2}:B-C 間の水素の圧力差(atm)、S_{H_2}:溶解度(mol cm^{-3} atm^{-1})、D_{H_2}:拡散係数(cm^2 s^{-1})[1] で i_{H_2} を換算した透過度である。全ての濃度において 0.60~0.85 V の範囲で i_{H_2} が一定であった。この電圧域では透過した水素がすべて酸化され膜内での拡散律速であると考えられる。また、KOH 濃度増加に伴って、i_{H_2} は減少した。濃度増加に伴って S_{H_2} および D_{H_2} は減少する[2,3] ため、i_{H_2} も減少したと考えられる。本研究では、拡散限界電流から算出した Zirfon®膜の透過度は、M. Schalenbach らの報告とおおよそ一致した[1]。以上より多孔質膜中の拡散であることを考慮すると、設計した膜評価装置の応答は、ほぼ妥当であると考えられる。

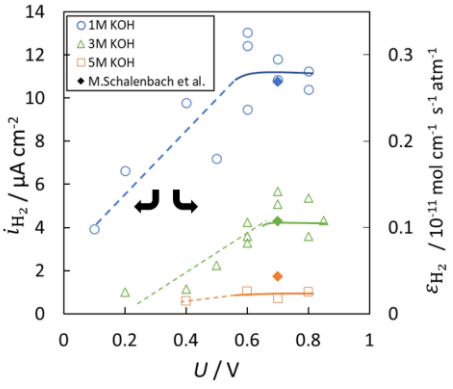


Fig.2 Current density that results from H_2 diffusing through Zirfon membrane as a function of the applied voltage between the electrodes of cell CD.

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。

参考文献

(1) M. Schalenbach, W. Lueke, and D. Stolten, *J. Electrochem. Soc.*,**163**, 11, F1480(2016).
(2) P. Ruetschi and R. F. Amlie, *J. Phys. Chem.*, 70, 718 (1966).
(3) M. K. Tham, R. D. Walker, and K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1747 (1970).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N24

逆電流を考慮した加速劣化試験を用いたアルカリ水電解における酸素発生用電極の劣化評価

○円城寺 勇斗[1], アブドルハリム アシュラフ[2], 長澤 兼作[2], 黒田 義之[2,3], 光島重徳[2,3]
（横浜国立大学 理工学部[1], 横浜国立大学 IAS[2], 横浜国立大学 工学研究院[3]）

Degradation evaluation of oxygen evolution electrodes in alkaline water electrolysis using accelerated durability test based on reverse current phenomenon

Hayato Enjoji[1], Ashraf Abdel Haleem[2], Kensaku Nagasawa[2], Yoshiyuki Kuroda[2,3] and Shigenori Mitsushima[2,3]
(College of engineering science, Yokohama National Univ.,[1] IAS, Yokohama National Univ.[2], Faculty of Engineering, Yokohama National Univ.[3])

１．目的

近年、再生可能エネルギーを用いたアルカリ水電解による水素製造が注目されている。アルカリ水電解で用いられるアノードは、電源の起動停止に伴う逆電流により頻繁な電位変動が生じ劣化が懸念される。本研究ではアノード劣化の挙動を解明すべく、Ni 基材に NiCo スピネルを触媒として担持した電極を用いて逆電流を考慮した実用条件模擬の加速劣化試験（ADT）を行い、電気化学測定としてサイクリックボルタンメトリ(CV)を行うことで電極電位の変化挙動を比較評価した。

２．実験

劣化試験は 3 電極式セルで行い参照極に RHE、対極に Ni コイル、作用極はメッシュ状の Ni 基材に 500℃で NiCo スピネル触媒を担持した 1 cm^2 の電極を用いた。電極前処理として 80 ℃で 1 A、2 h の定電流電解を行った。ADT プロトコルは①600 mA cm^{-2}、1 min の定電流電解、②開放電位（OCV）からアノード電位 E_{min}(=0.3、0.5、0.7 V vs.RHE）まで-50 mV s^{-1} で電位走査、③E =E_{min} で 1 min の定電位電解の 3 ステップを 1 サイクルとした[1)]。測定温度は 25 ℃とし 7 mol L^{-1} KOH 水溶液中で評価した。ADT 200 サイクル毎にアノード解析のため電気化学測定として CV (電位範囲: 0.5-2.0 V、走査速度: 5、50 mV s^{-1}、3 cycles)および交流インピーダンス測定(バイアス電位: 1.6、1.7 V、周波数範囲: 10^6-10^{-1} Hz、振幅: 10 mV)を行った。1 サンプルあたり ADT 2000 サイクル行い劣化評価を行った。また E_{min}= 0.5 において ADT プロトコルの①、②間に 10 s の OCV を挿入して同様の劣化評価を行った。

３．結果および考察

Figure 1 に E_{min}=0.3 V(OCV 無し)、0.5 V(OCV 有り、無し)、0.7 V(OCV 無し)条件の CV(v=5 mV s^{-1}、3 cycles) 100 mA cm^{-2} におけるアノード電位の ADT サイクル依存性を示す。E_{min}=0.3、0.5、0.7 V では電位上昇の挙動に有意な差は見られなかった。E_{min}=0.5 V において ADT プロトコルの定電流電解後に 10 秒間の OCV を挿入すると 400 サイクルまで電位上昇が抑制されると共に、2000 サイクル付近の最終電位も低減できる傾向が見られた。これは定電解電流時のアノード酸化から電位走査、電位制御時のアノード還元（逆電流模擬）に切り替わる際の電極−触媒層間に生じる機械的ストレスが緩和される等で触媒の剥離が抑制されたことが原因であると考えられる。逆電流のモードでは、表面の酸化・還元に伴う溶出だけではなく、剥離の抑制も重要であることが分かった[1)]。

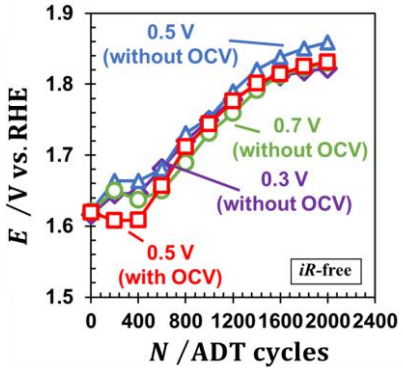


Fig. 1 ADT cycle number dependence of anode potential

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。アノードはデノラ・ペルメレック株式会社より提供された。関係各位に感謝する。

参考文献

(1) A. Abdel Haleem, K. Nagasawa, Y. Kuroda, Y. Nishiki, A. Zaenal, S. Mitsushima, *Electrochemistry*, (2021) published, doi.org/10.5796/electrochemistry.20-00156.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N25

AEM 型水電解を用いた重水素同位体分離に及ぼす水量論比の研究

○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有することを報告した [2]．そこで本研究では, PEM 型と同様に比較するため, AEM 型でも種々の λ にて重水素分離を行った．

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．また，電解液はアノ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. 電解は直流電源装置を用いて定電流密度で行い，実験温度は室温とした．

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

Fig.1 にカソードから発生する水素ガス中の D 含有量を示す．図中の α_{gas} は分離係数であり，供給水に対するガス中の軽水素 (H) 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る場合 (図中：△)，および供給量を固定し電流値を変化させる場合 (図中：◯)にて，変数 λ を調整した．両条件でも，α_{gas} の値には大きな差が見られず，PEM 型と同様にガス中に H が濃縮し，電解液中に D が濃縮することが分かった．電解液が十分に供給されたとき（$\lambda \geq 4$)，α_{gas} の値は一定であったが，λ が小さいときは分離効果も顕著に低下した．

本発表では，アノードから排水した電解後の溶液に含まれる D 濃度と λ との関係を検討し，AEM 型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．

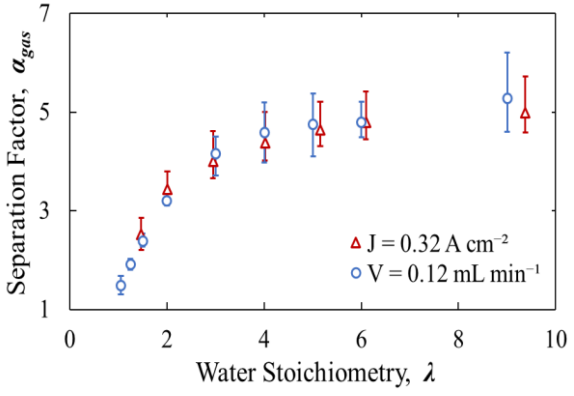


Fig. 1. Dependence of separation factor, α_{gas}, on stoichiometric water number, λ, at fixed feed rate of 0.12 mL min^{-1} (blue circle plots) or at fixed current of 0.32 A cm^{-2} (red triangle ones).

参考文献

(1) K. Harada et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **45** (2020) 31389.
(2) H. Matsushima et al., *Int. J. Electrochemical Society*, **166** (2019) F566.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

【電解技術の新展開】

セッション9（学生講演）

座長:長澤 兼作(横浜国立大学)

2021年3月23日(火) 09:00 〜 09:15 S11会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：電解科学技術委員会

[2N01(学生講演)] 固体高分子形水電解のための IrRuナノ粒子連結触媒の表面構造制御

○杉田 佳之[1]、田巻 孝敬[1,2]、黒木 秀記[2,1]、山口 猛央[1,2] （1. 東京工業大学 化学生命科学研究所、2. 地方独立行政法人 神奈川県立産業技術総合研究所 (KISTEC)）

09:00 〜 09:15

©公益社団法人 電気化学会

2N01

固体高分子形水電解のための IrRu ナノ粒子連結触媒の表面構造制御

○杉田 佳之[1]，田巻 孝敬[1,2]，黒木 秀記[2,1]，山口 猛央[1,2]（東工大化生研[1]，KISTEC[2]）

Surface structure control of connected IrRu nanoparticle catalysts for polymer electrolyte water electrolysis
Yoshiyuki Sugita,[1] Takanori Tamaki,[1,2] Hidenori Kuroki,[2,1] and Takeo Yamaguchi[1,2] (Tokyo Tech,[1] KISTEC[2])

１．目的

世界中で急激に価格が低下している再生可能エネルギー由来の電力を水素に変換して有効活用する Power to gas という構想の中で、水電解は電力から水素への変換技術として注目されている。固体高分子形水電解（PEM 水電解）は、電解質に固体高分子膜を用いることで、アルカリ水電解に比べて、高い電流密度で運転可能であること、高純度な水素が製造できること、ポンプなしで直接高圧な水素を製造できること、供給液が水で中性であることなどのメリットがある。一方で、酸性条件でも安定な貴金属触媒を用いる必要がある。酸素発生反応 (OER) が起こるアノードでは活性の高い Ru や Ir が使用されているが、高電位となりカーボン腐食が起こることから、カーボン担体を使用したナノ粒子触媒を使用することができない。このため、低表面積な触媒を多量に使用する必要があり、コストが課題の一つとなっている。導電性の金属ナノ粒子を粒径が小さい状態を保ったまま連結させれば、導電担体が無くても導電性を付与でき、水電解触媒として有望となる。これまでに Ir 単体のナノ粒子連結触媒が高表面積・高活性であることを報告している[1]。本研究では、OER 活性が高い Ru と Ir の合金化による高活性化を図った。触媒の構造評価と酸性条件における電気化学測定による OER 活性・耐久性の評価を行った。

２．実験

IrRu ナノ粒子連結触媒（IrRu/SiO_2）は、2-step 合成および 1-step 合成で合成した。2-step 合成では、カチオン性ポリマーPDDA を被覆した球状シリカ粒子と Ru 前駆体を TEG 中へ加え、230 ºC･2 h でポリオール法によりシリカ上に Ru ナノ粒子を高密度に生成させ、Ru/SiO_2 を合成した。合成した Ru/SiO_2 と Ir 前駆体を TEG 中へ加え、150–230 ºC･2 or 16 h の各条件で再度ポリオール法を行い、IrRu/SiO_2 を得た。1-step 合成では、上記方法で Ru 前駆体と同時に Ir 前駆体も加えてポリオール法を行い IrRu/SiO_2 を得た。触媒構造は XRD、STEM-EDX マッピングにより評価し、ラインマッピングの結果より Ir-shell 層厚みを算出した。OER 活性は、回転ディスク電極を用いて、N_2 雰囲気下、0.1 M $HClO_4$ 水溶液中で CV により、Ir 質量当たりの OER 活性と 100 サイクル試験における活性保持率を評価した。CV 曲線にキャパシタンス･IR 補正を行い、OER 曲線を得た。

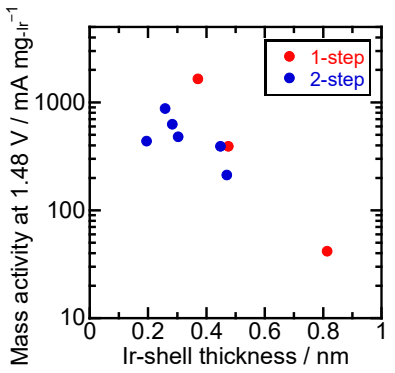


Fig. 1. Relationship between Ir-shell thickness and initial Ir-based OER mass activities at 1.48 V for IrRu/SiO_2.

３．結果および考察

XRD の結果より求めた結晶子径は 2 nm であった。STEM-EDX マッピングの結果より、いずれの IrRu/SiO_2 も Ru を core、Ir を shell とした Core-shell 型 IrRu ナノ粒子で構成されることが示された。2-step 合成では Ru/SiO_2 を合成した後に Ir を生成することで、1-step 合成では Ir 前駆体と Ru 前駆体の還元温度の違いにより Ru が先に生成することで、Core-shell 型を形成した。Fig. 1 に平均 Ir-shell 層厚みと Ir 質量当たりの OER 初期活性を示す。Ir-shell 層が薄いほど、Ru による高活性化の効果が高い一方で、Ir-shell 層が薄く Ru が表面に露出した部分では Ru の溶出により活性が低下し、volcano 型の活性が得られた。Fig. 2 に平均 Ir-shell 層厚みと 100 サイクルにおける活性保持率を示す。Ir-shell 層が厚いほど保持率が高く、これは Ir-shell 層が Ru の溶出を抑制したためである。以上より、Ir-shell 層厚みを制御することで高活性な OER 触媒の開発に成功した。

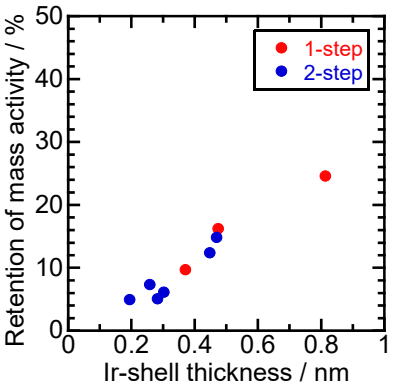


Fig. 2. Relationship between Ir-shell thickness and retention of OER mass activities at 100th cycle for IrRu/SiO_2.

謝辞：この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）の委託業務の結果得られたものです。

(1) Y. Sugita, T. Tamaki, H. Kuroki, T. Yamaguchi, *Nanoscale Adv.*, **2**, 171–175 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11.電解技術の新展開

セッション10（一般講演）

座長:長澤 兼作(横浜国立大学)

2021年3月23日(火) 09:15 ～ 09:30 S11会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：電解科学技術委員会

[2N02(一般講演)] 高電位下で優れた耐腐食性を発揮する導電性チタン酸化物を担体とした酸素発生反応用電極触媒の開発

○菅原 勇貴[1]、日原 拓哉[1]、Anilkumar Gopinathan M.[2,1]、鎌田 慶吾[1]、山口 猛央[1] （1. 東京工業大学、2. Noritake Co. Ltd.）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

2N02

高電位下で優れた耐腐食性を発揮する導電性チタン酸化物を担体とした酸素発生反応用電極触媒の開発

○菅原勇貴[1]，日原拓哉[1]，Gopinathan M Anilkumar[1,2]，鎌田慶吾[1]，山口猛央[1]（東工大[1]，Noritake Co. Ltd.[2]）

1．目的

水電解は風力・太陽光などの再生可能エネルギーから得た電気により水から水素を製造可能で、クリーンなエネルギー変換システムとして期待される．近年我々は、複合酸化物 $SrRuO_3$ を電気化学的に活性化することで白金と同等の水素発生反応活性および非常に優れた耐久性を示した[1]．さらにカルシウムと鉄を含む複合酸化物が酸素発生反応(OER)に対して既報の鉄系触媒いずれをも超える活性を有することを報告した[2]．ただし複合酸化物は電気伝導率が低いため、電極内に導電性担体を加える必要がある．しかし電気化学触媒の担体として一般的なカーボンは、OER の高電位領域での腐食が課題である．そこで当研究では、高電位下で高い耐腐食性を有するチタン酸化物(Ti Oxide)と OER モデル触媒 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)をハイブリッドさせた BSCF/Ti Oxide (Fig. 1)を開発し、高電位下における優れた耐久性を実証した．

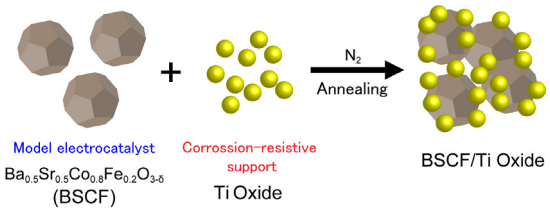


Fig. 1. Schematic of BSCF/Ti Oxide for OER.

2．実験

BSCF は既報[3]を参考にゾルゲル法で合成した．BSCF と Ti Oxide を混合し不活性ガス雰囲気化で焼成することで BSCF/Ti Oxide を作製した．焼成時の温度及び BSCF と Ti Oxide の重量比を変えて作製を行い、より高い OER 性能を発揮させるために作製条件を最適化した．作製した BSCF/Ti Oxide の OER 電流を、1 M KOH 水溶液中で 1.2–1.8 V vs. RHE の電位範囲で CV 測定をして評価した．さらに、上記の範囲で電位サイクルを長時間行い高電位領域下における BSCF/Ti Oxide の耐久性を評価し、担体にカーボンナノチューブ(CNT)を用いた場合と比較した．

3．結果および考察

XRD と電子顕微鏡分析により、BSCF/Ti Oxide のハイブリッド材料の作製を確認した．BSCF/Ti Oxide の OER 性能の評価結果より、高い焼成温度で作製した場合に OER 電流が高い傾向が観察された．これは高温で BSCF と Ti Oxide 粒子間の界面抵抗が低下し BSCF/Ti Oxide の伝導率が増加したことに由来すると考えられる．さらに、BSCF と Ti Oxide の重量比を振って作製した結果、50/50 wt%の際に最高の OER 性能を発揮した．これは BSCF の OER 活性サイトの増加と導電性担体 Ti Oxide の減少による電子移動の抑制が 50/50 wt%で釣り合い最適化されたためと考えられる．

次に BSCF/Ti Oxide を用いて高電位下における耐久性を評価した．Fig. 2 に示すように、CNT 担体では電位サイクル開始直後から腐食が進行し OER 過電圧が上昇した。一方で Ti Oxide では OER 活性を維持し高い耐久性を発揮した。以上のように、Ti Oxide は、高電位下で優れた耐腐食性を有し、水電解のアノード電極の導電性担体として有用であると示された[4]．

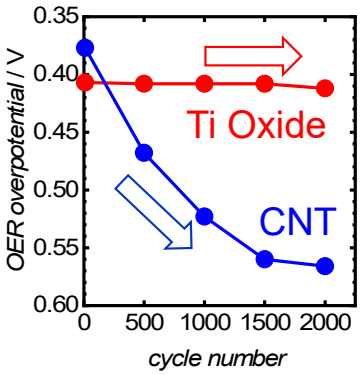


Fig. 2. Change in OER overpotential values of BSCF/Ti Oxide and BSCF/CNT during the durability tests.

4．謝辞

この成果の一部は、NEDO および JST-PRESTO の助成事業の結果得られたものです。また、当研究に用いたチタン酸化物を御提供頂いた堺化学工業株式会社に感謝いたします。

(1) Y. Sugawara, K. Kamata, and T. Yamaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 956 (2019). (2) Y. Sugawara, K. Kamata, A. Ishikawa, Y. Tateyama, and T. Yamaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, in press. (3) K. Sugahara, K. Kamata, S. Muratsugu, and M. Hara, *ACS Omega*, **2**, 1608 (2017). (4) Y. Sugawara, T. Hihara, G. M. Anilkumar, K. Kamata, and T. Yamaguchi, *Sustainable Energy Fuels*, in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】

セッション1（一般講演/学生講演）

座長:加藤 善大(東北工業大学)

2021年3月24日(水) 09:00 ～ 09:45 S12会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：腐食専門委員会

[3O01(一般講演)] Sub-10nmアルミナナノファイバー被覆アルミニウム表面が発現する滑落性制御型超撥水

○菊地 竜也[1]、小野田 文哉[1]、岩井 愛[1]、鈴木 亮輔[1]（1. 北海道大学）

09:00 ～ 09:15

[3O02(学生講演)] テクスチャリングプロセスを適用したWの陽極酸化挙動

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

09:15 ～ 09:30

[3O03(学生講演)] 熱水処理によるアモルファス TiO_2薄膜の低温結晶化

○藤田 柊哉[1]、北野 翔[1]、コワルスキー ダミアン[1]、青木 芳尚[1]、須藤 幹人[1,2]、幅崎 浩樹[1]（1. 北海道大学、2. JFEスチール（株））

09:30 ～ 09:45

©公益社団法人 電気化学会

3O01

Sub-10nm アルミナナノファイバー被覆アルミニウム表面が発現する滑落性制御型超撥水

○菊地竜也，小野田文哉，岩井愛，鈴木亮輔（北海道大学）

Slipping property controllable superhydrophobicity
exhibited on a sub-10 nm alumina nanofiber-covered aluminum surface

Tatsuya Kikuchi, Fumiya Onoda, Mana Iwai, and Ryosuke O. Suzuki (Hokkaido Univ.)

１．目的

アルミニウムをピロリン酸水溶液に浸漬してアノード酸化すると、アルミニウム表面にアルミナナノファイバーが大量生成する。このナノファイバー被覆アルミニウム表面は、高速の超親水性や滑落性に優れた超撥水性を発現する。一方、アノード酸化により生成するナノファイバーの配列はかなり不規則であるため、超撥水性に及ぼすナノファイバー形状の影響は明確になっていない。

本研究においては、２段階アノード酸化の手法を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより、規則配列したアルミナナノファイバーを作製し、この構造が超撥水性に及ぼす影響を詳細に検討した。

２．実験

純度 4N のアルミニウム試料を超音波洗浄および電解研磨したのち、0.3 M シュウ酸水溶液（290 K）に浸漬して 40 V の定電圧アノード酸化を 120 min 行った。この試料を 0.2 M クロム酸／0.51 M リン酸水溶液に浸漬して酸化皮膜のみを化学溶解したのち、74 wt%ピロリン酸水溶液（283 K）を用いて再びアノード酸化を行い、アルミナナノファイバーを形成した。アノード酸化試料を 0.5 mM perfluorooctylphosphonic acid／エタノール溶液（313 K）に 24 h 浸漬し、撥水化処理を行った。アノード酸化試料の表面および断面を走査型電子顕微鏡（SEM）、原子間力顕微鏡（AFM）および走査透過型電子顕微鏡（STEM）により観察するとともに、表面の濡れ性を拡張収縮法により評価した。

３．結果および考察

図 1 は、ピロリン酸アノード酸化を 22 min 行うことにより作製したアルミナナノファイバー構造の断面を観察した TEM 画像である。アルミニウム表面に厚さ 100 nm 程度の薄いポーラス層が存在し、その上部に平均直径 7 nm のアルミナファイバーが生成している様子が観察される。これらのアルミナはアモルファスであり、容易に曲げを許容するため、成長とともに折れ曲がってバンドル構造を形成した。アノード酸化時間の増大とともに多くのナノファイバーが束ねられるため、バンドル構造は大きくなるとともに、数密度は減少した。さらなるアノード酸化によってアルミナは完全に折れ曲がり、アルミニウム表面がファイバーで覆われた。アノード酸化試料の濡れ性を拡張収縮法により測定すると、ナノファイバーの形成によって接触角は 160° を超え、超撥水性が発現した。滑落性の尺度である接触角ヒステリシスを測定すると、ナノファイバーがバンドル構造を形成している状態では滑落性、過剰なアノード酸化による横倒れ構造の状態では吸着性の表面となった。図２は、滑落性および吸着性の超撥水アルミニウム試料に水を連続滴下した際の動画のスナップショットを示している。ここで、アルミニウム試料は 5° 傾斜しているため、滑落性の試料では水が容易に滑落するのに対し、吸着性の表面では水を滴下し続けてもよく密着していることが明らかである。

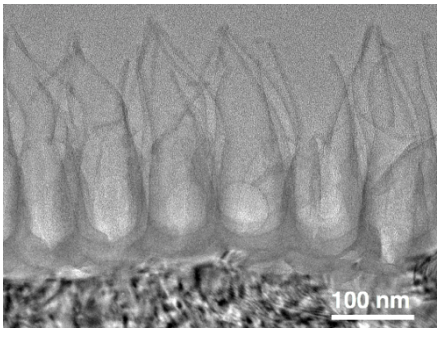


図１　ファイバーの断面 TEM 写真

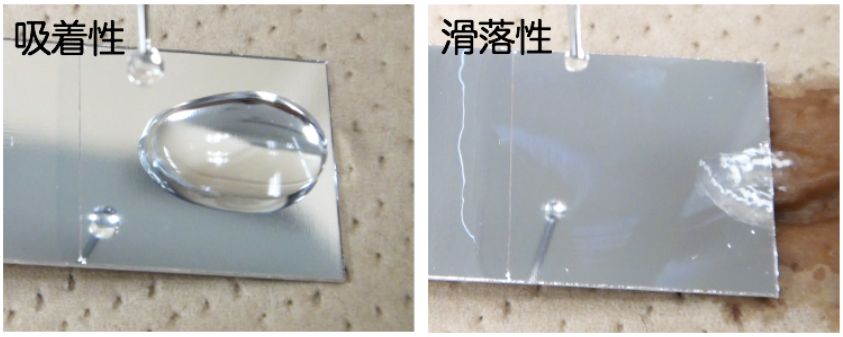


図２　滑落性・吸着性アルミニウム表面における水の連続滴下

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O02

テクスチャリングプロセスを適用したWの陽極酸化挙動

○増田啄哉，柳下　崇，益田秀樹（都立大院都市環境）

Anodization Behavior of Pretextured W Substrates

Takuya Masuda, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

近年，フッ化物系電解液をはじめ新たな電解液を用いた陽極酸化の検討が進展し，Al や Ti の他，様々な素材でナノホールアレー構造の形成が可能なことが報告されている．しかしながら，陽極酸化によって得られるナノホールアレーの多くが，各細孔が不規則に配列した構造体からなり，Al や Ti の陽極酸化に見られるような細孔が規則配列した構造体の形成は実現されていない．最近の我々の検討において，W，Fe，Co，Nb 等の遷移金属において，あらかじめテクスチャリング処理によって細孔発生の起点となる窪みを形成しておくと，陽極酸化によって各細孔が規則配列したナノホールアレーが得られることを見出した[1]．W の陽極酸化においては，あらかじめ試料表面に形成する窪みパターンの窪み間距離の変化を行えば，細孔周期が制御された規則性ナノホールアレーの形成が可能なことも報告している．しかしながら，テクスチャリング処理を施した W の陽極酸化において，各種陽極酸化条件が窪み部分から誘導される細孔の成長に与える影響については未だ不明な点が多い．本発表では，テクスチャリング処理を施した W について，様々な条件で陽極酸化を行い，細孔形成挙動について検討を行った結果を報告する．

２．実験

W 表面への窪みパターン形成は、陽極酸化ポーラスアルミナを用いたドライエッチングにより行った．本検討では，細孔周期を 45nm～1μm の範囲で制御したポーラスアルミナをドライエッチング用マスクとして用いた．窪みパターンを形成した W は，リン酸系，シュウ酸系，硝酸アンモニウム系等，様々な電解液を用いて陽極酸化を行った．陽極酸化した試料の構造は SEM 観察により評価した．

３．結果および考察

図 1(a)に，1μm 周期の窪みパターンを形成した W に陽極酸化した結果を示す．表面像より，窪み部分に対応した位置に，直径 400nm の開口が形成されている様子が観察された．図 1(b)に示した表面高倍像より，陽極酸化後の試料全面には，1μm 周期のホールアレー構造とは別に，細孔周期 20 nm 程度の微細なホールアレー構造も形成されている様子が観察された．図 2 には，試料の断面像を示すが，テクスチャリングによって窪みを形成した位置に，深さ 700 nm のすり鉢状の開口が形成されている様子が観察された．この時の試料の膜厚は 2 μm であった．詳細については現在検討中であるが，この結果は，窪み形成部と非形成部において皮膜の成長挙動に差があったことを示しており，陽極酸化に用いる W 基板の表面形状が細孔の誘導だけでなく陽極酸化によるホールアレー形成挙動に大きな影響を与えることを示している．

[1] T. Yanagishita, T. Masuda, T. Kondo, and H. Masuda, Electrochem. Commun., 123, 106916 (2021).

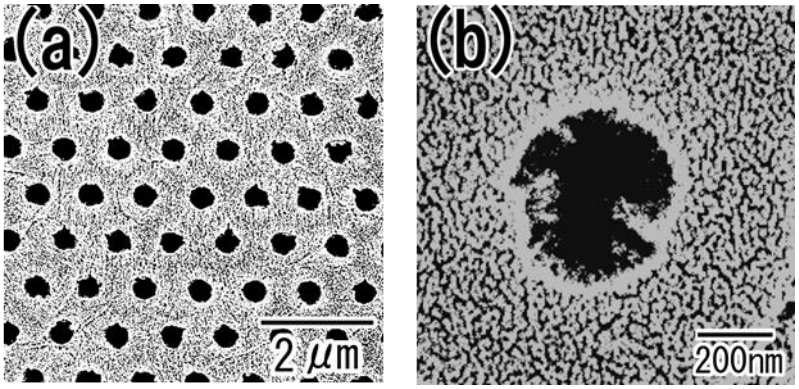


図 1. 1μm 周期の高規則性 WO_3 ナノホールアレー
(a)低倍率像，(b)高倍率像

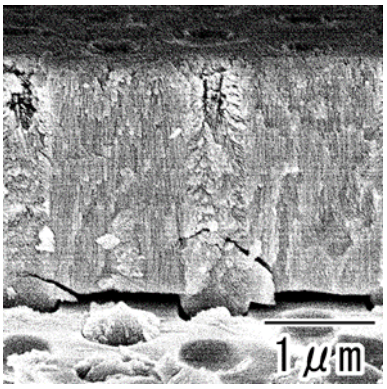


図 2. 1μm 周期の高規則性
WO_3 ナノホールアレー断面像

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O03

熱水処理によるアモルファス TiO_2 薄膜の低温結晶化

○藤田柊哉[1]，北野翔[1]，Damian Kowalski[1]，青木芳尚[1]，須藤幹人[2]，幅崎浩樹[1]
（北海道大学[1]，JFE スチール㈱[2]）

Low temperature crystallization of amorphous TiO_2 films in hot water

Shuya Fujita,[1] Sho Kitano,[1] Damian Kowalski,[1] Yoshitaka Aoki,[1] Mikito Suto,[2] Hiroki Habazaki[1]
(Hokkaido Univ.[1], JFE steel[2])

１．目的

TiO_2 はワイドギャプの n 型半導体であり，光触媒，太陽電池用材料，エレクトロクロミック材料などとして重要である。結晶性 TiO_2 の成膜には，通常高温熱処理を必要とするが，筆者らのグループでは，最近 TiF_6^{2-} を含む水溶液からのカソード析出法により，金属基板上に直接アナターゼ膜を短時間で成膜できることを見出した[1]。この成膜法は，簡便，低コストであり，工業的利用が期待されるが，ITO や FTO までの透明導電性ガラスに同様に成膜すると，得られる TiO_2 膜はアモルファス構造であり，結晶化は起こりにくいこともわかった。400℃以上の大気中熱処理を行うとアナターゼに結晶化するが，本研究では，低温での結晶化を目指し，透明導電性ガラスに成膜した TiO_2 薄膜の熱水処理による結晶化について検討を行った。

２．実験

基板として FTO ガラス (Sigma-Aldrich, ~7 Ω sq^{-1})を用いた。Pt を対極とする二電極系で K_2TiF_6 および K_2SO_4 を含む水溶液中において，所定の電流密度でカソード分極することにより TiO_2 薄膜を成膜した。熱水処理は，作製した試料を 363 K の超純水中で最大 3 h 浸漬することで行った。熱水処理前後の試料の表面観察は SEM を用いて行い，結晶性は主に Raman 分光法を用いて行った。また，結晶性や組成は STEM/EDS を用いて評価した。さらに，光電気化学測定を白金対極，Ag/AgCl 参照極を備えた石英ガラス窓付きの自作セルを用いて 0.1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 水溶液中にて行った。390 nm 以下の波長の光を透過する光学フィルターを装着した Hg ランプ（60 mW cm^{-2}）を用いて，暗所下および光照射下におけるサイクリックボルタンメトリーにより光電流の評価を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 は，カソード析出した試料およびそれを各時間熱水処理した試料の Raman スペクトルである。比較のため，FTO 基板の Raman スペクトルも示している。カソード析出試料の Raman スペクトルは FTO 基板とほぼ同じであり，結晶性 TiO_2 のピークは見られない。熱水処理 1 h までは変化が見られないが，1.5 h ではアナターゼに特徴的な約 150 cm^{-1} のピークが見られるようになり，363 K という低温でもアモルファス TiO_2 膜を結晶化できることがわかった。このピークは 2 h の熱水処理ではさらに大きくなっているが，その後 3 h まで熱水処理時間を伸ばしても更なる変化は認められない。

表面 SEM 観察を行ったところ，アナターゼ結晶化した試料では，わずかに微細構造が形成され形態変化も観察されたが，剥離等は生じることはなく，基板に密着性良く存在していた。FIB/TEM 観察の結果，制限視野電子線回折からもアナターゼ相の存在が確認された。ただし結晶子サイズは小さく，結晶性は高温熱処理試料ほど高くない。

光電流測定を行ったところ，カソード析出試料では，UV 光照射下でもアノード電流は暗電流とほぼ同じであったが，アナターゼ結晶化した試料では，光電流が大きく上昇することを確認し，特性の向上が明らかとなった。

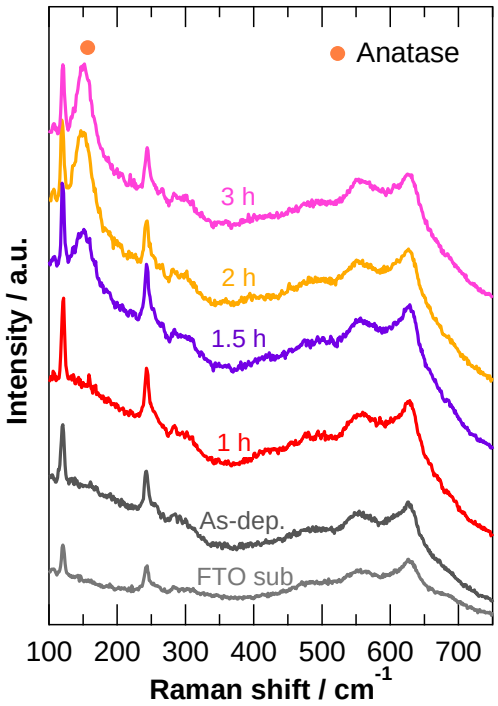


Fig. 1 Raman spectra of the TiO_2 films deposited on the FTO glass before and after hot water treatment.

参考文献
[1] Y. Sato et al., *Electrochem. Commun.*, **108** (2019) 106561.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション2（一般講演）

座長:土谷 博昭(大阪大学)

2021年3月24日(水) 09:45 ～ 10:30 S12会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：腐食専門委員会

[3O04(一般講演)] 硫酸溶液中における白金パラジウム合金の腐食挙動

○大井 梓[1]、後藤 愛生[1]、多田 英司[1]、西方 篤[1] （1. 東京工業大学）

09:45 ～ 10:00

[3O05(一般講演)] 海水電解用酸素発生陽極を用いたイオン交換膜法における電極電位の検討

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

10:00 ～ 10:15

[3O06(一般講演)] アルカリ水電解に用いる Co-Ni-Zn合金電極の酸素発生に対する活性の検討

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

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

3O04

硫酸溶液中における白金パラジウム合金の腐食挙動

〇大井　梓，後藤愛生，多田英司，西方　篤（東工大）

Corrosion Behavior of Pt–Pd Alloys in Sulfuric Acid

Azusa Ooi, Aiki Goto, Eiji Tada, and Atsushi Nishikata (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は，低温稼働が可能なクリーンなエネルギー変換装置として注目されている．正極反応である酸素還元反応（ORR）が PEFC の律速反応であるため，反応を促進する触媒として白金（Pt）が用いられてきたが，コスト低減のために Pt 触媒から Pt 合金触媒への転換が必須である．しかし，Pt 合金触媒は PEFC 発電環境に相当する電位負荷を受けると，Pt および添加元素の双方が腐食し，触媒が劣化することが懸念されている．ここで，Pt にパラジウム（Pd）を添加した Pt–Pd 合金触媒は，純 Pt 触媒と比較して高い ORR 活性を有することが報告されている [1]．さらに，Pd はコバルトや銅（Cu）などの金属と比較して貴な標準電極電位の値を有しており，Pd の添加により合金触媒の長寿命化が期待されている．そこで本研究では，PEFC 発電環境を模擬した硫酸溶液中における，Pt–Pd 合金の腐食挙動を調査した．

２．実験

アーク溶解により，単相・多結晶であるバルク材 Pt–50at%Pd（Pt–50Pd）を作製した．合金表面をダイヤモンドペースト（0.25 μm）で鏡面研磨した後に，試料電極として用いた．試験溶液には 0.5 M H_2SO_4（25 ºC）を用い，PEFC 発電環境を模擬した 0.05–1.4 V（vs. SHE）を電位範囲，掃引速度を 100 mV s^{-1} とする，電位サイクル試験を実施した．なお，100 サイクル毎に試験溶液をサンプリングし，誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を用いて，合金から腐食した Pt および Pd を定量した．

３．結果および考察

Fig. 1 は，電位サイクル試験中に Pt–50Pd から腐食した Pd 量を 100 サイクル毎に示している．なお，比較のため，Pt–50Cu の Cu 腐食量も合わせてプロットしてある．Pd の腐食量は初期に高い値を示すものの，その後は減衰していくことが分かる．同試験中の Pt 腐食量は Pd よりも少ないことから，Pt–50Pd から Pd が選択的に腐食し，合金表面に Pt 濃縮層が形成していることが示唆される．この Pt 濃縮層の形成により，Pd の腐食がサイクルとともに徐々に抑制されたと考えられる．

また，Pt–50Cu からの Cu の腐食は，Pt–50Pd からの Pd 腐食と同様の傾向を示した．つまり，Pt–50Cu においても Cu の選択腐食により Pt 濃縮層が形成し，Cu の腐食が次第に抑制されていくことが分かる．したがって，Pt に添加元素を 50 at%含む Pt 合金では，添加元素種の標準電極電位の値によらず，腐食挙動がほとんど変化しないことが推察された．

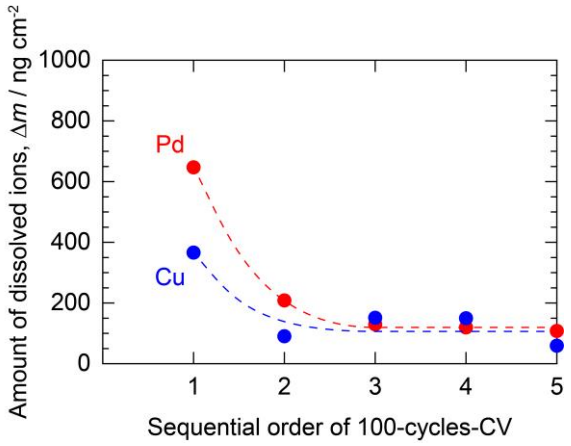


Fig. 1 ICP-MS analysis of Pd and Cu respectively dissolved from Pt–50Pd and Pt–50Cu in 100 consecutive cycles of CV in the potential range between 0.05 and 1.4 V at 100 mV s^{-1}.

参考文献

(1) G. Zhang, Z. Shao, W. Lu, F. Xie, H. Xiao, X. Qin, and B. Yi, *Appl. Catal. B: Environ.*, **132-133** 183 (2013)

謝辞

本研究は，JSPS 科研費 20K15059 の助成を受け実施したものです．また，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

3O05

海水電解用酸素発生陽極を用いたイオン交換膜法における電極電位の検討

〇金井琴乃，柴田玄太，橋本功二，加藤善大（東北工業大学）

Potential of Electrodes during seawater electrolysis using Oxygen evolution anode by ion exchange membrane method

Kotono Kanai, Genta Shibata, Koji Hashimoto, and Zenta Kato (Tohoku Institute of Technology)

1．目的

私たちの研究室では海水を直接電解しても塩素を発生させず酸素のみを生成する酸素発生電極の創製を行っている。この酸素発生陽極の産業への活用として、製塩工程における採かんのイオン交換膜法への適用がある。これまでの研究から、模擬海水を陽極室に直接送り酸素発生（$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$）により pH を低下させた溶液を陰極室に送り、水素発生（$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$)により中和する方式が同一 pH で電解でき、最もエネルギーロスの少ない送液方法であることがわかっている。しかし、送液によって陰極室の海水は pH 2 程度まで中和されるが、電極近傍の pH にはそれが反映されにくいことがわかっている。(1)本研究ではイオン交換膜法に用いる不溶性電極の代わりに酸素発生電極を用い、送液速度を上げることで、電極近傍の pH を低下させ、陰極の電位を上昇させることで、さらにエネルギーロスの少ない新規なイオン交換膜法を見出すことを目的としている。

2．実験

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、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 - 1.3 Lh^{-1}で送液した。参照極にはAg/AgCl電極を用い、各送液速度における陰極室と陽極室のpHの変化および電極電位を調べた。なお、電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１は、送液速度における電解時間と陰極室の pH の関係を示している。電解開始直後に pH は大きく増大し、そののち陽極室から低 pH の溶液が流入することで pH2.5 程度まで中和される。送液速度の増大とともに、中和に要する時間が短くなることがわかる。

図２は、送液速度における電解時間と陰極の電極電位の関係を示している。なお、電位の上下の振動は、ポンプが陽極室から陰極室に海水を送液するタイミングを反映した電位変動である。すなわち、陰極室内が大きく中和されると電位は低下し、次の送液まで徐々に pH が大きくなり電位は上昇することを繰り返している。いずれの場合も、pH 変化の影響を受けて、電解時間とともに電位が増大していき、-2.05V 付近に収束していることがわかる。また、送液速度の増大とともに、-2.05V 付近の電位に収束する時間が早くなる。この傾向は図 1 で示した pH 変化と相関している。

これらのことから、陰極室の pH 変化をより電位に反映させて電解電圧の低減を図るには、流入した海水を電極に直接あてるなどして、電極近傍の pH を直接下げる工夫が必要である。

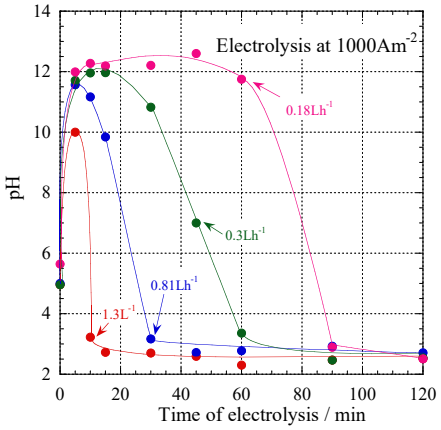


図１　送液速度における電解時間と陰極室の pH の関係

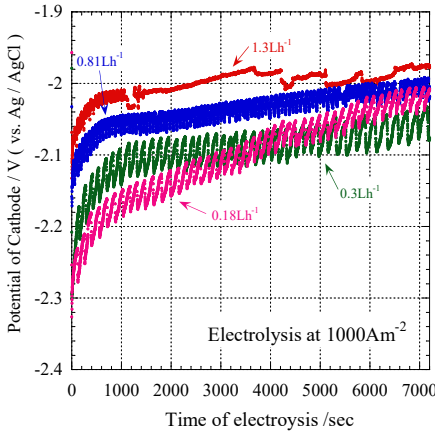


図２　送液速度における電解時間と陰極の電極電位の関係

参考文献

(1)　金井琴乃、柴田玄太、橋本功二、加藤善大　第 67 回材料と環境討論会講演集、A-115(2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O06

アルカリ水電解に用いる Co-Ni-Zn 合金電極の酸素発生に対する活性の検討

○髙橋　脩，大坪完爾，橋本功二，加藤善大　（東北工業大学）

Activity of Co-Ni-Zn alloy electrode for oxygen evolution in alkaline solution

Shu Takahashi, Kanji Otubo, 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[1,2]。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。Ni 基板上に形成した Co-Zn 電極は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、耐久性に問題があることがわかっている[3]。

本研究では、合金化および Zn の溶解による表面積の増大の効果を得るために、Zn^{2+}濃度を固定して Co^{2+}および Ni^{2+}の割合を種々変化させためっき浴を用いて Co-Ni-Zn 電極を作製した。作製した電極のアノード分極曲線を調べ、Co-Zn 電極および Ni-Zn 電極と比較して電極活性を検討した。

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 ℃の硫酸と硝酸混合溶液中でエッチングを施した。Co^{2+}と Ni^{2+}の割合を 9 : 1 から 1 : 9 まで変化させ、Zn^{2+}濃度を一定とした Co-Ni-Zn めっき浴中(浴組成　0.018~0.170M $CoCl_2$、0.117~1.056M $CoSO_4$、0.018~0.170M $NiCl_2$、0.144~1.026M $NiSO_4$、0.32M $ZnSO_4$、0.2M KCl、0.4M H_3BO_3、0.0001M SDS、pH2.0、40℃)にエッチングを施した Ni 電極を浸し、300 Am^{-2} で 10 分間通電してめっきした。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 SEM、結晶構造は XRD を用いて調べた。

３．結果および考察

電解前の電極の合金組成は、いずれの浴組成においても Zn が 60~80 at%程度と最も多く含まれていた。Co および Ni の割合は、めっき浴組成 Co^{2+} : Ni^{2+}とほぼ同様になることがわかった。また、いずれの電極表面の結晶構造は $Zn_{0.25}$ $Ni_{0.75}$ の金属間化合物と Co のピークが確認できた。電解後の電極の合金組成は、いずれの浴組成においても電解による Zn の溶出により Zn が 20 at%程度となった。Co および Ni の割合は、めっき浴組成 Co^{2+} : Ni^{2+}と同様になることがわかった。このさいの電極表面の結晶構造は $Co_{0.5}$ $Ni_{0.5}$ の金属間化合物のピークが確認できた。

図 1 は、予め 72 時間電解した電極のアノード分極曲線を示している。なお、これまでの研究で最も高活性を示した Co-Zn 電極と Ni-Zn 電極の結果も重ねて示している。いずれの元素割合でも、Co-Ni-Zn 電極は Ni-Zn 電極より 50~100mV 程度活性が良くなることがわかる。なかでも、Co^{2+} : Ni^{2+} = 7 : 3 の割合で作製した電極は、Co-Zn 電極より高活性を示している。

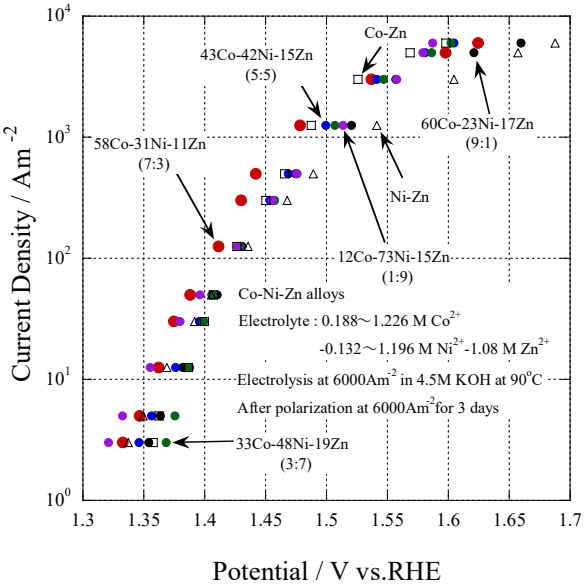


図 1　種々のめっき浴組成で作製した Co-Ni-Zn 合金電極のアノード分極曲線

参考文献

(1)　Shinsaku Meguro, Teruhito Sasaki, Hiroshi Katagiri, Hiroki HabaZaki, Asahi Kawashima, Takashi Sakaki, Katsuhiko Asami, Koji Hashimoto, J.Electrochem. Soc. 147 (2000) 3003-3009
(2)　Piotr R. Zabinski, Shinsaku Meguro, Katsuhiko Asami, Koji Hashimoto : Mater. Trans. 47[11] (2006) 1-7.
(3)　髙橋　脩、畠山雄大、浅野幹二、佐藤寛之、橋本功二、加藤善大、第 67 回材料と環境討論会講演集、A-107 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション3（学生講演）

座長:坂入 正敏(北海道大学)

2021年3月24日(水) 10:45 ～ 11:00 S12会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：腐食専門委員会

[3O07(学生講演)] LIB容量と潤滑性を向上した TiO_2-TiN/MoS_2複合皮膜の電解創製と特性評価

○乗松 陽太[1]、呉 松竹[1]、陳 雪雯[1]、河合 光[1] （1. 名古屋工業大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

3O07

LIB 容量と潤滑性を向上した TiO_2-TiN/MoS_2 複合皮膜の電解創製と特性評価

○乗松　陽太[1]，呉　松竹[1]，陳　雪雯[1]，河合　光[1]（名工大[1]）

Electrolytic fabrication and characterization of TiO_2-TiN/MoS_2 composite films with enhanced capacity for LIB anodes and improved lubricity

Hinata Norimatsu,[1] Song-Zhu Kure-Chu,[1] Xuewen Chen, [1] and Hikaru Kaai[1] (Nagoya Institute of Technology.[1])

１．目的

MoS_2 は工業的に固体潤滑剤として広く用いられ、近年ではリチウムイオン電池(LIB)の負極材料や光触媒などの分野でも注目されている。また Ti は航空機部品や医療部品、LIB 負極材料など様々な分野で用いられている。このことから Ti と MoS_2 を組み合わせることで航空部品等の潤滑性の向上、LIB の大容量化などが期待できる。我々は過去の研究において Ti 表面に硝酸系溶液中でのアノード酸化で TiO_2 と TiN を同時に形成し導電性を向上させた TiO_2-TiN 複合膜の創製、そこにカソード電析により Mo 系と Sn 系の電析に成功し LIB 負極材料としての容量向上を達成した。本研究では、Ti 板表面にアノード酸化により形成したナノポーラス皮膜中に MoS_2 をアノード電着することで Ti 板表面の潤滑性の向上と LIB 負極としての展開を目的とする。

２．実験

試験片には 20×60×0.2 mm の純 Ti 板(99.5%)を用いた。まず前処理としてアセトン超音波洗浄を 10 分間行い、30 vol%の硝酸溶液に 10 分間浸漬した。そして、硝酸系溶液で一段階アノード酸化した TiO_2-TiN 複合膜と硫酸溶液と硝酸系溶液で二段階アノード酸化した TiO_2/TiO_2-TiN 複合膜を作製した。その後 $(NH_4)_2MoS_4$ 溶液およびそこに チオ尿素 CH_4N_2S(CNS)を加えた溶液で MoS_2 をアノード電着し複合膜を作製した。

複合膜の特性評価として表面形態に FE-SEM、化学組成に EDS、化学結合に XPS、深さ方向の元素分析に GDOES を用いて行った。また、複合膜の潤滑性を調べるために 10N,2Hz,1mm の条件で摩耗試験を行った。さらに、250℃で 1 時間加熱処理をした試料を LIB の負極として、充放電特性を調べた。

３．結果および考察

FE-SEM 観察より、MoS_2 表面形態がアノード酸化条件(一段階、二段階)と MoS_2 の溶液(チオ尿素有無)により異なることが確認された。

Fig.1(a)には二段階アノード酸化後の TiO_2/TiO_2-TiN 複合膜を示し、多孔質構造になっていることがわかる。(b)はチオ尿素を添加した溶液でアノード電着後の TiO_2/TiO_2-TiN/MoS_2+CNS 複合膜であり層状構造になっていることがわかる。また、(b')の画像からナノポーラス TiO_2/TiO_2-TiN 複合膜の細孔中にも MoS_2 を詰まっている様子が確認された。

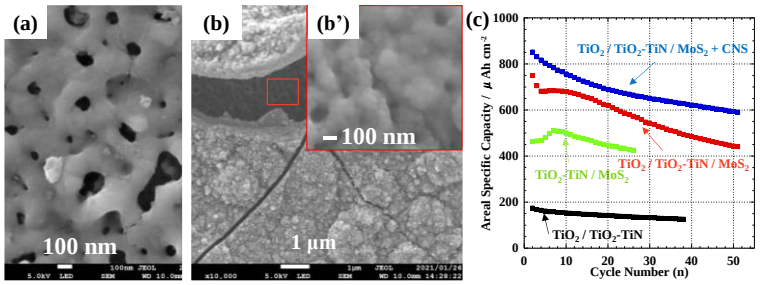


Fig.1 Surface FE-SEM images of (a) anodic TiO_2/TiO_2-TiN (b) TiO_2/TiO_2-TiN/MoS_2 (with CH_4N_2S) composite films after heating at 250℃ for 1h; (c) Areal specific capacity vs. cycle number profiles of different composite films.

Fig.1(c) は各種複合膜を充放電試験したサイクル特性の結果である。まず TiO_2/TiO_2-TiN 複合膜の初期容量は 174 μAh cm^{-2} でありそれに対して TiO_2-TiN/MoS_2 複合膜の初期容量は約 2.6 倍、TiO_2/TiO_2-TiN/MoS_2 複合膜は約 4.3 倍、TiO_2/TiO_2-TiN/MoS_2+CNS 複合膜は約 4.8 倍となり一番大きい初期容量を持った。また初期容量に対する 50 サイクル目の割合は TiO_2/TiO_2-TiN/MoS_2 複合膜が 59.1%に対し、TiO_2/TiO_2-TiN/MoS_2+CNS 複合膜は 69.6%と改善された。チオ尿素添加による容量の増加とサイクル特性の改善はチオ尿素添加により積層構造になり、さらに加熱によってひび割れたことで Li と反応する面が増えたことが考えられる。

また摩耗試験の結果においてもチオ尿素を添加した TiO_2/TiO_2-TiN/MoS_2+CNS 複合膜の摩擦係数が約 0.25 と一番低くなり、チオ尿素添加なしと比較して潤滑性の持続時間(基板に達する時間)も約二倍以上に伸ばすことができ、潤滑性が大幅に改善された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション4（特別講演）

座長:坂入 正敏(北海道大学)

2021年3月24日(水) 11:00 〜 12:00 S12会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：腐食専門委員会

[3O08(特別講演)] ハイブリッド電解法を活用した次世代高安全性大容量 Liイオン電池電極材料の創製

○呉 松竹[1]（1. 名古屋工業大学）

11:00 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

3O08

ハイブリッド電解法を活用した次世代高安全性大容量 Li イオン電池電極材料の創製

○呉　松竹（名古屋工業大学）

Fabrication of Electrode Materials for Next-Generation High-Safety and Large Capacity Li-Ion Batteries by Utilizing Hybrid Electrolytic Approaches

Song-Zhu S. Kure-Chu (Nagoya Institute of Technology)

１．緒言

地球環境の配慮を背景に，自動車産業は，従来の化石燃料車からハイブリッド車(HEV)と電気自動車(EV)へ急速に進展しており，動力源としたリチウムイオン二次電池（LIB）の安全性改善と容量向上は急務となっている．従来型の LIB には，負極材料として集電体 Cu 箔上に活物質の炭素系材料，正極材料として集電体 Al 箔上に活物質コバルト酸リチウムをバインダーと導電助剤などを混ぜて塗布・焼結したものが使われているので，製造工程は複雑で製造コストが高い．また，負極では C と Li との電位差が僅か～0.2 V となるため，高速充放電の際に Li 金属析出により発火事故につながる重大な安全性の問題が懸念されている．さらに，現在の炭素系負極材料はその理論容量 (372 mA h/g) にほぼ達しているため，新しい高エネルギー密度活物質の開発および実用化が求められている．

本研究では，次世代大容量且つ高安全性の LIB 電極材料の創製を目指し，材料の表面処理における二つの主要方法すなわち電気めっきとアノード酸化とを組合せたハイブリッド電解法を活用し，集電体となる Cu、Al および Ti の基板上に種々の複合膜を直接に形成させた。こうして，集電体上に LIB の活物質成分と導電性成分を一体化した新規な高密着性の複合膜を創製することで、電極材料の製造工程の簡素化になり，電極反応効率を向上させるとともに LIB の高安全性と大容量化の両立も可能になった．

２．実験方法

①大容量 LIB 負極：Sn の電気めっきと Ti^{3+}イオンの電気泳動電着とを組合せたハイブリッドめっき法を活用し，Cu 基板上にナノ鱗片状の Sn-SnO_2-TiO_2/Cu_6Sn_5 複合膜を創製した（Fig.1a）．

②高電位 LIB 正極:ハイブリッドめっき法により、Al 基板上に Li-V-Mn-Ni-O 複合めっき膜を直接形成し，加熱処理により Li_2MnO_4(Ni)-V_2O_5 系複合膜を形成した（Fig.1b）。

③高安全性 LIB 負極： Ti の酸化反応と窒化反応を同時に実現するスマートアノード酸化法により、Ti 板上に導電性のナノポーラス TiO_2-TiO-TiN 複合酸化皮膜を創製した（Fig.1c）．

④高安全性且つ高容量 LIB 負極：ナノポーラス TiO_2-TiN 複合皮膜をマトリックス膜とし、種々のハイブリッド電解法を活用し，皮膜のナノ細孔中に理論容量の高い Sn 系または Mo 系物質を導入し，TiO_2-TiN/Sn-SnO_2、TiO_2-TiN/MoO_x-MoN_y,または TiO_2-TiN/MoS_2 複合膜を創製した（Fig.1d）．

上述の各種複合膜に対して，FE-SEM(EDS), XRD, XPS, GD-OES, TEM などにより微細構造と化学組成分析を行った．また，LIB 電極材料としての特性を評価するために，各種の複合膜を作用極とし，対極に Li 金属，電解液に 1M $LiPF_6$ /EC+EMC+DMC(1:1:1 vol%)を用いて半電池セルを組立て，サイクリックボルタンメトリー（CV）測定，インピーダンス（EIS）測定および定電流充放電試験などを行った．

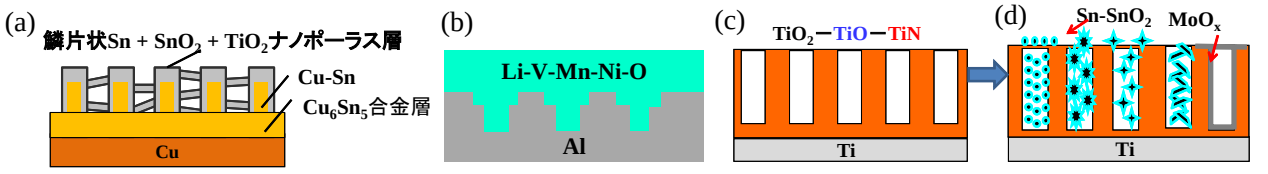


Fig.1 LIB 電極材料に向けたハイブリッド電解法を活用して作製した各種複合めっき膜断面構造の模式図.

３．結果および考察

Table 1. LIB 負極として各種複合めっき膜の放電容量に関する測定結果例.

Sn-SnO_2-TiO_2/Cu_6Sn_5	TiO_2-TiO-TiN	TiO_2-TiN/Sn-SnO_2	TiO_2-TiN/MoO_x	TiO_2-TiN/MoS_2
1227 mA g^{-1}	174-440 μA cm^{-2}	2386 μA cm^{-2}	1128 μA cm^{-2}	852 μA cm^{-2}

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション5（特別講演）

座長:安住 和久(北海道大学)

2021年3月24日(水) 13:00 〜 14:00 S12会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：腐食専門委員会

[3O09(特別講演)] 電位サイクル下での白金・白金合金の溶解現象

○西方 篤[1]（1. 東京工業大学）

13:00 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

3O09

電位サイクル下での白金・白金合金の溶解現象

○西方　篤（東工大）

Dissolution of Platinum and Platinum Alloys under Potential Cycles

Atsushi Nishikata (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）では，白金あるいは白金合金がカソード触媒として使われている．これらの触媒は数 nm のナノ粒子であるため，微量腐食でも触媒特性は著しく劣化することになる．PEFC のカソード触媒の電位は，電池の起動停止や稼働時の出力変化により，大きく変動するため，定電位での白金の溶解だけでなく，電位サイクル下での溶解も調べる必要がある．また，白金合金触媒では，添加する金属の選択溶解と白金の表面濃縮を考慮し，それぞれの金属の溶出挙動を検討する必要がある．我々のグループは，PEFC に使われる固体高分子電解質である Nafion 環境を模擬した硫酸酸性溶液において白金 [1-8] 及び白金合金 [9-12] の溶解機構を電気化学水晶振動子マイクロバランス法(EQCM)[8]，チャンネルフロー二重電極法(CFDE)などの電気化学的手法と誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を中心に研究してきた．本講演では，これまでに得た研究成果を報告する．

２．実験

白金の腐食試験では，主に白金板（一部，市販の白金触媒）を試料電極とし，白金合金の腐食試験では，銅, 鉄, ニッケルおよびコバルトとの二元系合金をアーク溶解により作製し試料電極とした．試験溶液は 25℃の 0.5M H_2SO_4 溶液を用いた．白金および合金化した金属の溶解を定量するため，試験後の溶液を ICP-MS により分析した，また，EQCM 及び CFDE により，電位サイクル下での溶解を in-situ に検出した．

３．結果および考察

白金の硫酸酸性溶液中の CV（0～1.4 V_{SHE}）では，0～0.4 V_{SHE} の電位範囲で水素の吸脱着反応が起こり，0.6 から 1.4 V_{SHE} へのアノード電位掃引により水が酸化され生成する原子状酸素の吸着，及び白金の酸化物形成が起こり，カソード電位掃引時にアノード生成物が還元される．すなわち，白金の溶解は微量のため CV 上には白金のアノード溶解電流はあらわれない．定電位分極では白金の溶解量は極めて小さく，最も溶解量の多い 1.1 V_{SHE} でも 1h で 10 ng·cm^{-2} 程度である．一方，0～1.4 V_{SHE} の電位範囲で電位サイクルすると白金の溶解は促進される．特に，カソード下限電位を白金酸化物の還元電位以下にすることにより著しく促進される．電位サイクル下での白金から溶出する Pt^{2+} と Pt^{4+} を CFDE により同時に in-situ 検出すると，アノード電位掃引において Pt^{2+}，さらに高電位側になると Pt^{4+} として溶解し，カソード電位掃引で白金酸化物が還元される際に Pt^{2+} として溶出することがわかった．これらに基づき電位サイクル下での白金溶解機構について述べる．

白金合金の溶解は，合金化する金属と白金の標準電極電位の差と合金組成により，著しく変わる．また，CFME（チャンネルフローマルチ電極）により，電位サイクル下で Pt-Fe 合金から溶出する Pt イオンと Fe イオンの溶出を同時に検出し，その結果に基づき白金合金の溶解機構についても述べる．

参考文献

(1) A. P. Yadav, A. Nishiakta, T. Tsuru, *Electrochim. Acta,* **52**, 7444(2007).
(2) Y. Sugawara, A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electroanal. Chem.*, **662**, 379 (2011).
(3) B. R. Shrestha, A.P. Yadav, Y. Sugawara, A. Nishikata, T. Tsuru, Electrochim. Acta, **56**, 9714(2011).
(4) Y. Sugawara, T. Okayasu, A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc*. **159**, F779 (2012).
(5) A. P. Yadav, T. Okayasu, Y. Sugawara, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.* **159**, C190 (2012).
(6) B. R. Shrestha, E. Tada, A. Nishikata, *Electrochim. Acta.*, **143**, 161 (2014).
(7) Z. Wang, E. Tada, A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.* **161**, F845 (2014).
(8) Z. Wang, E. Tada, A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.* **161**, F380 (2014).
(9) Y. Hoshi, E. Tada, A. Nishikata, T. Tsuru, *Electrochim. Acta.* **85**, 268 (2012).
(10) Y. Hoshi, R. Ozawa, E. Tada, A. Nishikata, T. Tsuru, *Corros. Sci.* **65**, 512 (2012).
(11) A. Ooi, E. Tada, A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.***163**, F1558 (2016).
(12) A. Ooi, E. Tada, A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.* **164**, C104 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション6（一般講演/学生講演）

座長:大井 梓(東京工業大学)

2021年3月24日(水) 14:00 ～ 14:45 S12会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：腐食専門委員会

[3O10(一般講演)] 自己修復性を有する表面層形成による Al 合金の防食について

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

14:00 ～ 14:15

[3O11(学生講演)] 亜硝酸イオン形層状複水酸化物含有アクリルゲルシートを用いた鋼板の防食効果

○歌門 孝太[1]、牧 秀志[1]、松井 雅樹[1]、水畑 穣[1,2] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学）

14:15 ～ 14:30

[3O12(一般講演)] 防錆効果のある有機物を含有する塩化物水溶液における SM400鋼の腐食挙動

○熊谷 剛彦[1]、三成 優伍[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] （1. 北海道大学）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

3O10

自己修復性を有する表面層形成による Al 合金の防食について

○千葉 誠[1]，平澤 晃大[1]，冨岡 弓乃[1]，辻 湧貴[1]，河村 弥季[1]，星 敬仁[1]，髙田 りん[1]，古川 沙姫[1]，
兵野 篤[1]，高橋 英明[1] (旭川高専[1])

Corrosion Protection of Al Alloy Covered with Self-Healing Surface Layer

Makoto Chiba,[1] Kota Hirasawa,[1] Yumino Tomioka,[1] Yuki Tsuji,[1] Mitsuki Kawamura,[1] Rin Takada,[1] Saki Furukawa,[1]
Atsushi Hyono[1] and Hideaki Takahashi[1] (National Institute of Technology, Asahikawa College[1])

１．緒言　アルミニウム合金は安価，軽量，かつ加工性が富むことから，自動車や航空機のボディから電子部品，熱交換器配管といった幅広い用途で利用されている．一方でアルミニウム合金は耐食性が低く，利用するさいにはめっき，塗装，アノード酸化などの防食用表面処理が施されるが，これらに利用環境中で外的要因などにより欠陥が生じるとそこでは下地金属が露出し，ここを起点とした腐食が進行することが知られている．これを解決するため，我々の研究グループでは種々機構により自己修復性を付与した金属防食用表面処理法の開発を行っている．本講演では，コストパフォーマンスと生産効率に優れる自己修復性塗膜の実現を目的とし開発した“皮膜内包型自己修復性塗膜”形成によるアルミニウム合金の耐食性について評価した結果について報告する．これは次のように形成される．まず，アルミニウム合金表面にポーラス型アノード酸化皮膜を形成したのち，その細孔内に塗膜修復剤を充填する．さらにその表面にポリウレタン塗膜を形成させたものであり，このような塗膜に欠陥が生じると塗膜修復剤が流出，空気中の水分と反応し塗膜を修復し，欠陥部の耐食性が保たれると期待される（Fig. 1 参照）．

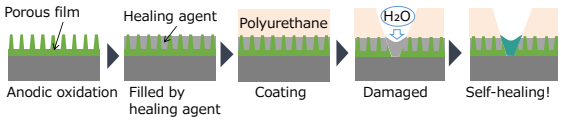


Fig. 1　Self-healing of this coating just after coating damaging

２．実験方法　試料として, 1050-Al 合金（純度 99.5 %）を用い，78 vol%-酢酸 / 22 vol%-過塩素酸溶液中にて電解研磨することで表面調整を行った．前処理試料を 40 ℃, 2 wt%-シュウ酸溶液中に電流密度 200 A m^{-2} で 60 min 間アノード酸化して表面にポーラス皮膜を形成したのち，5 %リン酸溶液を浸し 30 min 浸漬することで皮膜の細孔径を増大させた．これをイソホロンジイソシアネート（IPDI）中で 100 min 超音波振動下で浸漬することで細孔内に塗膜修復剤充填させたのち，その表面にトリレンジイソシアネート（TDI）とグリセロールより合成したプレポリマー溶液とエチレングリコールの混合溶液を塗布することで，表面に自己修復性ポリウレタン塗膜を形成した. 試料の耐食性は, 表面に 7 N の負荷をかけたカッターで傷をつけたのち, Cu^{2+} / Cl^- 溶液への浸漬試験，ならびに電気化学インピーダンス測定により評価した．

３．結果と考察　Fig. 2 は浸漬試験後に観察したアノード酸化試料に通常塗膜（-a），および自己修復性塗膜（-b）を形成した試料の表面 SEM 像である．なお，観察前に塗膜剥離剤への浸漬およびリン酸クロム酸処理により塗膜，ポーラス皮膜ならびに腐食生成物は完全に除去している．この図より，通常塗膜形成試料においては像中央部に細い傷が観察されるが，これは 7 N の負荷で欠陥を形成したさいにできたものと予想される．また，このような欠陥部中に最大で 100 μm 程度の巨大な楕円形状の腐食痕も観察され，このような試料においては塗膜欠陥部で腐食が進行したことが予想される．自己修復性塗膜を形成した試料でも同様に像中央部に細い欠陥が観察されるその一方で腐食痕はほとんど観察されず，欠陥部に最大で 5 μm 程度と非常に小さな腐食痕のみが形成している．このような結果は電気化学インピーダンス測定からも支持されている． Fig. 3 はホウ酸緩衝溶液中で測定した電気化学インピーダンスより求めた反応抵抗をまとめたものである．欠陥をつけた通常塗膜形成試料のものと比べ，自己修復性塗膜を形成することで圧倒的に高い数値が得られている．このことからも，このような試料は欠陥部を含め，高い耐食性を有することが明らかとなった．

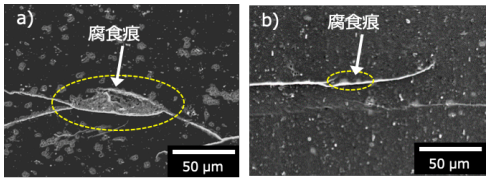


Fig. 2　SEM image of anodized specimen after immersion test covered with
a)　normal coating
b)　self-healing coating

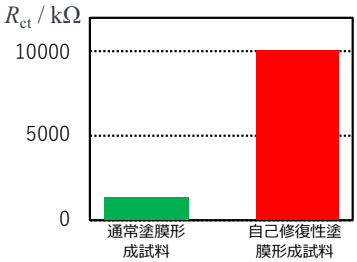


Fig. 3　Value of R_{ct} evaluated by EIS measurements

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O11

亜硝酸イオン形層状複水酸化物含有アクリルゲルシートを用いた鋼板の防食効果

○歌門孝太[1],松井雅樹[1],牧　秀志[1],水畑　穣[1,2]
(1.神戸大学, 2.ヤゲウォ大学)

Anticorrosion Effect for Steel Plate with Acrylic Gel Sheet Containing Nitrous Ion Exchanged Layered Double Hydroxide

Kota Kamon[1], Masaki Matsui[1], Hideshi Maki[1], Minoru Mizuhata[1,2](1. Kobe Univ., 2. Jagellonian Univ.)

１．目的

鉄を構造材料とする建造物に防錆塗装を施す際，あらかじめ鉄表面の Cl^-を除去し，不動態被膜を形成しやすい状態にすることが望まれる．層状複水酸化物(LDH)は金属カチオン層の間にアニオンを保有する構造を有し，その優れたアニオン交換能のために Cl^-の吸収剤及び腐食阻害性アニオンの徐放剤として注目されている[1]．予め層間に防腐食能を持つ NO_2^-を挿入することで Cl^-とのイオン交換時に耐酸化性イオンが放出され，より効果的な腐食抑制が期待される．本研究では取扱を容易にするため，液相析出(LPD)法により合成した NO_2^-含有 LDH 粒子をアクリルゲル内に分散させ，NO_2^-含有 LDH の鉄に対する腐食抑制効果について検討を行った[2]．

２．実験

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ に 20 wt% NH_3 aq.を加えて得られた β-$Ni(OH)_2$ を 10 mol L^{-1} HF に溶解させた溶液を LPD 反応母液とした[3]．pH を調整した母液にヒュームドアルミナと $Al(NO_3)_3$ 水溶液を添加し，50 ˚C にて 24 時間 LPD 反応を行った．生成した沈殿物を濾過，乾燥させたものを Ni-Al as-dep.LDH とした．as-dep.LDH を KOH 水溶液に 24 時間浸漬させた試料を LDH-OH, その後さらに $NaNO_2$ 水溶液に 24 時間浸漬させたものを LDH-NO_2 とした．この試料を所定の含有量になるようにポリアクリル酸ナトリウム及び水と混合しゲルシートを合成した．SEM，EDX，XRD，XPS，ICP 及び中和滴定を用いて物性を評価し，約 3.5 wt%NaCl 水溶液に浸漬させたアクリルゲルを電解液として CompactStat(Ivium 社製)を用いて分極測定を行った．得られたターフェルプロットの酸化電流及び還元電流の直線部分の交点から腐食電流(i_{corr})と腐食電位(E_{corr})を求め，腐食抑制効果について検討した．分極測定は LDH の含有量やゲルの厚み，NaCl 濃度を変え最適化した．

３．結果および考察

得られた as-dep. LDH の SEM 像より Ni-Al LDH 特有の網目構造をもつことが確認され，XRD 回析スペクトルより Ni-Al LDH の 003 面に帰属されるピークが見られ，ヒュームドアルミナ表面上に Ni-Al LDH が析出したことが確認された．Fig.1 に示した分極測定の結果より，NaCl のみを含むアクリルゲルの系と比べ LDH-NO_2 を含む系はアノード電流が大きく抑制されており，また，腐食電流値も 45 %程度減少した．この結果から，LDH-NO_2 は高い腐食抑制効果を持つことが示唆された．アニオン交換による Cl^-の除去に加え，NO_2^-によって鉄の不動態化が促進され腐食の進行が抑制されたと示唆される．続いて，測定前にアクリルゲルを浸漬させる NaCl 水溶液の濃度を変え，LDH の NaCl 水溶液に対する濃度依存性について検討を行った．LDH－NO_2 を含む場合はいずれの濃度においても同程度までアノード電流が抑制され，腐食電流についてもほとんど同様の値を示したことから，Cl^-濃度への依存性はそれほど高くないことが確認された．LDH のアニオン交換速度は外部のイオン濃度が高くなるほど速くなるため，濃度に依らず一定の腐食抑制効果を示したと考えられる．また，LDH は酸性雰囲気では不安定であることが懸念されたため，NaCl 水溶液の pH への依存性についても同様に検討を行った．LDH－NO_2 の系ではいずれの pH においてもアノード電流の抑制及び腐食電流値の減少が確認され，不安定な酸性雰囲気においても腐食抑制効果を発揮することが明らかになった．

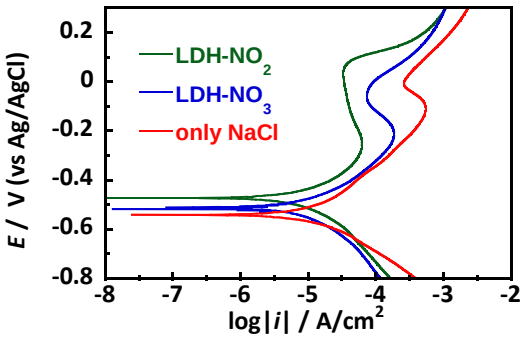


Fig.1. Tafel plots using composite gel or pure acrylic gel swollen with NaCl

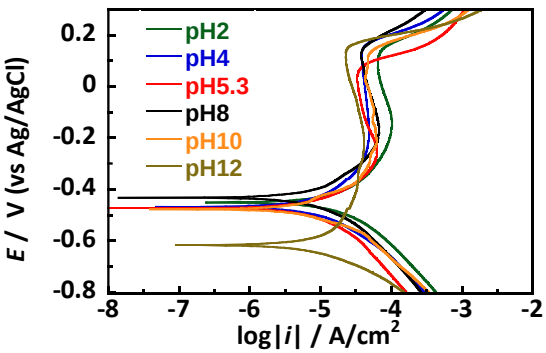


Fig.2. Tafel plots using composite gel swollen with NaCl solutions of various pH.

参考文献 (1) Z.Yang et al, *Mater. Corros*, **64**,1066 (2013).
(2) K. Kamon et al., *Electrochemistry*, in press.
https://doi.org/10.5796/electrochemistry.21-65009
(3) A.B.Béléké et al, *J. Power Sources*, **195**, 7669 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O12

防錆効果のある有機物を含有する塩化物水溶液における SM400 鋼の腐食挙動

○熊谷剛彦[2]，三成優伍[1]，松島永佳[2]，上田幹人[2]（北大・工[1]，北大院・工[2]）

Corrosion behavior of SM400 steel in chloride aqueous solution containing corrosion inhibitor of organic compounds

Takehiko Kumagai[2], Yugo Mitsunari[1], Hisayoshi Matsushima[2], Mikito Ueda[2]
(School of Eng. Hokkaido Univ.[1], Faculty of Eng. Hokkaido Univ.[2])

１．目的

国内の積雪寒冷地域では、積雪期の交通安全確保を目的として、路面には大量の凍結防止剤が散布されている。その原料には、凍結防止能、入手性、コストから多くの場合、岩塩が用いられる。現在、この散布による、橋梁など道路周辺の鋼製構造物の腐食損傷の促進が問題となっており、その対策として現行の凍結防止剤には防錆剤が添加されている。現在、凍結防止剤は複数の既成品が流通しているが、含まれる防錆剤の組成はそれぞれ異なり、詳細は明らかではない。そのため、屋外の様々な条件下で進行する鋼の腐食において、防錆剤の働きを明確に理解するには、防錆剤組成や腐食条件ごとに、腐食挙動に関する系統的な知見の蓄積が必要である。

本研究では、防錆効果が期待できる各種有機試薬を、それぞれ岩塩に添加して模擬凍結防止剤を調製し、その溶液中における鋼の腐食挙動を調査した。

２．実験

鋼試料は構造用鋼である SM400 の鋼板（4.5mm 厚）を 10mm X 30mm に切り出し、表面を耐水研磨紙により＃800 まで研磨し、シリコンシーラントを塗布して暴露部を 10mm X 10mm に規制した。暴露部をアセトンで脱脂した後、試験に供した。防錆剤として用いたのは、グルコン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムである。これらの防錆剤が 1wt%となるよう岩塩に添加し，模擬凍結防止剤とした。これを蒸留水に溶解させ、3wt%となるよう試験水溶液を調製した。また比較のため、岩塩のみ同濃度の溶液も調製した。腐食実験は鋼試料を、ビーカーに満たした 200cm^3 の試験水溶液に、試料表面が垂直を保つよう液中に設置し、25℃で 168 時間浸漬した。腐食前後の重量変化から腐食減量、目視および SEM による腐食形態観察、EDS，FT-IR による試料表面の腐食生成物の分析を行った。

３．結果および考察

4 種類の溶液において、168 時間にわたる腐食減量を Fig.1 に示す。防錆剤を含まない岩塩溶液に比較して防錆剤を含む液では、いずれも減少しており、腐食の進行が抑制されることがわかった。ピロリン酸を添加した場合の、腐食後の試料表面の EDS 分析からは、岩塩の場合に比較して、P が新たに検出された。更に、同表面の FT-IR 分析からは PO_4^{2-} に由来する吸収が確認されたことから、試料表面に不溶性のリン酸化合物が析出し、腐食の進行を抑制したと考えられる。また、クエン酸ならびにグルコン酸を添加した場合の表面 EDS 分析からは、岩塩の場合に比較して、C がより多く検出された。また、FT-IR 分析からは C=O に由来する吸収が確認されたことから、試料表面に、これらカルボン酸分子が吸着し、腐食の進行を抑制したと考えられる。

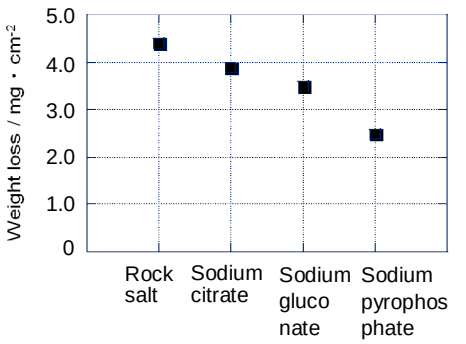


Fig.1 Weight loss of steel specimens in 4 kinds of corrosion solution.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション7（一般講演/学生講演）

座長:千葉　誠(旭川工業高等専門学校)

2021年3月24日(水) 15:15 ～ 16:30 S12会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：腐食専門委員会

[3O13(一般講演)] 炭素鋼のさび層構造と電気化学特性に及ぼす金属カチオンの影響

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

15:15 ～　15:30

[3O14(学生講演)] リアルタイム ICP-OES用溶液フロー電気化学セルの開発

○藤村 諒大[1]、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）

15:30 ～　15:45

[3O15(一般講演)] レーザー干渉計を用いた磁場中の銅電解に伴うイオン濃度分布のその場測定

○亀水 豪[1]、西川 慶[2]、松島 永佳[3]、上田 幹人[3] （1. 北大工、2. 物質・材料研究機構、3. 北大院工）

15:45 ～　16:00

[3O16(一般講演)] 3Dプリンタで作製した水膜厚さ制御セルによる電気化学測定

○坂入 正敏[1]、門馬 悠一郎[1] （1. 北海道大学）

16:00 ～　16:15

[3O17(一般講演)] 氷結環境における電極インピーダンス応答

○安住 和久[1] （1. 北海道大学）

16:15 ～　16:30

©公益社団法人 電気化学会

3O13

炭素鋼のさび層構造と電気化学特性に及ぼす金属カチオンの影響

○土谷博昭[1]，焦　京鈺[1]，金　曝泰[1]，花木宏修[1,2]，山下正人[1,2]，藤本慎司[1]（阪大[1]，京都マテリアルズ[2]）

Effect of Metallic Cations on the Structure of Rusts on Carbon Steel and Their Electrochemical Properties

Hiroaki Tsuchiya[1]，Jingyu Jiao[1]，Kyung-Tae Kim[1]，Koushu Hanaki[1,2]，Masato Yamashita[1,2], Shinji Fujimoto[1]
（Osaka Univ.[1]，Kyoto Materials[2]）

１．目的

鉄鋼材料はインフラなど社会資本に用いられるが、乾燥および湿潤状態が繰り返し生じる大気環境においてさびの生成を伴い腐食する。耐候性鋼では炭素鋼に添加した Cu、Cr や Ni などの合金元素が乾湿繰り返し中にさび層に作用した結果、さび構造が変化することによって耐大気腐食性が炭素鋼と比較して向上する。このことより炭素鋼に生成したさび層に上記の金属カチオンを作用させることによっても、さびの構造が変化し耐大気腐食性が向上することが期待される。そこで本研究では炭素鋼のさび層構造および電気化学特性に及ぼす金属カチオンの影響を検証した。

２．実験

海浜地域に 3 か月間暴露してさび層を形成させた SS400 炭素鋼を SAE J2334(1 サイクル 湿潤過程; 100 %R.H. / 50 °C / 6 h、浸漬過程; 0.5 % NaCl + 0.1 % $CaCl_2$ + 0.075 % $NaHCO_3$ / 15 min.、乾燥過程; 50 % R. H. / 60 °C / 17h 45 min.)に準拠した乾湿繰り返し試験に供した。2 サイクル目以降、湿潤過程直前に試料を 1M $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$ または $NiSO_4$ 水溶液に 5 秒間浸漬した。乾湿繰り返し試験後、表面観察、さび層の定性・定量分析をそれぞれ SEM、XRD を用いて行った。またターフェル外挿法により腐食速度を評価した。

本研究ではさらに上記の金属塩を含む樹脂膜で被覆した炭素鋼を準備して、金属カチオンの効果を検証した。供試材には $Al_2(SO_4)_3$ もしくは $NiSO_4$ を加えた樹脂膜で被覆した SS400 炭素鋼を使用した(それぞれ Al 塩添加試料、Ni 塩添加試料と呼称する)。また樹脂膜を被覆しない、すなわち金属塩を添加しない炭素鋼(金属塩添加なし試料)および上述の海浜地域に 3 か月間暴露してさび層を形成させた炭素鋼(大気暴露試料)を参照試料とした。これら試料も SAE J2334 乾湿繰り返し試験後に、同様の評価を行った。さらに電気化学特性をカソード分極により評価した。

３．結果および考察

炭素鋼を海浜地域に暴露することにより形成したさび層に対して行った XRD 測定より、さび層は Fe_3O_4、α-FeOOH、β-FeOOH、γ-FeOOH から構成されることが分かった。この試料に対して行った乾湿繰り返し試験ではサイクル数増加とともに保護性の高い α-FeOOH の割合が増加した。また金属カチオン含有溶液に浸漬した試料では α-FeOOH の割合はさらに高くなり、ターフェル外挿法より求めた腐食速度は減少した。すなわちさび層に金属カチオンを作用させることにより、さび層の構造を改質し耐食性を向上できることが分かった。

$Al_2(SO_4)_3$ もしくは $NiSO_4$ を加えた樹脂膜で被覆した金属塩添加試料表面には乾湿繰り返し 1 サイクル目の湿潤過程において褐色のさび層が形成し、その後、黒色へと変化した。金属塩添加なし試料では褐色のさびと点状の黒色さびが混在した。一方、大気暴露試料ではオレンジ色の厚いさび層が生成した。乾湿繰り返し試験において金属塩添加なし試料に生成したさび層では Fe_3O_4 の割合が高くなった一方、Al 塩を添加した試料に生成したさび層では金属塩添加なし試料と比較して、保護性が高いとされる α-FeOOH の割合が高くなり、樹脂膜に含有した Al 塩から生成する Al^{3+}にも α-FeOOH 生成を促進する働きがあることが明らかとなった。また大気暴露試料では γ-FeOOH が主成分であった。脱気した 0.5 % NaCl + 0.1 % $CaCl_2$ + 0.075 % $NaHCO_3$ 中にて大気暴露試料を-800 mVAg/AgCl で定電位カソード分極すると、分極時間の経過とともにさび層は黒色へと変化したことから、FeOOH が還元され黒色の Fe_3O_4 が生成し、その割合は時間経過とともに高くなったと考えられる。定電位分極終了後に行った XRD によるさび層の定性・定量分析結果とも一致した。所定の時間、定電位カソード分極を行ったのち、カソード分極を継続した状態で溶液内に空気を導入するとカソード電流密度が増加した。この増加分はさび層での酸素還元電流であり、酸素還元電流は定電位カソード分極時間、すなわちさび層の還元時間の経過とともに増大したが、還元時間が 2000 s 以降では減少した。これは還元初期にはさび層の還元により導電性の高い Fe_3O_4 の割合が高くなるため酸素還元速度は増大するが、さび層の還元時間が長くなると Fe_3O_4 の割合は更に高くなり、そのことにより Fe_3O_4 の緻密性が高くなり反応面積が低減し、その結果、見かけの酸素還元速度が低下したと考えられる。またさび層の還元速度および酸素還元速度は安定な α-FeOOH 生成が促進された Al 塩添加試料では抑制されることも分かった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O14

リアルタイム ICP-OES 用溶液フロー電気化学セルの開発

○藤村諒大[1]，北川裕一[2,3]，長谷川靖哉[2,3]，伏見公志[3]（北大院総化[1], WPI-ICReDD[2], 北大院工[3]）

Development of a solution flow-type electrochemical cell for real time ICP-OES

Akihiro Fujimura,[1] Yuichi Kitagawa,[2,3] Yasuchika Hasegawa,[2,3] and Koji Fushimi[3]
(Grad. Sch. Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.,[1] WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.,[2] Fac. Eng., Hokkaido Univ.[3])

１．目的

耐食性鋼材のさらなる高機能化のためには鉄鋼材料に添加されている元素の耐食性に与える役割を明らかにすることが重要であり、電位・電流に対応した腐食反応の正確な把握と解析技術の確立が求められている。腐食反応の *in-situ* 分析手法としてこれまでフロー型電気化学セルと ICP-OES を組み合わせた電気化学測定に伴う溶解元素のオンライン検出が知られている[1]。本研究では流路内の物質輸送について数値計算を活用しながら溶解元素の過渡応答を従来よりも高い時間感度で定量可能な電気化学セルを作製し、リアルタイム ICP-OES 測定への適用を試みた。

２．実験

数値計算ソフトウェア(COMSOL Multiphysics ver. 5.6)を用いて、チャンネルフローセル(長さ 100 mm×高さ 1.0 mm)中の電極表面における 2D 物質拡散を計算した。溶液を 0.6~6 mL min^{-1} の一定流量でフローさせて電極表面から流路へ 0.001 mol m^{-2} s^{-1} のフラックスが 0.5 s 間流入する時を仮定し、流路出口における溶液濃度の時間変化を検討した。チャンネル流路(長さ 23 mm×幅 1.2 mm×高さ 0.3 mm)を持つ電気化学セルを作製して、電気化学測定に伴い溶解する合金元素をリアルタイム検出した。対極に Pt を使用し、参照極に Ag/AgCl/ sat. KCl を用いて pH3.3 0.25 M Na_2SO_4 水溶液中で Fe-6Cr 試料をアノード動電位分極した。

３．結果および考察

電極－流路出口間距離を 70 mm として流量 0.6 mL min^{-1} でフローした時の流路出口における溶液濃度の時間変化を Fig.1 に示す。電極表面から物質拡散が起こると溶液濃度は一定のタイムラグの後に 2 段階で増加してから減少する。これは電極表面から水平方向(溶液流れ)に物質拡散する際、電極の上流端と下流端で到達時間が異なることに起因すると考えられる。また、電極−流路出口間の輸送距離を短くすると溶液濃度変化のピーク形状は次第にシャープな形状へと変化した。輸送距離とタイムラグおよび溶液濃度変化のピーク幅にはそれぞれ直線関係が認められ、輸送距離を短くすると短時間で溶解化学種を検出できることを明らかにした。さらに、溶液濃度変化のピーク高さは輸送距離を短くすると大きくなったことから、ICP-OES 測定の単位時間あたりの測定感度の向上が期待された。

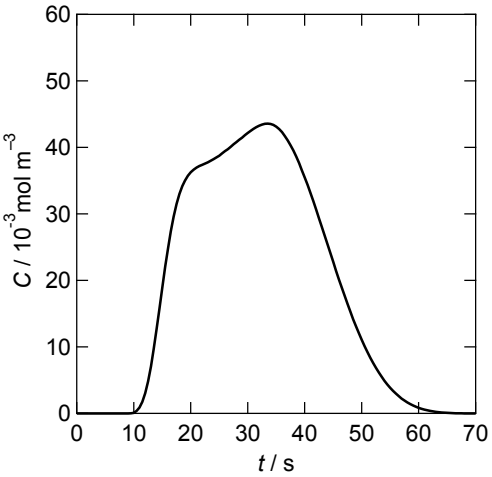


Fig.1 Calculated transient of the concentration at the outlet (flow rate: 0.6 mL min^{-1}, distance between the electrode and the outlet: 70 mm).

(1) K. Ogle, S. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 1770 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O15

レーザー干渉計を用いた磁場中の銅電解に伴うイオン濃度分布のその場測定

○亀水豪[1]，西川慶[2]，　松島永佳[1]，上田幹人[1]（北大工[1]，物質・材料研究機構[2]）

In-Situ observation of ionic concentration during Cu electrolysis
in a magnetic field using a laser interferometer

Go Kamesui,[1] Kei Nishikawa,[2] Hisayoshi Matsushima[1] and Mikito Ueda[1]
([1] Faculty of Engineering, Hokkaido Univ., [2] National Institute for Materials Science)

１．目的

ダマシンプロセスなど、ナノスケールで高速な制御を要する微細加工技術には、銅電析およびその溶解挙動を理解することが不可欠である。析出や溶解形態には電極表面近傍の銅イオン(Cu^{2+})濃度が深く関わっている。そのため、従来の機械的撹拌に替わり、微細領域でも効果的な電解液流動が期待できる磁場中電解が研究されている。これまでに、我々はレーザー干渉計を活用し、磁場中で銅電析に伴い、電磁(MHD)対流が Cu^{2+} の物質移動に与える影響について検討し、MHD 対流によって、カソード表面の Cu^{2+}濃度低下が抑制されることを確認した[1]。そこで本研究では、アノードにおける MHD 対流の影響を調べるため、溶解中における銅電極近傍の濃度変化をレーザー干渉計でその場観察した。

２．実験

電解液には 0.20 M 硫酸銅水溶液を用い、作用極（アノード）、対極（カソード）共に、厚さ 50 μm の銅板を使用した。銅板の断面を、エメリー紙で丁寧に研磨し、蒸留水等で洗浄したのち、電極面として用いた。ポテンショスタット(BioLogic, SP-150)を用いて定電流電解(15, 20, 30 mA cm^{-2})を行い、電解中のアノード表面近傍をレーザー干渉計で観察した。測定で得られた干渉縞の偏倚（位相分布）を解析し、アノード近傍の Cu^{2+} 濃度と拡散層厚さを求めた。磁場はドーナツ型のネオジウム磁石とし、アノードに対して垂直方向に磁場を印加することで、電解液中に電極面と平行に MHD 対流を生じる配置とした。

３．結果および考察

Fig.1 は、電流密度 30 mA cm^{-2} で電解した 225 秒後のアノード近傍の位相差変化を示している。左側のモザイク模様の領域（アノード）から右側の領域（電解液）に向かって Cu^{2+}濃度が増加し、厚さ約 600 μm の拡散層形成が観察されているのが分かる。このような干渉計測定より得られたアノード表面の Cu^{2+}濃度の時間変化を、Fig.2 に示す。白抜きのプロットは磁場無し、黒塗りのプロットは磁場有りである。また、比較のため、非定常 1 次元拡散方程式から得られる各電流密度におけるアノード表面の Cu^{2+}濃度を破線で記す。ここでは簡単のため対流などの流動は考慮していない。磁場無しでは、表面濃度は時間の平方根に対し、比例的に増加した。一方、磁場を印加すると、表面濃度増加が顕著に抑制され、その変化量は電流密度に依存した。このような現象は MHD 対流の影響であると考えており、当日はその詳細について報告する。

参考文献
[1] Nishikawa. K., Saito T., Matsushima H., Ueda M., *Electrochim Acta*, **297**, 1104 (2019).

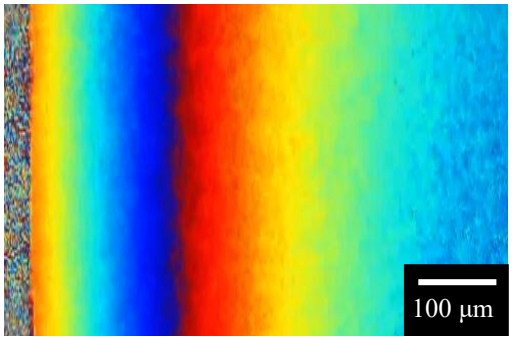


Fig.1 Phase shift profile near Cu anode at 225 s at 30 mA/cm² without a magnetic field.

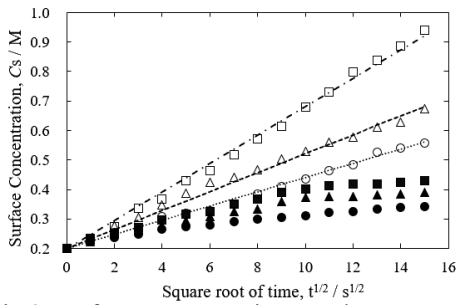


Fig.2 Surface concentration vs. the square root of time at 15 (circles), 20 (triangle) and 30 mA cm^{-2} (square). Open and filled symbols are without/with a magnetic field, respectively.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O16

3D プリンタで作製した水膜厚さ制御セルによる電気化学測定

○坂入正敏，門馬悠一郎（北大院工）

Effect of thin solution layer thickness on electrochemical behavior of steel by 3D printed electrochemical cell

Masatoshi Sakairi and Yuichiro Monma (Hokkaido Univ.)

１．目的

大気環境で使用される金属材料の腐食は，その表面に形成される薄い水膜の下で進行する。そのため，水膜厚さは，腐食挙動に大きく影響する。谷口らは，積雪寒冷地における金属の大気腐食挙動を形成した水膜中におけるカソード分極測定の観点から明らかにするために，酸素拡散挙動に及ぼす水膜の厚さや温度勾配の影響を調査して，環境温度と電極温度が同じであると拡散限界電流は水膜の厚さに関わらず変化しないが，異なると 0.6 mm より水膜が薄くなると拡散限界電流は増大することを報告している。谷口ら[(1)]は，樹脂テープにより水膜厚さを制御しているため，水膜を正確に制御できていない。この問題を解決する方法として，Shan ら[(2)]のサイホン方式を利用するセルの使用を考えた。この方法の問題点は，試料ホルダの形状や液量を抑えたセルの作製にある。Bilal ら[(3, 4)]は，光硬化型の 3D プリンタを用いて，微小液滴セルを作製している。そこで，セルの形状や試料ホルダを簡便に作製するために，光硬化型 3D プリンタを利用した。本研究の目的は，3D プリンタを用いてメサイホン方式により水膜厚さを制御して測定するためのセルと試料ホルダを作製し，それらを使用して鉄の電気化学反応に及ぼす水膜厚さの影響を調査することである。

２．実験

2.1 3D プリンタによるセルとジグの作製

Fig.1 に 3D プリンタで作製するセルと試料ホルダの模式図を示す。3D プリンタは積層方向や速度により，結果に大きな違いが生じるため，最適化して作製した。

2.2 試料と溶液

試料には，電線を接続した炭素鋼を樹脂に埋め込み，耐水研磨紙 1500 番まで流水中で研磨して，エタノールと超純水中で超音波洗浄して用いた。溶液に接する面積は 1 cm^2 とした。

溶液には，10 mM NaCl を用いた。

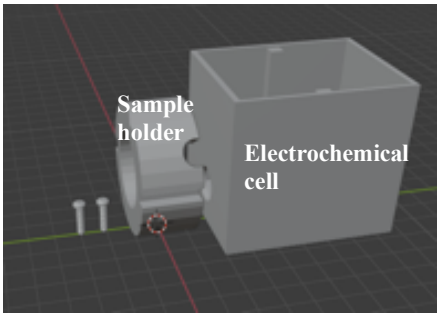


Fig. 1 Schematic drawing of sample holder and electrochemical cell for 3D printing

2.3 電気化学測定

電気化学測定として，浸漬電位と動電位分極測定（浸漬電位より-20 mV 貴な電位からカソード方向に走査速度 20 mV/min）を実施した。その際，対極に白金線を参照電極に Ag 線に AgCl を形成して用いた。水膜厚さは，1 mm から 0.4 mm の範囲で制御し，電位は，飽和 KCl 中の Ag/AgCl 基準に変換した。

３．結果および考察

浸漬電位よりカソード方向に分極すると電流は初期に急激に増加した後，−1.0 V より低い電位において電位に依存せずほぼ一定の電流値（酸素の拡散限界電流）を示した。この電流は，水膜を厚さの逆数に対してほぼ直線的に増加していた。この結果は，水膜が薄くなると酸素の拡散が促進され，腐食速度が速くなることを示唆している。なお，浸漬電位に水膜厚さの影響はみられなかった。

参考文献
(1) 谷口雅也，坂入正敏，*防錆管理*，**64,** 212 (2020).
(2) Q. Shan and Y. F. Cheng, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **68**, 102921 (2019).
(3) M. Bilal and M. Sakairi, *Journal of Advanced Research*, **26**, 43 (2020).
(4) M. Bilal and M. Sakairi, *Journal of the Electrochemical Society*, **167**, 081501 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O17

氷結環境における電極インピーダンス応答

○安住和久（北大院工）
Electrochemical Impedance Response in the Frozen Solution
Kazuhisa Azumi, (Hokkaido Univ.)

１．目的

凍結環境での金属腐食を考える場合，氷結条件における電極反応特性を考える必要がある。そこで，NaCl 水溶液と白金２電極系を含む小型セルを恒温槽内に設置し，温度を氷点以下まで掃引し２電極間のインピーダンススペクトルを追跡することで，凍結に伴い電極表面でどのような現象が進行するのか調査することを目的とした。

２．実験

3D プリンタで作成したプラスチック(PLA)製のセルに止水用カプトンテープを貼り，Pt 電極を壁面に取り付け，溶液室を所定厚さのシリコンシートを挟むことで規定した。セル内に各種濃度の NaCl 水溶液を注入して恒温装置チャンバ内に設置し，T = 25 ～ -35℃の範囲で 5℃間隔で温度掃引した。各温度で到 1 h 保持後，インピーンダンススペクトルを測定した。なお，NaCl 水溶液の融点は以下の通り。NaCl(w%)[Tm/℃] = 0.1[-0.00634], 1[-0.0640], 5[-2.70], 10[-7.24], 20[-16.3]

３．結果および考察

Fig.1 に，(a) Milli-Q フィルタ水，(b) 0.1 および (c) 1w% NaCl 水溶液中におけるインピーダンス(Z)スペクトルの温度(T)依存性を示す。(a)では 0℃において C_{DL}-R_S 型の応答を示し，CO_2 吸収により溶液抵抗は R_S = 10kΩ程度となる。氷点下では液相が固相(氷)となるのに伴い Z が大きく増加した。(b)でも氷点以下で固相形成により Z が増大するが，そのスペクトルは(a)とは異なる。f=10^0～10^3Hz 付近で拡散的な挙動が見られるが，$\Delta Z/\Delta f$ が随時変わるため CPE として扱った。また Z は T のみならず時間 t とともに低下した。すなわち氷相は時間とともに変質し，電導度が増加することを示している。(c)では氷形成に伴う Z の増加はさらに小さく，また低周波数領域側，すなわち容量性の挙動はほとんど変化していない。この領域は水溶液系では電極表面上に形成される電気二重層容量 C_{DL} となることから，電気二重層構造がこの系では維持されていると推定される。以上の結果より，NaCl 水溶液の氷結においては，いったん水溶液全体が固相に遷移するが，その後氷相の結晶化に伴い NaCl が氷相から排出されて濃厚塩水溶液相を形成することで氷相内にイオン伝導パスが形成される。また電極／氷界面でも濃厚塩水溶液の薄層が形成されると考えられる。

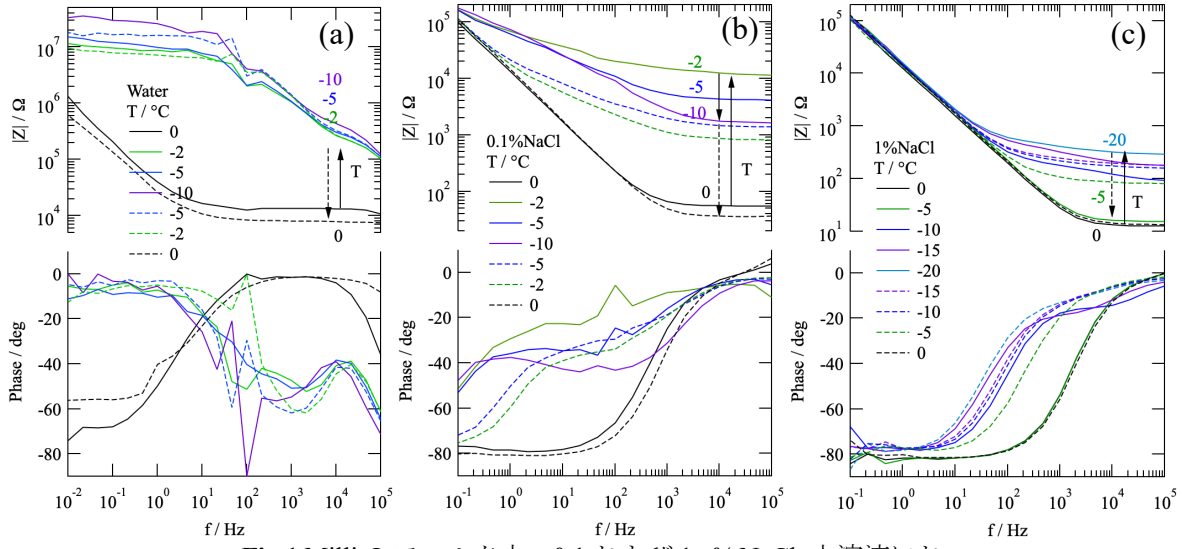


Fig.1 Milli-Q フィルタ水，0.1 および 1w% NaCl 水溶液における Pt ２電極間インピーダンススペクトルの温度依存性

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション1（一般講演）

座長:秀島 翔(信州大学)

2021年3月22日(月) 09:00 〜 10:00 S13会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：化学センサ研究会

[1P01(一般講演)] 汗中タンパク質検出を目指したニトロセルロース膜ベース免疫センサの開発

○長峯 邦明[1]、佐々木 栞里[1]、塚田 風吾[1]、時任 静士[1] （1. 山形大学）

09:00 〜 09:15

[1P02(一般講演)] Development of wine quality sensing device for the chemical qualification of the geographical indication of Hokkaido

○Parvin Begum[1]、川口 俊一[1]、諸角 達也[1]、曾根 輝雄[1] （1. 北海道大学）

09:15 〜 09:30

[1P03(一般講演)] 分子インプリント高分子固定カーボンペースト電極を用いたテオフィリンセンサチップの開発

○吉見 靖男[1]、Aaryashree Aaryashree[1] （1. 芝浦工業大学）

09:30 〜 09:45

[1P04(一般講演)] 受容体分子の変形に伴う電荷分布の変化を利用したコルチゾールアプタマー固定化電界効果トランジスタバイオセンサ

○黒岩 繁樹[1]、林 宏樹[2]、遠山 良[2]、大橋 啓之[1]、門間 聰之[1,2]、逢坂 哲彌[1,2] （1. 早稲田大学　ナノ・ライフ創新研究機構、2. 早稲田大学大学院　先進理工学研究科）

09:45 〜 10:00

©公益社団法人 電気化学会

1P01

汗中タンパク質検出を目指したニトロセルロース膜ベース免疫センサの開発

○長峯邦明[1,2]，佐々木栞里[1]，塚田風吾 3，時任静士[1,2]（山形大有機材料シ[1]，山形大 ROEL[2]，山形大工[3]）

Nitrocellulose membrane-based electrochemical immunosensor for detection of proteins in human sweat
Kuniaki Nagamine,[1,2] Shiori Sasaki,[1] Hyugo Tsukada,[3] and Shizuo Tokito [1,2] (Grad.Sch.Org.Mat.Sci.,Yamagata Univ.,[1] ROEL, Yamagata Univ.,[2] Facult. Eng., Yamagata Univ.,[3])

１．目的

当研究グループでは、身体的負担少なく採取可能であり、かつバイオマーカーの存在が示唆されている汗に注目している。我々はこれまでに、ハイドロゲルで被覆われた電気化学センサを開発し、指をゲルに触れるだけで汗成分を採取・検出することに成功した[1-3]。本研究では、汗中タンパク質の検出が可能な免疫センサの開発を目指した。Fig. 1 に、本研究で提案する免疫センサのコンセプト図を示す。抗体固定化ニトロセルロース膜表面をリン酸緩衝生理食塩水（PBS）で濡らした状態で絆創膏のように皮膚に貼る。すると汗中タンパク質が PBS に抽出され、抗体に捕捉される。その後、皮膚から剥離し標識抗体と反応後、標識の存在を、装置の小型化が見込まれる電気化学的手法で検出する。電極は膜の裏面に作製しておくことで、標識抗体溶液と検出溶液に膜を順次浸すだけで結果を得ることができる。以上のシンプルな工程での簡便検出の実現を目指した。基板には、タンパク質を吸着する素材として知られ、かつ水分を吸収しやすいニトロセルロース膜を用いた。検出対象には、モデルタンパク質として、汗中に含まれる免疫グロブリン G（IgG）を選択した。

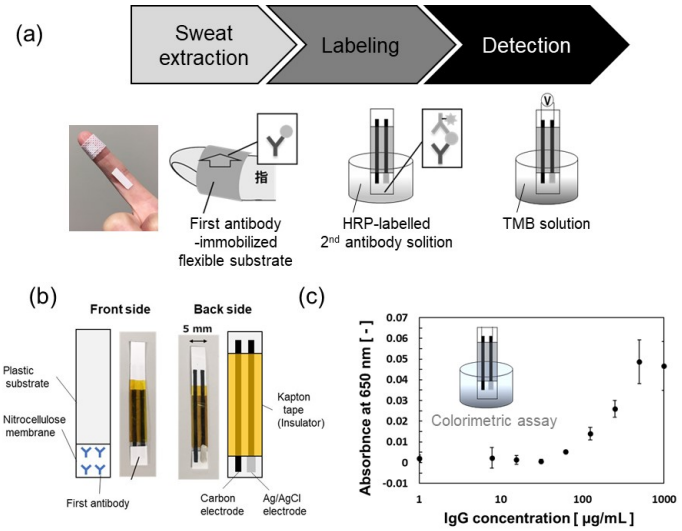


Fig. 1(a) On-skin immunoassay protocol using the antibody-immobilized electrode strip. (b) Schematic view of the antibody-immobilized electrode strip. (c) Colorimetric assay of human IgG antigen- anti-IgG antibody reaction.

２．実験：抗体・電極ストリップ基板作製

Fig. 2 に、抗体固定化電極の構造を示す。バッキングシートを有するニトロセルロース膜を基板に用いた（ニトロセルロース膜側を表面とした）。基板先端 5 mm 角を残して表面のニトロセルロースを剥離した。裏面に、作用電極、および参照電極用リード配線を、カーボンペーストを用いたステンシル法で作製した。参照電極リード配線先端部には Ag/AgCl インクを塗布・焼成した。2 電極のリード配線部はカプトンテープで絶縁した。その後、ニトロセルロース膜部に抗 IgG 抗体を滴下・乾燥し物理吸着させた。最後に、ニトロセルロース膜部を 1 wt%ウシ血清アルブミン（BSA）溶液に 1 時間浸漬してブロッキング処理し、非特異吸着を抑制した。

３．結果および考察

Fig. 3 に、ヒト IgG 標準液に対する抗体固定化ニトロセルロース膜の吸光度応答を示す。IgG 濃度を 0 ng/mL から 500 ng/mL まで変化させたところ、62.5 ng/mL 以上から吸光度が増加した。バックグラウンドシグナルに、その標準偏差の 3 倍を加えた値を検出限界とした場合、検出限界は 77.15 ng/mL であった。これより、抗体固定化ニトロセルロース膜と IgG の濃度依存的相互作用が示された。

この抗体固定化膜と図 4 の検量線を用いてヒト汗中 IgG を定量した。抗体固定化膜に PBS を 10 μL しみ込ませた後、皮膚に 1 時間貼付し汗中 IgG を捕捉した。標識抗体と反応後、過酸化水素と TMB の混合溶液に浸漬し吸光度を計測した。IgG 濃度は約 244 ng/mL であった。以上より抗体固定化膜を用いた汗中 IgG の検出が可能であることが示唆された。

参考文献

(1) *Scientific Reports* **9**, 10102 (2019). (2) *Anal. Sci*., 36, 291 (2019). (3) Anal. Bioanal. Chem., in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P02

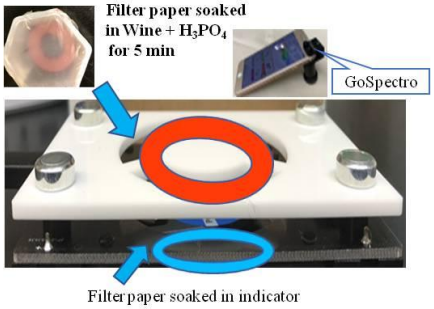
北海道の地理的表示に適合したワインの品質センシングデバイスの開発

○Parvin Begum [1]，諸角達也 [1]，曽根輝雄 [2]，川口俊一 [2]（北大地球環境 [1]、北大国際食資源学院 [2]）

Development of wine quality sensing device for chemical qualification of geographical indication of Hokkaido
Parvin Begum[1], Tatsuya Morozumi[1], Teruo Sone[2,3], Toshikazu Kawaguchi[2,3]
([1] Faculty of Earth Environmental Science, Hokkaido University, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0810
[2] Graduate School of Global Food Resources, Hokkaido University, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0810

1. Introduction and objectives

Wine is one of the most ancient beverages composed mainly of water (70–90%), ethanol (8–20%), sugars (0.1–20%), acids and other chemical compounds that vary in concentration (i.e. from % to ppm) that might greatly influence the sensory properties of the final product[1]. Sulfur dioxide (SO_2) is widely used in wine as a preservative, antiseptic and antioxidant. High concentration of SO_2 produces toxic effects, readily afflicts the human immune system, heart, and brain, a small minority of people are highly allergic to SO_2[2]. Existing analytical methods for measurement of wines are not appropriate, even simple analyses require samples to be sent to a geographically separate laboratory, with inherent delays in achieving results.Therefore, it is necessary to determine SO_2 concentration, pH and organic acids for controlling the quality of wine. Geographical indications are a unique way to protect products particularly in agricultural trade. The objective of our research is to develop simple, rapid and cost-effective techniques for evaluating the quality (SO_2, pH/acidity) of wines and protect the reputation.



Scheme1: Procedure of newly developed method.

2. Experimental

The methodology is based on one filter paper soaked in Wine + H_3PO_4 for 5 min and put on the fan. Another filter paper soaked in indicator (SO_2/pH/acidity) and enters inside the fan as shown in scheme (1). Methylene blue and methlene red was used as a SO_2 indicator, methyl orange for pH and tartaric acid or acetic acid for acidity. The outside of the fan covered with parafilm. When Route R starts, free SO_2 or (SO_2/pH/acidity) evaporated and trapped into filter paper, the color of indicator filter paper was changed. Then spectroscopy was measured using GoSpectro under LED light. In case of bound SO_2 peltier cooler was used for heating the copper plate to evaporate the bound SO_2. Different concentrations of tartaric acid (0.35, 3.12, 25, 50 and 100 ppm) and acetic acid (1.25, 20, 40, 200 and 400 ppm) solutions were prepared for the measurement of acidity (fixed acids and volati**le** acids respectively**)** determination. Fixed acidity was due to the organic acids which are present in the grapes, such as tartaric, malic and citric acids. Volatile acidity originated during fermentation where certain amount of acetic acid is formed. Total time takes 10 to 12 minutes and is adaptable to a wide range of analytes. Then the data was transferred from iphone to the computer and analyzed. Calibration curve was made based on the Kubelka-Munk function. The same general procedure can be used to determine acidity (total acids as tartaric acid or volatile acids as acetic acid) and pH.

3. Results and Discussion

The K-M (Kubelka-Munk) function (F/R) or intensity was increased with decreasing concentrations of acids. The pH was evaluated ranges from 3.00 to 5.00. As intensity (F/R) varied linearly with pH (R^2 =0.9855) for tartaric acids. The similar trend was found in acetic acid (R^2 =0.9954). The free and bound SO_2 in wine was determined. The intensity of free and bound SO_2 of only rose wine (Zinfadal) and with increasing concentration of the SO_2 by using Na_2SO_3 was measured. The resulting data was compared with the results obtained from Rankine method. The results showed that the intensity/(F/R) of SO_2 increased with decreasing of SO_2 concentration.

Finally, free and bound SO_2 of red cabernet sauvignon, rose mateus and white sauvignon blanc was also measured. Newly obtained results are consistent with electrochemical results. According to the spectrometer results, discrimination of red, rose and white wines was acquired. Newly developed method would be a breakthrough to detect the quality of wine and protect the reputation of the geographical indication of Hokkaido winery. Advantage of GoSpectro included portability, simple and fast use, reasonable cost, indispensable, measurement is more precise, comfortable, safe and the measured spectra can be recorded, communicated by email, compared with each other for analysis.

(1) B. Rankine. *Pan Macmillan, Sydney, Australia* (1989).
(2) World Health Organization. *In World Health Organization technical report series,* **55–65,** (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P03

分子インプリント高分子固定カーボンペースト電極を用いたテオフィリンセンサチップの開発

○吉見靖男，アーリャシュリー（芝浦工大）

Development of theophylline sensor chip using carbon paste electrode grafted with molecularly imprinted polymer

Yasuo Yoshimi and Aaryashree (Shibaura Institute of Technology)

1．目的

アルカロイドの一種であるテオフィリンは、喘息治療薬として利用されている。このテオフィリンは、過剰投与で痙攣などの重篤な副作用を起こすため、血中濃度を監視しながら投与計画を立てる治療薬モニタリング（Therapeutic Drug Monitoring: TDM）が求められている。テオフィリンの TDM における血中濃度分析には、イムノアッセイが主に用いられているが、ピペット操作や血漿分離に煩雑な操作が要求される。そこで我々は、テオフィリンの TDM を簡便に行うことを目的として、テオフィリンを鋳型とした分子インプリント高分子をグラファイトの粒子にグラフト重合で固定してペースト化し、これを紙とポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムより構成される基板に充填したチップ型センサを試作し、その特性を評価した。

2．実験

ラミネート用 PET フィルムに、炭酸レーザー加工機で対極用、参照極用の穴（それぞれ直径 2 mm、1 mm）をあけ、パンチで作用極用の穴（直径 1 mm）をあけた。もう一枚の PET フィルムにサンプルリザーバー用の穴（直径 10 mm）をあけた。順に銀ペーストインクをインクジェット法で印刷したインクジェット専用紙に貼り付け、センサチップ用の基板を作製した。参照電極用の孔に銀／塩化銀ペーストを充填した。

ラジカル重合開始能を持つジエチルジチオカルバミドメチレン基を表面に導入したグラファイト粒子を、テオフィリン、メタクリル酸、エチレングリコールジメタクリレート、メチレンビスアクリルアミドのジメチルホルムアミド溶液中に分散し、窒素を吹送しながらキセノンランプ光を照射し、グラファイト表面にグラフト重合を生じさせた。このグラファイト粒子を、DMF、食塩水、蒸留水の順で洗浄し、真空乾燥して MIP 固定グラファイトを得た。これを、フェロセン溶解シリコーンオイルと混練してペースト状にして、基板の参照電極用の穴に充填し、センサチップを作製した（**Fig. 1**）。

センサチップにポテンショスタットに接続し、サンプルリザーバーにテオフィリンを溶解した緩衝液を仕込み、微分パルスボルタメトリーを行った。得られた電流と、テオフィリン濃度の関係を観察した。

3．結果および考察

Fig. 2 に示すように電極電位 0.8 V における電流と、テオフィリン濃度の間に高い直線性が確認された。この電流は、同じアルカロイドであるカフェインやテオブロミンに対して感度は示さなかった。MIP を固定したカーボンペーストを充填したセンサチップを用いることにより、テオフィリンを高選択的にリエージェントレスセンシングできることが示された。

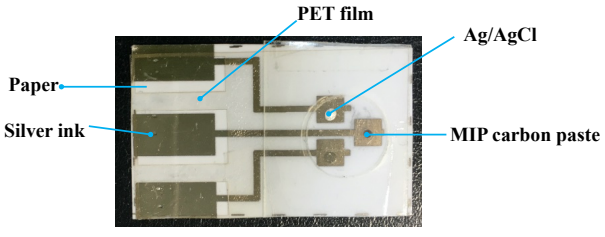


Fig. 1: Photograph of the sensor chip using MIP carbon paste of theophylline

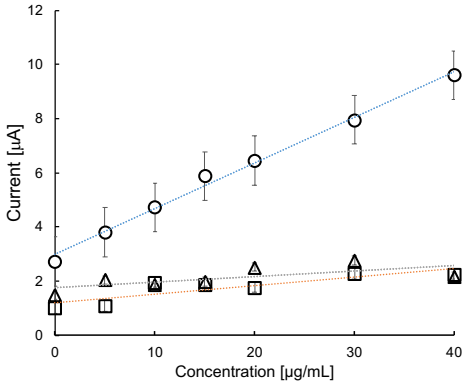


Fig. 2: Dependency of the current of the sensor chip on the concentration of theophylline (circles), caffeine (triangle), or theobromine (squares).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P04

受容体分子の変形に伴う電荷分布の変化を利用したコルチゾールアプタマー固定化電界効果トランジスタバイオセンサ

○黒岩繁樹[1]，林　宏樹[2]，遠山　良[2]，大橋啓之[1]，門間聰之[1,2]，逢坂哲彌[1,2]
（早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構[1]，早稲田大学大学院先進理工学研究科[2]）

Field-Effect Transistor Biosensor with Immobilized Cortisol Aptamer Based on Change of Charge Distribution with Transformation of Receptor Molecules

Shigeki Kuroiwa,[1] Hiroki Hayashi,[2] Ryo Toyama,[2] Keishi Ohashi,[1] Toshiyuki Momma,[1,2] and Tetsuya Osaka[1,2]
(Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda Univ.,[1] Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.[2])

１．目的

コルチゾールは，精神的および肉体的ストレスに反応して体内で分泌量が増加する生体物質で，ストレスマーカーとして注目されている．コルチゾール濃度には個人差と日内変動が大きく，日常的に頻繁に測定することが望ましい．そのため唾液などから非侵襲的にモニタリングすることは，ストレス管理に役立つことが期待される．しかし，コルチゾールは電荷を持たない小分子であり，唾液の夾雑物の中からその場で簡便に測定することは困難であった．我々はコルチゾールの結合に伴いグアニン四重鎖（G4）を形成して収縮する，コルチゾールアプタマー（DNA）を固定化した電界効果トランジスタ（FET）バイオセンサを作製した．これにより DNA のリン酸基の負電荷による電荷分布の変化を利用してコルチゾール検出が可能であることを最近報告した[1]．本研究では，実唾液レベルの低濃度のコルチゾールの検出を目指して，コルチゾール結合に伴う収縮を立体障害で妨害することを避けるために，高濃度の K^+により G4 を形成させた疑似コルチゾール結合型アプタマーをセンサ面に固定化し，固定化密度の最適化を試みた．

２．実験

O_2 プラズマアッシングを施した SiO_2 表面を 3-アミノプロピルシラン（APS）の単分子膜で修飾した．グルタルアルデヒドを介して APS 修飾表面にコルチゾールアプタマーを固定化した後，未反応アルデヒド基を 10 mM の Tris-HCl でキャッピングすることでアプタマー固定化 FET を作製した[1]．アプタマー固定化時に様々な K^+濃度（4-1570 mM）のアプタマー溶液を用いた．アプタマー固定化 FET のゲート電圧（V_g）-ドレイン電流（I_d）特性を測定し，V_g-I_d 特性の変化から V_g シフト（ΔV_g）として FET のセンサ応答を評価した．界面の負電荷が増加すると ΔV_g は正になる．

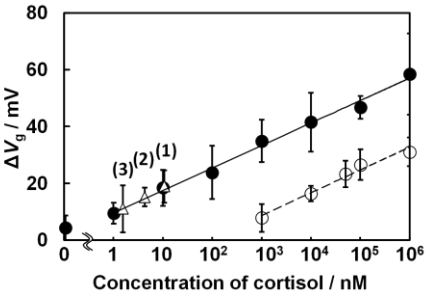


Fig. 1. Cortisol concentration-dependent response of cortisol aptamer-immobilized FETs. Immobilization was performed in PBS (○) and PBS:PBS_K = 1:9 (●). The responses of aptamer-immobilized FETs to three saliva samples ((1) 9:30, (2) 12:30, (3) 21:39)（△）[2].

３．結果および考察

イオン強度 165 mM 程度で G4 を形成した疑似コルチゾール結合型アプタマーが得られ，界面のかさ高さのために修飾密度が低下した．しかし，コルチゾールの結合に関してはアプタマーの収縮による近傍のアプタマーとの立体障害を抑えることに成功したと見られ，無電荷のコルチゾールの検出が高感度化された．それにより唾液中のコルチゾールの FET 応答でも ELISA 法による測定と類似した日内変動が検出された（Fig. 1）．従って，G4 スイッチのような DNA アプタマーの構造変化を利用する手法は，標的分子上の電荷の有無による FET センサの制約を少なくすることが示された．

(1) H. Hayashi, R. Toyama, R. Takibuchi, S. Hideshima, S. Kuroiwa, N. Kaneko, K. Horii, K. Ohashi, T. Momma, and T. Osaka, *Electrochemistry (Tokyo)*, (2021) in press.
(2) S. Kuroiwa, H. Hayashi, R. Toyama, N. Kaneko, K. Horii, K. Ohashi, T. Momma, and T. Osaka, *Chem. Lett.*, (2021) in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

セッション2（一般講演）

座長:大河内 美奈(東京工業大学)

2021年3月22日(月) 10:00 〜 10:15 S13会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：化学センサ研究会

[1P05(一般講演)] 誘電泳動を用いたインフルエンザウイルス検出法の開発

○平岡 類[1]、管野 天[1]、河合 志希保[1]、有本 聡[1]、中南 貴裕[1]、吉岡 俊彦[1]、鈴木 雅登[2]、安川 智之[2] （1. パナソニック株式会社、2. 兵庫県立大学）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1P05

誘電泳動を用いたインフルエンザウイルス検出法の開発

○平岡　類[1]，管野 天[1]，河合 志希保[1]，有本 聡[1]，中南 貴裕[1]，吉岡 俊彦[1]，鈴木 雅登[2]，
安川 智之[2]
（パナソニック(株)[1]，兵庫県立大学[2]）

Development of Dielectrophoretic Detection System for Influenza Virus

Rui Hiraoka,[1] Takashi Kanno,[1] Shikiho Kawai,[1] Satoshi Arimoto,[1] Takahiro Nakaminami,[1] Toshihiko Yoshioka,[1] Masato Suzuki,[2] and Tomoyuki Yasukawa[2]
(Panasonic Co. Ltd.,[1] University of Hyogo [2])

１．目的

昨今の社会情勢を鑑み、簡便かつ高速高感度なウイルスセンサが求められている。ウイルス検出の方式は、抗原抗体反応法と PCR 法(Polymerase Chain Reaction)の二つに大別される[1]。PCR 法は高感度な測定が可能ではあるが増幅に数時間を要するのに対し、抗体抗原反応法は比較的迅速な測定が可能である。一般的に抗体抗原反応法では、ウイルスを捕捉した標識体と未捕捉のものを Binding/Free(B/F)分離する必要があり、簡便かつ高速高感度な B/F 方法として誘電泳動法が着目されている[2]。

そこで本研究では抗体抗原反応法、および誘電泳動法を用い、インフルエンザウイルスの検出可否を評価した。その際、簡便かつ高感度な検出を実現するため、インフルエンザウイルスを特異的に認識可能な VHH 抗体(Valuable Heavy chain domain of Heavy chain antibody、2~3nm) を誘電泳動体ポリスチレンビーズ(1um)に修飾し標識体を作製した。その結果、ウイルスとの反応前後で標識体の誘電泳動特性が異なることを見出し、本法でインフルエンザウイルスが検出できることを確認した。

２．実験

標準プロトコル[3]に従い、市販ポリスチレンビーズ 2×10^8 個/mL と VHH 抗体 1mg/mL を反応させて、ポリスチレン一粒子当たり 1×10^5~1×10^6 個の抗体で修飾された標識体を得た。標識体を超純水で 1×10^8 個/mL に希釈し、インフルエンザウイルス 1×10^8 個/mL を含んだイオン交換水と混合し、35℃で 15 分抗体抗原反応させた。誘電泳動用の電極対は、フォトリソグラフィーにより市販 ITO 膜付きガラスを加工し、Castellated 型のパターン(電極間隔 10um, 電極幅 10um, 膜厚 150nm)を作成した。パターン部に標識体とウイルスの混合液を 5uL 滴下し、任意波形発生器を用いて、電極対に 180° 位相の異なる交流電圧(正弦波, 10Vpp, 50kHz~1MHz)を印加することで誘電泳動を発生させ、その様子を倒立顕微鏡で観察した。

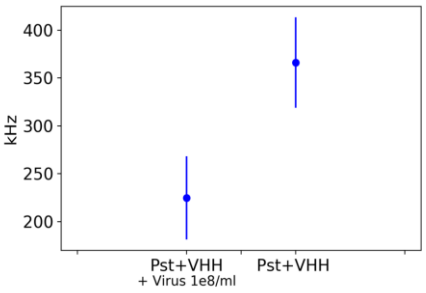


Fig. 1 Plots of cross-over frequencies of beads in the solution (right) without and (left) with virus.

３．結果および考察

ウイルス含有液と反応前後の標識体の誘電泳動特性変化を Fig. 1 に示す。反応前の標識体は 50-300kHz では正の誘電泳動挙動を示し、400kHz 以上で負の誘電泳動挙動を示した。ウイルスと反応後の標識体 50-200kHz で正の誘電泳動挙動を、300kHz 以上で負の誘電泳動を示した。反応前後の標識体の交差周波数を測定したところ、平均で 141kHz の差が確認された。Fig.2 に 300kHz での誘電泳動挙動を示す。標識体単体は電極の縁に析出し、ウイルスを捕捉した標識体は電極の窪みの中心部(b)に析出していることが確認された。Castellated 型電極において、(a)の位置は正の誘電泳動、(b)の位置は負の誘電泳動を示す物質が析出することが知られている。誘電泳動特性の変化から標識体がウイルスを捕捉したか否かを判定可能であり、抗体抗原反応法を用いたウイルスセンサとして機能することが示唆された。

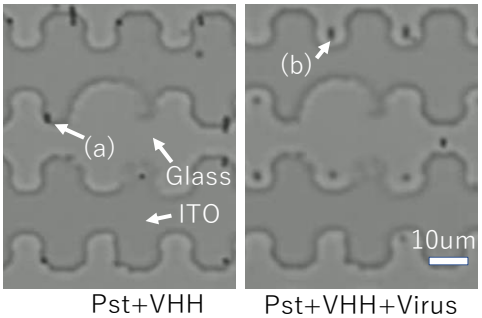


Fig. 2 Images of beads modified with VHH-antibodies in the solution (a) without and (b) with virus. (a) beads were accumulated at the electrodes edge by p-DEP. (b) beads levitated above the electrode surface.

(1) X. Cheng et al., Anal. Bio anal. Chem. 393, p.487-501 (2009)
(2) Yasukawa et al., Anal. Chem, 84(20), 8830-8836 (2012)
(3) https://fgb.tamagawa-seiki.com/data/pdf/protocol502.pdf

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

セッション3（学生講演）

座長:大河内 美奈(東京工業大学)

2021年3月22日(月) 10:15 〜 10:30 S13会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：化学センサ研究会

[1P06(学生講演)] アプタマー修飾微粒子の誘電泳動挙動の計測と検出への応用

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

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1P06

アプタマー修飾微粒子の誘電泳動挙動の計測と検出への応用

○林雄貴，鈴木雅登，安川智之（兵庫県大院物質理）

Measurement of dielectrophoretic behavior of aptamer-modified particles and its application to aptasensor
Yuki Hayashi, Masato Suzuki, and Tomoyuki Yasukawa (Univ. of Hyogo)

１．目的

分子認識する核酸である DNA や RNA アプタマーは、バイオセンサへ応用されている。アプタマーへの標的分子の結合が、アプタマーの立体構造を変化させる。我々は、簡便で迅速に標的物質を検出するアプタマーセンサの実現のために誘電泳動に着目した[1]。誘電泳動は不均一電場中において微粒子に力が作用する現象である。この現象には、電場の強い方向へ力が作用する正の誘電泳動（positive dielectrophoresis; p-DEP）と電場の弱い方向へ力が作用する負の誘電泳動（negative dielectrophoresis; n-DEP）がある。誘電泳動力が作用しない周波数を交差周波数と呼び、この周波数は微粒子の表面導電率に依存する。本研究では、微粒子表面に鎖長が異なる DNA アプタマーを固定化し、表面電荷の指標であるζ電位と交差周波数を計測し、それぞれの微粒子表面の表面電荷を評価した。さらに、アプタマーの標的分子を添加した際に生じるアプタマーの構造変化を、微粒子の表面電荷の変化として交差周波数の評価から計測した。

２．実験

２組の周期的な凹凸構造を持つマイクロバンド電極アレイである castellated 型構造（凸−凸間距離 10 μm）を Indium-tin Oxide（ITO）電極で作製した。流路パターンを有した両面接着シートを介してスライドガラスを被せて、電極デバイスとした。アミノ化ポリスチレン（PSt）微粒子（直径 0.5 μm，1.0×10^{10} particles/ mL）に N-[(4-Maleimidomethyl) cyclohexylcarbonyloxy] sulfosuccinimide、sodium salt（Sulfo-SMCC）を反応させ、5’末端にチオール基を持つ 3 種類のアプタマー（セロトニン[2]，ドーパミン[2]，ATP[3]）を微粒子表面に固定化した。アプタマー修飾微粒子の懸濁液（1.75 mM リン酸緩衝液、導電率 20 mS m^{-1}）を流路内に導入し、交流電圧（15 Vpp）を印加し、微粒子の誘電泳動挙動を観察した。また、微粒子懸濁液の ζ 電位（大塚電子 ELSZ-1000）を計測した。

３．結果および考察

微粒子懸濁液をデバイスへ導入し、交差周波数を測定した。アミノ化 PSt 微粒子の場合、500 kHz の印加により微粒子は p-DEP を示し、2.0 MHz では誘電泳動力が作用しなかった（交差周波数）。さらに、高周波数側へのシフトにより n-DEP が観察された。PSt 微粒子に Sulfo-SMCC を反応させると、交差周波数は 3.7 MHz となり高周波数側へシフトした。種々のアプタマー修飾微粒子では、交差周波数はさらに高周波数側へシフトした。これらの交差周波数はそれぞれの微粒子のζ電位と対応しており、ζ電位が負に大きい微粒子ほど、交差周波数は高周波数を示した（Fig. 1）。微粒子の表面電荷状態の計測が、誘電泳動の挙動の解析により容易であることが判明した。

次に、標的分子の添加に伴う、アプタマーの構造変化を誘電泳動挙動の変化として検出した。100 μM ドーパミンの添加により、ドーパミンアプタマー修飾微粒子の交差周波数は低周波数側へシフトした。これは、ドーパミンとアプタマーとの結合によりアプタマーの立体構造が変化し、微粒子の表面電荷が減少したためと考えられる。以上より、誘電泳動を利用したアプタマーセンサの可能性を示した。本手法は、アプタマー修飾微粒子に検体を添加し、誘電泳動挙動の観察のみで、検体中の標的分子の検出が可能である。

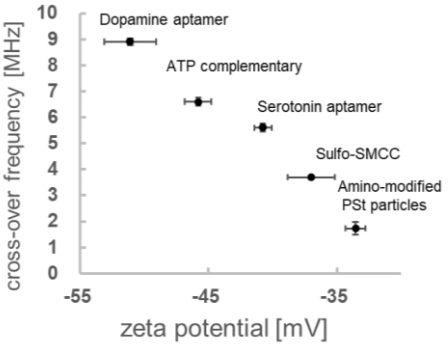


Figure 1. Relationship between zeta potential and cross-over frequency of PSt particles modified with different aptamers.

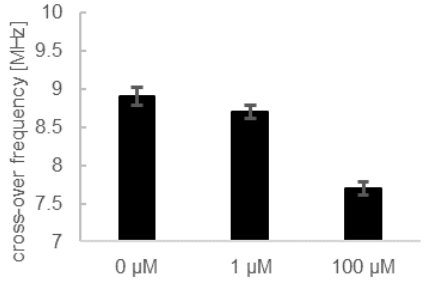


Figure 2. Cross-over frequencies of PSt particles modified with dopamine aptamer in the presence of the different concentrations of dopamine.

参考文献 1) 安川智之ら，アプタマーを利用する標的物質の定量方法，特願 **2018**-0693601. 2) N. Nakatsuka *et al.*, *Science.* **2018**, 362, 319-324. 3) E. Suaebah, *et al*., *J. Appl. Phys*. **2017**, 121, 044506.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

セッション4（学生講演）

座長:大河内 美奈(東京工業大学)

2021年3月22日(月) 10:45 ～ 11:15 S13会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：化学センサ研究会

[1P07(学生講演)] 電気回転法を用いた化学刺激に伴う細胞活性化のリアルタイム計測

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

10:45 ～ 11:00

[1P08(学生講演)] ラインイメージングセンサを用いたコロニーフィンガープリンティングによる近縁微生物の判別

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

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

1P07

電気回転法を用いた化学刺激に伴う細胞活性化のリアルタイム計測

○竹内梨乃，鈴木雅登，安川智之（兵庫県大院物質理）

Monitoring of Cell Activation Accompanied with a Chemical Stimulus by Using Electrorotation

Rino Takeuchi, Masato Suzuki, and Tomoyuki Yasukawa (Graduate school of Material Science, University of Hyogo)

１．目的

回転電場内の細胞は，電場によって生じた誘起双極子と回転電場との間の相互作用により，その場で回転する（電気回転）．細胞の回転速度は，細胞質導電率（細胞質のイオン組成や濃度を反映）と細胞膜容量（細胞膜のイオン透過性を反映）に依存するため，回転速度の計測により電気特性の評価および細胞の状態が識別される(1)．しかし，これまでの電気回転デバイスでは溶液交換が困難であったため，化学物質に対する細胞応答の評価ができなかった．そこで，新規にウェル型の電気回転デバイスを開発した(2)．ウェルへの細胞捕捉により，溶液の流れの影響を受けず細胞の電気回転が可能である．ヒト慢性骨髄性白血病細胞（K562 細胞）は嗅覚受容体（OR2ATA）を発現する(3)．OR2ATA は匂い分子（sandalore）と結合し，Ca^{2+}を流入させる．本研究では K562 細胞が sandalore を含む溶液にさらされた際の細胞内 Ca^{2+}濃度と，電気回転速度の変化をリアルタイムに計測した．

２．実験

マイクロウェルを持つ電気回転デバイスを作製した（Figure 1）．電極 i~iv を「田」の字型に配列し，その中央部にマイクロウェル（直径　70 μm，高さ 25 μm）を配置した．この電極の上部に灌流チャンバを取り付け，電気回転デバイスとした．K562 細胞にカルシウムイオン指示薬（Fluo4-AM）を取り込ませ，電気回転溶液（100 mS m^{-1}）に懸濁した後，デバイスに導入した．細胞をウェルに捕捉した後，10 mM sandalore 溶液を導入した（50 μm s^{-1}）．1 つの K562 細胞のマイクロウェルへの捕捉は，電極 i~iv に交流電圧（5 Vpp, 5 MHz）を印加し，正の誘電泳動を用いた．電極 i~iv に 90 度ずつ位相をずらした交流電圧（2 Vpp, 400 kHz）を印加し，ウェル内の細胞を電気回転させた．この細胞の電気回転速度と蛍光強度を計測した．計測後は電極 i, ii と iii, iv に位相を 180 度ずらした交流電圧（2 Vpp, 100 kHz）を印加し，負の誘電泳動によりウェル外へ細胞を放出させた．

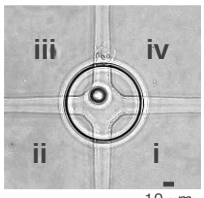


Figure 1. A microscopic image of the polynomial electrode with the microwell

３．結果および考察

匂い分子を添加した後の細胞の回転速度と蛍光強度を計測した（Figure 2）．回転速度は添加 80 秒後から減少し，240 秒後に初期値の約 0.6 倍になった．細胞の回転速度の減少は理論計算より細胞膜容量の減少を示す．蛍光強度は添加 10 秒後から徐々に増加し，40 秒後に初期値の約 1.5 倍になった．この増加は，嗅覚受容体への sandalore の結合により Ca^{2+}チャネルが開口し，細胞内に Ca^{2+}が流入したことを示す．sandalore の添加によって細胞膜への Ca^{2+}の透過性が増加したため，細胞膜容量が減少し回転速度が減少したと考えられる．以上より，嗅覚受容体の匂い分子との結合による細胞膜容量の減少の，電気回転法によるリアルタイム検出を示した．今後はマイクロウェルのアレイ化による同時に計測可能な細胞数の大規模化により，単一細胞分析法へ発展させる．

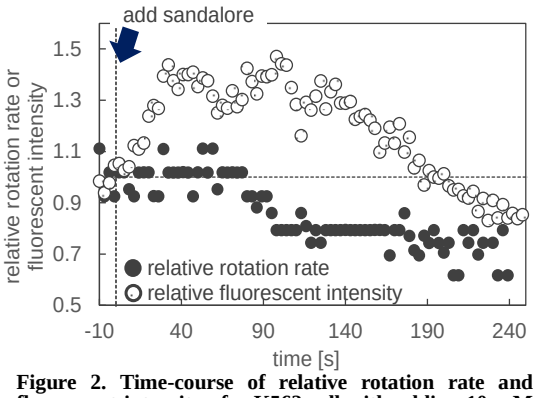


Figure 2. Time-course of relative rotation rate and fluorescent intensity of a K562 cell with adding 10 mM sandalore

(1) S. Archer, H. Morgan, F. Rixon, *Biophysical Journal*, **76,** 2833-2842 (1999).
(2) R. Takeuchi, M. Suzuki, T. Yasukawa, *Anal. Sci.*, doi: 10.2116/analsci.20C017, (2021).
(3) S. Manteniotis, S. Wojcik, J. Gothert *et al.*, *Cell Death Discovery*, **2**, 1-9 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P08

ラインイメージングセンサを用いたコロニーフィンガープリンティングによる近縁微生物の判別

○田中雄介[1]，纐纈宏也[1]，前田義昌[1]，林　泰圭[2]，原田　学[2]，吉野知子[1]，松永　是[1]，田中　剛[1]
（東京農工大院工[1]，株式会社マルコム[2]）

Discrimination of Closely Related Microorganisms based on Colony Fingerprinting using a Line Imaging Sensor
Yusuke Tanaka,[1] Hiroya Kohketsu,[1] Yoshiaki Maeda,[1] Tae-kyu Lim,[2] Manabu Harada,[2] Tomoko Yoshino,[1] Tadashi Matsunaga[1] and Tsuyoshi Tanaka[1] (Tokyo Univ. of Agric. & Technol.,[1] Malcom Co., Ltd.[2])

１．目的

混入微生物の迅速な菌種判別は、飲食品の製造過程において重要な技術である。黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）は、食品媒介病原菌であり、細胞外分泌タンパク質のコアグラーゼの血清型の違いにより病原性が異なる。そのため、汚染・感染経路の特定のために血清型（株）の迅速な判別は重要である。しかし、従来の PCR や質量分析による判別は、数日の培養期間と熟練したオペレータを必要とするため、株レベルでの判別が迅速・簡便に可能な判別法の開発が求められている。当研究室では、イメージングセンサを用いて微生物コロニーを撮像して得られた光学パターン画像（コロニーフィンガープリント：CFP）から画像特徴量を抽出し、その機械学習から菌種判別を行うコロニーフィンガープリンティングを開発してきた[1)]。これまでに本手法により、異なる種のブドウ球菌の判別を行えることが示されている[1)]。しかし、株レベルでの判別は実証されていない。そこで本研究では、培養シャーレ全面を高分解能に撮像可能な新規ラインイメージングセンサを開発し、同一種の近縁微生物の株レベルでの判別を行うことを目的とした。

２．実験

コアグラーゼ陽性 *S. aureus* 血清型 II 型、VI 型、VII 型および陰性株のグリセロールストックを L 字型試験管内の標準培地（5 ml）に播種し、37℃で一晩、振盪培養した。標準培地を用いて、得られた菌体培養液を 100 cells/ml に希釈し、標準寒天培地（13.2 ml）を含むシャーレ（直径：9.2 cm）上に 500 µl 播種し、30 分間風乾させた後に 37℃で一晩培養した。得られたコロニーから滅菌した爪楊枝で釣菌し、L 字型試験管内の標準培地（5 ml）に播種し、上記と同様に標準培地で培養した。その後、得られた菌体培養液 200 µl を継代し、上記と同様に標準培地（5 ml）で培養した。標準培地を用いて、定常期に達した培養液を 100 cells/ml に希釈し、上記と同様に標準寒天培地に播種した。ラインイメージングセンサ（CMOS センサ）と温度調節可能なインキュベーターを搭載した装置である CFP 撮像装置を開発し、*S. aureus* の培養と CFP の経時的な撮像を行った。取得した CFP の輝度値の分布を、画像解析ソフトウェア ImageJ を用いて測定した。また、数値計算言語 MATLAB を用い、コロニー面積が 1 mm^2 に最も近い CFP から、輝度値や形状等に基づく画像特徴量を算出した。統計解析ソフトウェア R を用いて算出した画像特徴量を解析し、サポートベクトルマシンおよびランダムフォレストによる判別分析を行った。

３．結果および考察

近縁微生物の判別が可能な CFP 撮像装置の開発を行った。分解能の評価のため、開発した撮像装置を用い、テストターゲットを撮像した。その結果、センサ-ターゲット間距離が大きくなるに従い、分解能が低下し、分解能向上のためには、センサ-ターゲット間距離を小さくする必要があることが示された。そこでピクセルサイズおよびセンサ-ターゲット間距離が小さくなるよう撮像装置を改良した。その結果、改良後の分解能は改良前と比較して約 2 倍に向上した。次に本装置を用いて *S. aureus* コアグラーゼ血清型 II、VI、VII 型およびコアグラーゼ陰性株を撮像した。輝度値のプロファイリングを行った結果、CFP の特定の領域において特に株間で顕著な違いが見られた。そこで、これまでの先行研究[1)]で種レベルの判別に用いた 13 種類の画像特徴量に加え、株間で顕著な違いが見出された領域の平均輝度値を画像特徴量として抽出し、判別分析を行った。その結果、用いる画像特徴量が増加するに従って判別精度の向上し、従来の質量分析による微生物判別法と同等の精度で近縁微生物を判別できることが示された。

(1) Y. Maeda, Y. Sugiyama, A. Kogiso, T. K. Lim, M. Harada, T. Yoshino, T. Matsunaga, T. Tanaka, *Sensors*, **18**, 9 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

セッション5（学生講演）

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

2021年3月22日(月) 11:15 ～ 12:15 S13会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：化学センサ研究会

[1P09(学生講演)] Control of Interfacial Potentials on Bipolar Electrodes Using Ion-Selective Membranes

○Ab Mutalib Nurul Asyikeen[1]、鄧 懿[1]、薛 安汝[1]、鈴木 博章[1] （1. 筑波大学）

11:15 ～ 11:30

[1P10(学生講演)] 垂直配向ナノシート電極を用いた食物アレルゲンの電気化学的検出

○尾形 雄太[1]、滝本 大裕[1,2]、秀島 翔[1]、杉本 渉[1] （1. 信州大学大学院、2. 琉球大学）

11:30 ～ 11:45

[1P11(学生講演)] フェニルボロン酸ハイドロゲルと薄膜状キャパシタを用いた高血糖状態の検出機構の開発と無線伝送への応用

○藤田 創[1]、山岸 健人[2]、田原 優[3]、橋本 道尚[2]、藤枝 俊宣[1] （1. 東京工業大学、2. シンガポール工科デザイン大学、3. 早稲田大学）

11:45 ～ 12:00

[1P12(学生講演)] Peptide-nanowire interface for capture and release of cancer-derived exosomes

○スワッタナーラック タナワット[1]、チオドルス イワン[2]、田中 祐圭[1]、嶋田 泰佑[2]、大樹 竹下[2]、安井 隆雄[2]、馬場 嘉信[2]、大河内 美奈[1] （1. 東京工業大学、2. 名古屋大学）

12:00 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1P09

Control of Interfacial Potentials on Bipolar Electrodes Using Ion-Selective Membranes

Nurul Asyikeen Ab Mutalib, Yi Deng, An-Ju Hsueh, and Hiroaki Suzuki (Univ. Tsukuba)

1. Introduction

Bipolar electrochemistry features isolated electrodes (bipolar electrodes: BPE) immersed in a solution[1]. Unlike the electroanalysis using the three-electrode system, an electrical field is generated in the solution to generate interfacial potential differences at the anodic and cathodic poles (Fig. 1A). An electrochemiluminescence (ECL) reaction is coupled with a cathodic reaction to be detected. In the bipolar electrochemical systems, a problem is that the BPEs are electrically floating, and the interfacial potential difference cannot be controlled intentionally (Fig. 1B). We previously used a thin-film Ag/AgCl for this purpose[2]. However, a problem was that current flowed through its interface. To solve this problem, we used an ion-selective membrane (ISM) formed on one part of each BPE (Fig. 1C).

2. Experimental method

Gold electrodes were formed on a glass substrate and were insulated with a polyimide layer except for the anodic and cathodic poles and the parts on which the ISMs were formed. The ISM consisted of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT/PSS) formed on the gold layer. To form the ISM, 2.04 wt% of sodium ionophore X, 53.4 wt% of 2-nitrophenyl octyl ether (o-NPOE) and 0.61 wt% sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (NaTFPB) were dissolved in 1.0 mL of tetrahydrofuran (THF) with 44.0 wt% polyvinyl chloride (PVC). For the ECL reaction, a solution containing 1.0 mM $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ and 5.0 mM tripropylamine (TPA) dissolved in 10 mM phosphate buffer solution (pH 6.9) was used. A polydimethylsiloxane (PDMS) chamber was attached to the glass chip with the BPEs and two platinum driving electrodes were inserted at the ends of the chamber. A closed bipolar system was also constructed with two PDMS chambers to separate solutions.

3. Results and discussion

ECL intensity changed significantly depending on the location of the ISM (Fig. 2B). The brightest ECL was observed when the ISM was placed near the cathodic pole, while the intensity was lowest with the ISM was placed near to the anodic pole. We also fabricated folded structures with two BPEs connected in series. ECL was brightest when an ISM was placed only on the cathodic end, which was close to the behavior as Fig. 2B (iii). The effect of using the ISM was also examined in the closed BPE system. In this case, the ECL intensity was highest when the ISM was near the cathodic pole. The result can be explained considering that the potential of the cathodic pole is determined by the ISM and the anodic pole is more polarized.

(1) S. E. Fosdick, K. N. Knust, K. Scida, R. M. Crooks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10438 (2013).
(2) N. A. A. Mutalib, K. Kariya, T. Kurihara, Y. Sato, and H. Suzuki, *Proceedings of the 65th Chemical Sensor Symposium*, 58 (2019).

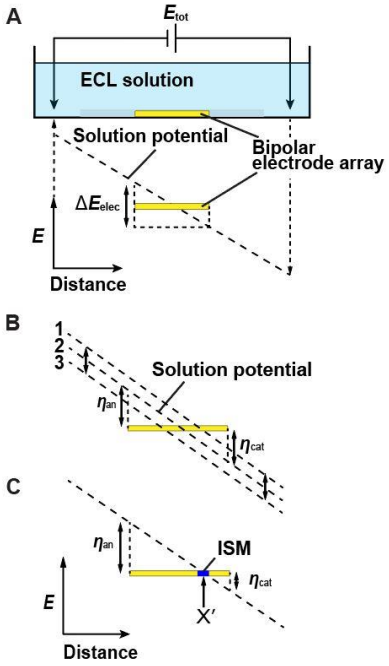


Fig. 1. Experimental setup and principle of detection. (A) Potential gradient and interfacial potential difference generated at a BPE. (B) Possible potential profiles in the solution. (C) With the ISM, the interfacial potential difference at the location is fixed.

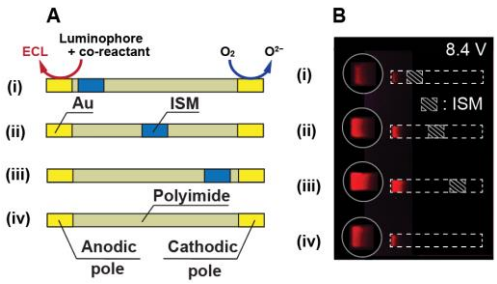


Fig. 2. (A) BPEs with the ISM on different parts ((i) – (iii)). BPE (iv) was used for comparison and does not have the ISM. The length of the BPEs was 8 mm. (B) ECL observed from BPEs with ISMs at different locations. The BPEs are indicated with the white dashed lines, whereas the ISMs are indicated as hatched rectangles. Magnified images of ECL are displayed on the left. The concentration of Na_2SO_4 was 0.1 mM.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P10

垂直配向ナノシート電極を用いた食物アレルゲンの電気化学的検出

○尾形雄太[1]，滝本大裕[1,2]，秀島 翔[1]，杉本 渉[1]（信州大学大学院[1]，琉球大学[2]）

Electrochemical detection of food allergens using vertically-aligned nanosheet electrodes
Yuta Ogata,[1] Daisuke Takimoto,[1,2] Sho Hideshima,[1] and Wataru Sugimoto[1] (Shinshu Univ.,[1] Univ. of the Ryukyus[2])

１．目的

ナノシートは高い比表面積と結晶性を有しており、電気化学バイオセンサの電極材料として近年用いられている。しかしながら、ナノシートを用いた薄膜電極はナノシートの二次元異方性による影響により、集電体に対し水平に配向する傾向があるため、電気化学的活性表面積が小さく、電解質の拡散性が乏しい。一方、ナノシートを垂直配向させた電極では、急速な電荷蓄積が可能である[1]。この垂直配向膜をバイオセンサに用いることで、電解質の拡散性や利用可能な表面積の増加により、対象物質を高感度に検出できることが期待される。本研究では、食品中に存在するアレルゲンの高感度検出に向けて、層状遷移金属炭化物（MXene）[2]を用いて垂直配向電極を作製し、食物アレルゲン添加前後での電気化学特性の変化を評価した。

２．実験

MXene コロイド溶液中において、作用極に Ti/Au 板、対極に Au メッシュを用い、電圧を印加することで、Ti/Au 表面に MXene を電気泳動堆積させた。その後、液体窒素にて予備凍結を行い、一晩凍結乾燥することで、垂直配向 MXene 膜を作製した。作製した垂直配向 MXene 膜をグラッシーカーボン（GC）電極表面上にカーボンペーストを用いて転写した。続いて、GC 上に転写された垂直配向 MXene 電極を 3-アミノプロピルトリエトキシシラン（APTES）溶液（1 mM）に浸漬した後、架橋剤である N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-エチルカルボジイミド塩酸塩、N-ヒドロキシスクシンイミドおよび抗体（日本製粉株式会社提供）を滴下し、さらにウシ血清アルブミン（BSA）を固定化した。

３．結果および考察

合成した MXene を用いて垂直配向膜と水平配向膜を作製し、走査型電子顕微鏡により形態観察を行った。垂直配向膜は厚さ約 300 μm、平均細孔径約 20 μm であった。水平配向膜は厚さ 3 μm であり、細孔は確認されなかった。続いて、垂直配向電極と水平配向電極の電気化学特性をレドックスプローブにヘキサアンミンルテニウムを使用して、サイクリックボルタンメトリーにて評価した（図 1）。垂直配向電極と水平配向電極は、共にレドックスプローブに起因する酸化還元電位= -0.15 および-0.20 V vs. Ag / AgCl のピークを示した。垂直配向電極と水平配向電極を比較すると、垂直配向膜は電流密度が高く、半波電位が小さくなっていた。これらの結果は、垂直配向膜を用いることで、電解質中のレドックスプローブの拡散性が向上したことを示唆している。抗体を固定化した垂直配向電極に対して、食物アレルゲン反応後の電流応答性を評価した。抗体の固定化および抗体-抗原複合体の形成がレドックスプローブを介した電荷移動の減少をもたらすことで、得られる酸化還元電流が抗体の固定化とそれに続く食物アレルゲンの添加に伴って減少すると考えられた。上記の検討を通じて、表面積の大きい MXene を垂直に配向した電極が微量の食物アレルゲンの検出に有用であることを検証した。

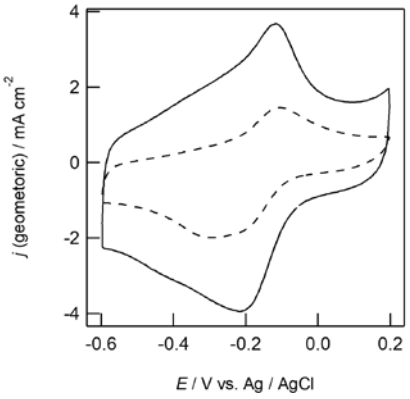


Fig. 1 Cyclic voltammograms of vertically-aligned (continuous line) and horizontally-stacked (dotted line) MXene electrodes at a scan of 30 mV s^{-1} in 5 mM $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ / PBS (pH=7.4, 25°C).

参考文献

(1) D. Mochizuki, R. Tanaka, S. Makino, Y. Ayato and W. Sugimoto, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 1033 (2019).
(2) A. Lipatov, M. Alhabeb, M. R. Lukatskaya, A. Boson, Y. Gogotsi and A. Sinitskii, *Adv. Electron. Mater.*, **2**, 1600255 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P11

フェニルボロン酸ハイドロゲルと薄膜状キャパシタを用いた高血糖状態の検出機構の開発と無線伝送への応用

○藤田創[1]，山岸健人[2]，田原優[3]，橋本道尚[2]，藤枝俊宣[1]
（東工大[1]，シンガポール工科デザイン大[2]，早稲田大[3]）

Detection of hyperglycemia by phenylboronic acid hydrogel and interdigitated capacitor
Hajime Fujita,[1] Kento Yamagishi,[2] Yu Tahara,[3] Michinao Hashimoto,[2] and Toshinori Fujie[1]
(Tokyo Tech.,[1] SUTD,[2] Waseda Univ.[3])

1．目的

無線通信によりグルコース濃度を即時的に検出する機構の開発は、血糖値計測デバイスの生体貼付ないしは生体埋込を推進する上で非常に重要である。グルコース応答性を有するフェニルボロン酸含有ハイドロゲルを用いた無線通信型グルコースセンサは、これまでグルコース濃度の変化に対するハイドロゲルの体積変化率に着目していた[1]。しかしながら、無線伝送に必要な十分な体積変化が生じるまでに 1 時間以上を要するため、30 分以内の食後高血糖状態の検出に間に合わないという制約があった[2]。本研究では、フェニルボロン酸含有ハイドロゲルならびに櫛形キャパシタを統合した薄膜状デバイスを開発し、高血糖状態におけるハイドロゲル内の誘電率変化の即時検出およびパッシブ型無線通信による信号の伝送を目指した (Fig. 1)。

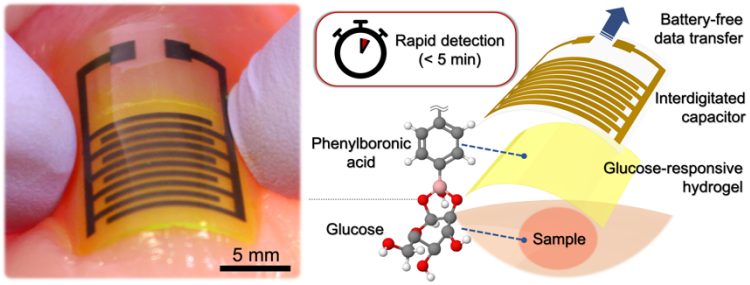


Fig. 1 Flexible battery-free glucose sensor for detection of hyperglycemia with layered structure consisting of glucose-responsive polymer hydrogel and an IDC.

2．実験

ポリエステルフィルム(膜厚: 100 μm)に Au ナノインクを櫛型電極状にインクジェット印刷することで、薄膜状キャパシタを作製した。続いて、グルコースと選択的に反応する 3-アクリルアミドフェニルボロン酸を、アクリルアミド、*N*-イソプロピルアクリルアミド、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミドと共に紫外線重合することによりグルコース感受性ハイドロゲル(膜厚：200 μm)を調製した。そして、ハイドロゲルを薄膜状キャパシタに貼付することで、グルコース濃度の変化に対して周波数特性が変化する薄膜状デバイスを作製した。異なるグルコース濃度に対する共振周波数の応答をネットワークアナライザを用いて測定することで、本デバイスを用いた高血糖状態の即時的な検出とパッシブ型無線通信への応用可能性を評価した。なお、近距離無線通信(NFC)用の読み取り機への情報伝送を想定し、初期の共振周波数を NFC の規格帯域である 13.56 MHz 周辺に設定した。

3．結果および考察

PBS 溶液中のグルコース濃度を 0 mg/dL から高血糖状態における 216 mg/dL へと変化させたところ、共振周波数が 5 分間で約-3%の変化を示した。またグルコース濃度が高血糖時の濃度帯域に向かって上昇していくにつれて、共振周波数の変化率も大きくなることが明らかとなった。両者の関係を示す標準曲線が得られたことから、本デバイスが高血糖時のグルコース濃度を共振周波数の変化率に基づいて検出・定量可能であることが示唆された。更に高血糖状態のマウスから採取した血清を添加した際には、共振周波数が 5 分間で約-60%の変化を示した一方で、通常血糖状態・低血糖状態の血清に対してはほとんど応答しなかった。これらの結果より、本デバイスが十分な検体が存在する条件下において、高血糖状態を 5 分以内に検出するとともに、パッシブ型無線通信による信号伝送が可能であることが明らかとなった。

(1) M. Dautta *et al.*, *Biosens. Bioelectron.* **151**, 112004 (2020).
(2) M. Itokawa *et al.*, *Nutr. Res.*, **33**, 109-119 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P12

ペプチド修飾ナノワイヤーを利用したがん細胞由来エクソソームの捕捉と脱離

○スワッタナーラック タナワット[1]，チオドルス イワン[2]，田中 祐圭[1]，嶋田 泰佑[2]，竹下 大樹[2]，
安井 隆雄[2]，馬場 嘉信[2]，大河内 美奈[1]（東京工業大学[1]，名古屋大学[2]）

Peptide-nanowire interface for capture and release of cancer-derived exosomes

Thanawat Suwatthanarak,[1] Ivan Adiyasa Thiodorus,[2] Masayoshi Tanaka,[1] Taisuke Shimada,[2] Daiki Takeshita,[2] Takao Yasui,[2] Yoshinobu Baba,[2] Mina Okochi[1] (Tokyo Institute of Technology,[1] Nagoya University[2])

１．目的

Exosomes or nano-sized extracellular vesicles in bio-fluids are emerging clinical tools; therefore, effective interface is a key to design exosome-based diagnostic and therapeutic platforms. Recently, inorganic nanowires have been incorporated within microchannels for analyzing bio-molecules, cells, as well as exosomes.[1-3] In particular, ZnO nanowires show promising results in microfluidic-based exosome entrapment from clinical urine and serum samples.[2,3] However, release of intact exosomes captured by unmodified and antibody-modified nanowires requires dissolving of those nanowires,[3] resulting in contamination by acidic solution and/or damaged nanowires. Here, we proposed peptide-modified nanowires for capture and release of cancer-derived exosomes with no damages to the exosomes and the nanowires (Fig. 1).[4]

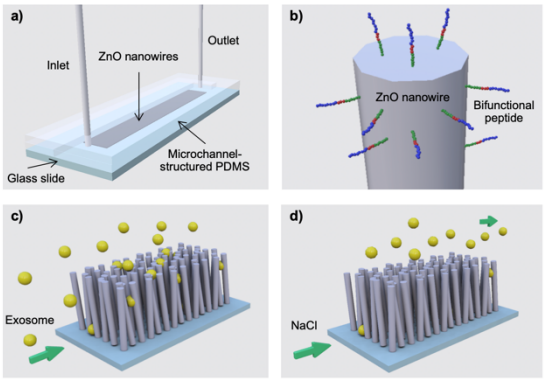


Fig. 1 Schematic illustrations of the peptide–nanowire interface within a microfluidic channel for capture and release of cancer-derived exosomes. (a) The platform configuration. (b) Modification of ZnO nanowire surface with a bifunctional peptide, consisting of a ZnO-binding site (green), a linker (red), and an exosome-binding site (blue). (c) Capture of exosomes by the peptide-modified nanowire interface. (d) Release of the captured exosomes from the nanowire interface using a NaCl solution.

２．実験

2.1 Peptide screening and bifunctional peptide design

Peptide array was prepared from the amino acid sequence of human EWI-2 protein, a major partner of CD9 exosome surface marker. To screen for the peptides binding to cancer-derived exosomes, the peptide array was soaked into a suspension of fluorescently-labeled exosomes from MDA-MB-231 cancer cells before fluorescence scanning and imaging. To design a bifunctional peptide, the screened peptide was linked with a ZnO-binding peptide.

2.2 Microfluidic-based capture and release of cancer-derived exosomes *via* peptide-nanowire interface

ZnO nanowires were hydrothermally grown on a ZnO layer-deposited substrate and embedded within a microfluidic channel (Fig. 1a). Modification of the nanowire interface was achieved by simply injecting and incubating the bifunctional peptide solution to the platform (Fig. 1b). For exosome capture, the exosome suspension was introduced through the microchannel using a syringe pump (Fig. 1c). To release the captured exosomes, NaCl solution was introduced through the microchannel (Fig. 1d). Nanoparticle tracking analysis system (NanoSight, Malvern, UK) was used to quantify the numbers of captured and released exosomes.

３．結果および考察

Array-based peptide screening provided several exosome-binding peptides derived from the sequence of EWI-2 protein. Among them, a peptide showed a relatively high binding to cancer-derived exosomes *via* CD9 surface protein. One-pot modification of nanowires within a microfluidic channel was achieved by a bifunctional peptide, consisted of the screened exosome-binding peptide, a linker (GGG), and a ZnO-binding peptide (HCVAHR) (Fig. 1b). This modification significantly improved the exosome-capturing efficiency of the nanowires, and allowed the captured exosomes to be released from the nanowires by 1 M NaCl solution (Fig. 1c-d). The collected intact exosome showed a good integrity for downstream miRNA analysis. Besides, there was no damage to the remained nanowires. This engineered surface would be beneficial to promote the utilization of intact exosomes, and to develop the controlled microfluidic platforms for exosome-based analytical and medical devices like micro/nano-bioreactor and lab-on-a-chip.

(1) T. Yasui, T. Yanagida, T. Shimada, K. Otsuka, M. Takeuchi, *et al.*, *ACS Nano*, **13**, 2262–2273 (2019).
(2) T. Yasui, T. Yanagida, S. Ito, Y. Konakade, D. Takeshita, T. Naganawa, *et al.*, *Sci. Adv.*, **3**, e1701133 (2017).
(3) Z. Chen, S. B. Cheng, P. Cao, Q. F. Qiu, Y. Chen, M. Xie, *et al.*, *Biosens. Bioelectron.*, **122**, 211–216 (2018).
(4) T. Suwatthanarak, I. A. Thiodorus, M. Tanaka, T. Shimada, *et al.*, *Lab chip.*, DOI: 10.1039/d0lc00899k (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

セッション6（特別講演）

座長:田中 剛(東京農工大学)

2021年3月22日(月) 13:15 〜 14:00 S13会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：化学センサ研究会

[1P13(特別講演)] マイクロ流路ディスク型デバイスによるバイオセンシング (Biosensing utilizing Microfluidic disc shaped device)

○久保 いづみ[1]（1. 創価大学）

13:15 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1P13

マイクロ流路ディスク型デバイスによるバイオセンシング

○久保いづみ（創価大）

Biosensing Utilizing microfluidic disc-shaped device

Izumi Kubo, (Soka Univ.)

１．目的

マイクロ流路は、微小量の液体を流し様々な反応を行うことに利用されている。反応場が微小であるために①集積化が可能で同時並行的に多数の測定を行える、②試料や試薬が微量でも利用できる、③反応を短時間で行える等のメリットがあり、様々な分析への利用が進められている。しかし、微小量の液体を流すために、マイクロポンプなどが必要となる。我々は、専用のポンプを使用せず、コンパクトディスクのように回転させるだけで送液することができる、マイクロ流路ディスク型デバイスを研究、開発してきた。このデバイスはサイズ、形状がコンパクトディスクに似ているので CD 型マイクロ流路ディスクと呼んでいる。本講演では我々が開発した CD 型マイクロ流路ディスクを紹介し、これを利用したバイオセンシングについて報告することを目的とする。我々が開発した流路上のチャンバーに細胞を捕捉することができるマイクロ流路ディスクではこのマイクロ流路を用いて，細胞を捕捉後，続けて PCR（遺伝子増幅反応）を行うことで個々の細胞の固有遺伝子を増幅して検出を行う Hot Cell-direct PCR 法を行い，病原菌の選択的検出を行える。同じマイクロ流路ディスクを用いて環境微生物をチャンバーに単離し、単離された環境微生物が古細菌かバクテリアかを識別し、解析する方法を検討や真核細胞を単離し、この細胞中で発現している遺伝子の検出への適用も試みた。また、細胞を捕捉して染色し、検出するための CD 型マイクロ流路を開発し、これを用いて細胞を免疫染色により検出することも試みた。さらに、Enzyme Liked-Immunosorbent Assay(ELISA)を行える CD 型マイクロ流路を開発し、ガンマーカーや環境化学物質 Bisphenol A などの検出を行ったので、報告する。

２．研究成果

マイクロ流路は直径約 10 ㎝の円盤状の基板を用いて作成された。遺伝子増幅に使用したマイクロ流路では、細胞を単離したのち、細胞固有の遺伝子を PCR により増幅して増幅産物を検出することによりセンシングを行う。そのため PCR を行う流路はシリコン基板で流路を作製して、これをガラスと張り合わせた。1 枚の基板上に 24 本のマイクロ流路を放射上に設け、各流路に半円状のマイクロチャンバーを約 300 個設けてあり、ここに細胞が単離される。細胞単離用のマイクロ流路デバイスを用いることにより、微生物細胞や真核生物の細胞の単離を行った。微生物細胞として、食中毒菌であるサルモネラ菌を単離し、大腸菌のような他の常在菌と識別するために、サルモネラ菌の固有遺伝子である invA 遺伝子を PCR により増幅してその増幅産物を検出した。この流路で食品中のサルモネラ菌の検出に際し，食肉や鶏卵試料からの細菌を回収し，サルモネラ菌の固有遺伝子である *invA* 遺伝子を増幅してマイクロ流路ディスクを上での蛍光測定により検出を行えることが示された。

細胞染色用の流路は 32 本の放射状の流路の途中に細胞を捕捉するカップ状のトラップを設けてあり、これを PDMS で作製してガラスと張り合わせた。このマイクロ流路では、ヒト白血球 T 細胞株(Jurkat Cell)を捕捉し、これを単一細胞として生死染色して検出する流路が開発された(2)。また、同じパターンの流路で、サルモネラ菌や大腸菌を捕捉し、サルモネラ菌を HRP 標識抗体で染色して、蛍光基質を発色させることにより、検出できることが確認された。

ELISA 用の流路では、抗体固定化マイクロビーズを用いて ELISA 反応を行うことを想定し、ビーズをためるウェルを途中に設けたマイクロ流路を 32 本放射状に配置し PDMS で作製した。この流路では測定対象に対する HRP 標識抗体を固定化したビーズが入っているウェルに試料を流して抗原抗体反応を短時間で行ったあと、酵素基質を流して、試料の検出を行った。ガンマーカーCEA や bisphenol A をこの流路で測定できることが示された。

(1) S. Furutani, M. Kajiya, N. Aramaki and I. Kubo, *Micromachines*, **7**, 10 (2016)
(2) I. Kubo, S. Furutani and K. Matoba, *J. Biosci. Bioeng*., **112** 98 (2011)
(3) I. Kubo and H. Hashimoto, *Chemical sensors*, **34 supB**, 46 (2018)
(4) I. Kubo, S. Furutani and T. Kanamatsu, *Sensors and Materials*, **26**,615 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

セッション7（特別講演）

座長:田中 剛(東京農工大学)
2021年3月22日(月) 14:00 〜 14:45 S13会場 (オンライン)
Zoomはこちら
主催：化学センサ研究会

[1P14(特別講演)] 唾液ストレス計測用バイオセンサ・チップのプロトタイプ開発

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

14:00 〜 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1P14

唾液ストレス計測用バイオセンサ・チップのプロトタイプ開発

○脇田慎一 [1.2.3]（産総研･阪大 先端フォトバイオ [1], 神戸大学大学院 [2], 大阪大学大学院 [3]）

R & D of Biosensing Devices for Stress Monitoring R & D on Biosensor/Biochip for Salivary Stress Measurement

Shin-ichi Wakida,[1,2,3] (AIST PhotoBIO-OIL,[1] Grad. Sch. Hum., Develop. Environ., Kobe Univ.,[2] Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.,[3])

１．はじめに

コロナ禍によるうつ病の発症が危惧される現状である [1]．また，世界保健機関は，2030 年にはうつ病が世界一位の疾病負荷となると報告している [2]．うつ病の病因仮説は脆弱性-ストレスモデルであり，2001 年の産総研発足時から，非侵襲生体試料である唾液ストレスマーカー（候補）を一滴で計測できるバイオセンサ・チップの研究開発を進めてきた [3-7]．ここでは，その研究開発の成果の一部を紹介する．

２．自律神経系ストレス応答

FET バイオセンサの研究開発を紹介する [5,7]．唾液ではアドレナリンが検出されないので，血液中でノルアドレナリンよりも応答が早い NO 代謝物（硝酸イオン）を対象とした．唾液硝酸イオンをその場計測できるプロトタイプの研究開発を行い，緊張や運動ストレス被験者による約 300 検体の実証研究に成功した．

３．内分泌系ストレス応答

遠心力送液型マイクロ流体デバイスを用いた共同開発成果を紹介する [6]. 測定対象は唾液中のコルチゾールを対象とした．ELISA 法をオンチップ自動化することにより，測定時間は 10 分と大幅な迅速化を達成した．

４．免疫系ストレス応答

電気泳動型マイクロ流体デバイスを用いた研究成果を紹介する [3,4,6]. 測定対象は唾液中の分泌型イムノグロブリン A を対象とした．B/F 分離する均一系免疫アッセイ系をオンチップ化した．ELISA 法の結果と良い相関が得られ，測定時間は 10 分以内と大幅な迅速化を達成した．

５．IoT バイオセンシングへの応用

モバイルヘルス社会の構築に向けて, IoT ストレス計測評価技術の基盤研究を大学と連携して進めている [7]. 遠くない将来，手軽にストレスを測れる健幸社会になることを心から望んでいるところである．また，その際には巨額の健幸市場が創出されるであろう．

６．まとめ

唾液を対象に選び、手軽に計れるストレス計測センサの研究開発を行ってきた．今後は、人間工学・臨床研究の研究者との連携により、被験者データ蓄積による実証検証研究を地道に積み重ねることにより、簡便なストレス計測評価法が確立されると考えている [3-5].

７．参考文献

1) Editorial, Keep mental health in mind. *Nature Medicine*, **26**, 631 (2020).
2) WHO. Depression, A global Crisis. World Health Organisation-World Federation for Mental Health (2012).
3) 脇田慎一、ストレス関連物質計測用バイオチップ研究開発の現状と展望，ストレス科学, **23**, 185-192 (2008).
4) 脇田慎一、田中喜秀、永井秀典、一滴唾液ストレス計測用バイオチップの研究開発，日本薬理学雑誌, **141**, 296 (2013).
5) 脇田慎一、唾液ストレス関連物質計測用バイオチップ研究開発の現状と展望，ストレス科学, **30**, 276-284 (2016).
6) S. Wakida, Y. Tanaka, H. Nagai, Microfluidic Biochip for Single Drop Analysis towards Salivary Stress Monitoring, *Proc. IMCS 2016, 3.3.3*_TP-404 (2016).
7) S. Wakida, Salivary ISFET sensors for stress monitoring, *Proc. SPIE, Advanced Environ., Chem., and Biological Sensing Technologies XV*, 1100702 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

セッション8（学生講演）

座長:上田 太郎(長崎大学)

2021年3月22日(月) 15:15 ～ 16:30 S13会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：化学センサ研究会

[1P15(学生講演)] ZnOガスセンサの粒子形状および結晶面制御による VOCの高感度検知

○愼改 豪[1]、古賀 佳菜子[1]、川浪 弘貴[1]、Böpple Matthias[2]、中村 有水[1]、Barsan Nicolae[2]、木田 徹也[1]（1. 熊本大学、2. University of Tübingen）

15:15 ～ 15:30

[1P16(学生講演)] 変調信号を用いたヒーター加熱による半導体センサでのガス識別

○佐伯 真彬[1]、大倉 裕貴[1]、吉河 武文[1]、岩田 達哉[1]（1. 富山県立大学）

15:30 ～ 15:45

[1P17(学生講演)] 酸化パラジウム担持ガドリニウムシリケートを用いた接触燃焼式メタンセンサ

○李 沅俊[1]、田村 真治[1]、采女 泰久[2]、波多野 博憲[2]、今中 信人[1]（1. 大阪大学、2. 矢崎エナジーシステム (株) ）

15:45 ～ 16:00

[1P18(学生講演)] 多孔質ガラス NOx検出チップを用いた低濃度 NO測定の研究

○浅沼 光吾[1]、丸尾 容子[1]（1. 東北工業大学）

16:00 ～ 16:15

[1P19(学生講演)] 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 II ーアクティブ法の適用ー

○渡部 聡大[1]、伊藤 幸大[2]、鈴木 明日也[2]、丸尾 容子[1,2]（1. 東北工業大学、2. 東北工業大学大学院）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1P15

ZnO ガスセンサの粒子形状および結晶面制御による VOC の高感度検知

○愼改豪 [1]，古賀佳菜子 [1]，川浪弘貴 [1]，Matthias Böpple[2]，中村有水 [1]，Nicolae Barsan[2]，木田徹也 [1]
（熊本大 [1]，University of Tübingen [2]）

Highly sensitive VOC detection by tuning the particle shape and crystal plane of ZnO
Takeshi Shinkai,[1] Kanako Koga,[1] Koki Kawanami[1], Mattias Böpple[2], Yusui Nakamura[1], Nicolae Barsan[2], Tetsuya Kida[1]
(Kumamoto Univ.,[1] University of Tübingen.[2])

１．目的

半導体ガスセンサの「ヘルスケア・医療」分野への応用が大きく期待されている．人間の呼気には，微量ではあるが多種類の VOC が含まれており、その一部は代謝や疾患との相関が指摘されており，非侵襲検査である呼気検知によって特定の VOC を検知できれば，安全かつ簡便な検査が可能となる．しかしながら疾患との相関が指摘されている VOC の呼気中濃度は ppb レベルであるため，超高感度なセンサが必要である．これまでに、半導体材料のナノ化および形状制御によって，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、センサの高感度化を達成した例が報告されている[2]．一方で，ナノ材料の形態変化とそれに伴う結晶構造変化によるガス応答特性向上のメカニズムについては，未だ不明瞭な点が多い．そこで本研究では，ZnO をガス拡散に有利なナノロッド形状とし、その結晶面とセンサ応答性との関連性を調査することで，VOC 高感度検知の可能性を検討すると同時に、ガス感度向上メカニズムの解明を目指した．

２．実験

ZnO ナノロッドは種結晶を用いる水熱法によって合成した．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 ナノ結晶をドロップキャストによって堆積させ，350 ℃で焼結させた．次にヘキサメチレンテトラミンを形状規制剤，硝酸亜鉛水溶液を成長溶液として用い，90 ℃の水熱条件下で種結晶を積層した基板上に ZnO ナノロッドを垂直成長させた．この櫛形金電極上に得られた ZnO ナノロッド膜をセンサ素子とした．ガス検知測定には CO，H_2，トルエン，アセトン，エタノール，NO_2，の 6 種類の被験ガスを用いた．これらのガスに対する電気抵抗値を 300 ℃で測定し，センサ感度を算出（センサ感度 S＝ 空気中での抵抗値 R_g / 被検ガス中での抵抗値 R_a）した．さらに，ミスト CVD 法を用いて， ZnO ナノロッドの露出面である m 面を有する ZnO 単結晶を m 面サファイア基板上にエピタキシャル成長させた．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，ZnO の m 面に対するガス応答特性を評価した．

３．結果および考察

SEM 及び XRD 測定により，直径 50 nm，長さ 1 μm の c 軸配向ウルツ鉱型 ZnO ナノロッドの生成を確認した．また、TEM 測定によって、ナノロッドの露出結晶面は m 面（10-10）が主であることを明らかにした. Fig. 1 に示すセンサ感度測定結果から，本材料の抵抗値が空気中 ppm レベルのエタノール，及びアセトンに対して 100 倍近く変化することがわかった．一方，他の被検ガスに対するセンサ感度は 5 未満であり，高い選択性を有していると言える．水蒸気存在下においても高い応答特性を示した．ミスト CVD 法によって合成した m 面 ZnO 単結晶は，非常に滑らかな単一面を有する単結晶であったが，種々のガスに対する電気抵抗変化を測定したところ，応答の値自体は小さかったものの，ZnO ナノロッドの応答挙動と類似した挙動を示した．従って，ZnO ナノロッドにおける高い VOC 感度は、m 面特有の特性であることが示唆された．

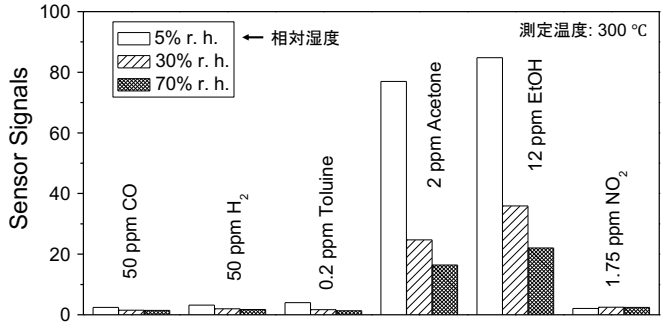


Fig. 2 The sensor response of ZnO nanorods to various.

[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

1P16

変調信号を用いたヒーター加熱による半導体センサでのガス識別

○佐伯真彬，大倉裕貴，吉河武文，岩田達哉（富山県立大学）

Gas Discrimination by a Single Semiconductor Gas Sensor Using Modulated Signal-Based Temperature Control

Maki Saeki, Yuki Okura, Takefumi Yoshikawa, and Tatsuya Iwata (Toyama Prefectural Univ.)

１．目的

においセンサは一般にガスセンサアレイから構成され、においに対する各ガスセンサの応答を多次元データ(データベクトル)としにおいの識別を行う[1]。半導体式ガスセンサは、ヒーターに周期的に変化する電圧を印加しセンサ材料の温度を変調することで、センサの選択性が向上することが報告されている[2]。本研究では、振幅および周波数が周期的に変化する変調信号をヒーター電圧として用いることを提案し、これを用いた温度変調により取得したセンサ応答から単一素子によるガス識別を試みた。さらに、正弦波信号との識別精度の比較から、本提案の変調信号によるヒーター加熱の優位性を検証した。

２．実験

MEMS 半導体式ガスセンサ(TGS8100、フィガロ技研)を種々の濃度のアセトン、エタノール、酢酸 n-ブチル下に曝露した。ヒーター電圧 V_H として電圧が 0-1.4 V、周波数が 0-10 Hz の範囲で変化する変調信号を用い、その出力として、図 1 のような、電源電圧をセンサ抵抗と固定抵抗で分圧した値 V_{Out} を測定した。各条件(ガス種、濃度)に対する V_{Out} からセンサコンダクタンス G_S を求め､各条件における G_S をその最大値で規格化した値 G_S' を計算した。G_S'をフーリエ変換して得た振幅スペクトルから、変調信号を用いた時の各条件に対するデータベクトルを作成し、主成分分析(Principal Component Analysis : PCA)を行った。さらに、各主成分プロットに対して k 近傍(k-Nearest Neighbor : k-NN)法を用い、各ガスについてのプロット点の位置関係をもとに領域分けを行い、ガス識別精度を評価した。さらに、ヒータ電圧 V_H として、電圧が 0-1.4 V、周波数が 0.10 Hz の正弦波信号を用いた場合の解析も同様に行い、変調信号を用いたヒーター加熱の優位性を検証した。

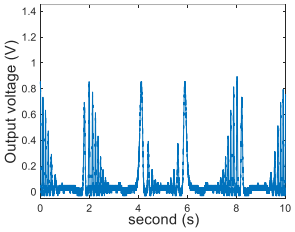
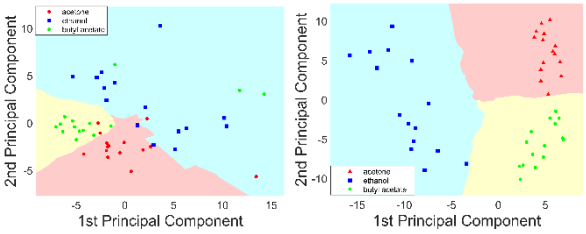


Fig. 1. Sensor output voltage for heater input with modulated signal under exposure of butyl acetate

３．結果および考察

V_H として正弦波信号および変調信号をそれぞれ用いた時における領域分け後の主成分プロットを図 2(a)および(b)に示す。両図に対して、プロット点の総数と、適切な領域にプロットされている点との比を識別精度として評価すると、図 2(a)では 80%、図 2(b)では 100%となり、変調信号を V_H として用いることで、識別精度 100%を達成した。さらに、正弦波信号を用いた時よりもガス識別精度を向上できた。データは示していないが、他の正弦波信号や変調信号に対するガス識別精度も評価すると、変調信号を V_H として用いることで、正弦波信号を用いるよりも約 20%の識別精度向上が可能であることがわかった。以上の結果により、変調信号を用いたヒーター加熱の優位性を実証した。



(a) V_H : Sinusoidal signal　(b) V_H : Modulated signal

Fig. 2. Gas discrimination models by k-NN (k=7)

謝辞

本研究開発は総務省 SCOPE(受付番号 192105002)の委託を受けたものです。

(1) A. Hierlemann, R. Gutierreiz-Osuna, *Chem. Rev.*, **108**, 563-613 (2008).
(2) A. Lee, B. Reedy, *Sensors and Actuators B*, **60**, 35-42 (1999).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P17

酸化パラジウム担持ガドリニウムシリケートを用いた接触燃焼式メタンセンサ

○李 沅俊[1]、田村 真治[1]、采女 泰久[2]、波多野 博憲[2]、今中 信人[1]

Catalytic Combustion-type Methane Gas Sensor Based on Palladium Oxide Supported Gadolinium Silicate
Wonjoon Lee,[1] Shinji Tamura,[1] Yasuhisa Uneme,[2] Hironori Hadano,[2] and Nobuhito Imanaka[1]
(Osaka Univ.,[1] Yazaki Energy System Corp.[2])

１．目的

メタン（CH_4）は単位重量当たりの温室効果が二酸化炭素の約 21 倍であり、燃焼不良などに伴う CH_4 の排出が地球温暖化を加速させる懸念があることから、CH_4 ガス濃度を検知できる小型ガスセンサの開発が求められている。これまでに様々な種類の CH_4 センサが開発されているが、中でも接触燃焼式センサは、小型化が容易かつ長寿命であり、実用的な CH_4 ガスセンサとして期待される。しかし、既存の PdO/Al_2O_3 触媒では、CH_4 の完全燃焼に 400°C 以上の高温を要するため、選択的 CH_4 検知が困難である。

そこで本研究では、低温でも CH_4 を迅速かつ定量的に検知可能な接触燃焼式 CH_4 センサの開発を目指し、CH_4 燃焼触媒の助触媒としてアパタイト型 $Gd_{10}Si_6O_{27}$[(1)]に着目した。$Gd_{10}Si_6O_{27}$ は、低温で高い酸化物イオン伝導性を示すことが知られており、低温においても $Gd_{10}Si_6O_{27}$ の格子内酸素を CH_4 酸化の反応場へと供給することで、CH_4 燃焼反応を促進することが期待される。そこで、$Gd_{10}Si_6O_{27}$ を活性種である PdO[(2)]とともに高比表面積を有する γ-Al_2O_3 に分散担持させた 11.3wt%PdO/20wt%$Gd_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3 を合成し、同触媒を用いた接触燃焼式 CH_4 センサの CH_4 検出特性を評価した。

２．実験

Gd_2O_3 および Na_2SiO_3･$9H_2O$ を NaOH 水溶液に溶解させ、撹拌した後、180°C で 24 時間水熱処理を行った。吸引濾過により回収した粉末を洗浄後、乾燥することで $Gd_{10}Si_6O_{27}$ を得た。$Gd_{10}Si_6O_{27}$ および γ-Al_2O_3 をエタノールに分散させ、ボールミルを用いて湿式混合した。回収した粉末を乾燥後、焼成することで 20wt%$Gd_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3 を得た。得られた試料に対して含侵法により PdO を担持し、11.3wt%PdO/20wt%$Gd_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3（以下、PdO/$Gd_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3 と表記)触媒を得た。触媒をエチレングリコールに分散させたスラリーを白金コイルに塗布することでセンサ素子を作製した。センサ素子に印加する電圧を調整することで素子を所定の温度に加熱し、CH_4 ガス濃度を 0～1000ppm に変化させた際の電圧値 (V_{gas}−V_{air} とセンサ出力定義、V_{gas}：CH_4 ガス流通下でのセンサ電圧値、V_{air}：空気中におけるセンサ電圧値）を測定した。

３．結果および考察

合成した試料の粉末 X 線回折測定の結果、目的の試料が得られたことが確認された。また、CH_4 燃焼活性測定結果、180°C より CH_4 を燃焼し始め、300°C で CH_4 を完全燃焼することがわかった。このことから、PdO/$Gd_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3 を用いたセンサは 300°C 付近で CH_4 に対して定量的な応答を示すことが期待される。図 1 に、本センサの 260°C～350°C での応答曲線を示す。本センサは、素子温度が 260°C 以上の時に CH_4 濃度の増加とともにセンサ出力値が増加し、CH_4 濃度変化に対して応答を示すことがわかった。なお、290°C～350°C での測定において、センサ出力値と CH_4 濃度の間に直線的な関係が認められたことから、本センサは 290°C 以上で CH_4 ガス濃度を定量的に検知可能であることがわかった。さらに、290°C における本センサの 50%応答時間は 4～16 秒であったことから、本センサは 290°C 以上の温度において迅速かつ定量的に CH_4 を検知可能であることが明らかになった。

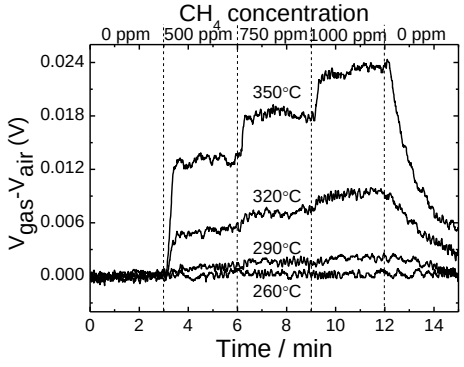


Fig. 1 Response curves to methane gas concentration change at various operation temperatures for the sensor applying the 11.3wt%PdO/20wt%$Gd_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3 solid catalyst.

(1) K. Kobayashi and Y. Sakka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122**, 1431 (2014).
(2) J. G McCarty, *Catalysis Today.*, **26**, 283 (1995).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P18

多孔質ガラス NOx 検出チップを用いた低濃度 NO 測定の研究

○浅沼光吾，丸尾容子，（東北工大）

Measurement of low-concentration nitrogen monoxide
combined with a porous glass NOx detection chip and active method
Kohgo Asanuma, and Yasuko Yamada Maruo (Tohoku Inst. Tech.)

１．目的

呼気に含まれる一酸化窒素（NO）は喘息マーカーとされ、世界中の医療機関で用いられている。最近では新型感染症の拡大によりオンライン診察が行われるようになり、自宅での簡易測定を可能とすればオンライン診察時の判断材料としての高い有用性が期待される。我々は、多孔質ガラス基板に NO または二酸化窒素（NO_2）と選択的に反応する検出試薬を用いて NOx 検出チップを開発し、NO 簡易分析法を考案した[1]。しかし、測定には時間オーダーを要するために迅速な測定という点で問題を有していた。本研究では、アクティブ法との組み合わせにより数十分オーダーで低濃度 NO を測定する方法について検討したので報告する。

２．実験

2.1 NOx 検出チップの作製

検出チップの基板には、体積 8 mm × 8 mm × 1 mm の多孔質ガラス（Vycor#7930, Corning Co.）を用いた。多孔質ガラスは平均孔径 4 nm 及び比表面積 200 $m^2\ g^{-1}$ である。NO/NO_2 変換チップは、エタノールを溶媒とした 3.3×10^{-3}、33×10^{-3} 及び 160×10^{-3} mol L^{-1} の 2-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide-1-oxyl（PTIO）溶液に多孔質ガラスを 24 時間浸漬させた後、窒素(N_2)気流下で 12 時間以上乾燥し作製した。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調製し、NO/NO_2 変換チップと同様の手順で作製した。

2.2 曝露実験

NO/NO_2 変換チップと NO_2 検出チップをホルダ内に隣接するよう設置し、小型サンプリングポンプ(MP–Σ30N II, 柴田科学)を用いて流量 0.05 – 0.50 L min^{-1} で 20 分間 NO 雰囲気を流した。NO 雰囲気（10 – 205ppb）は、25 L 空気をベースとし 102ppm NO ガス及び N_2 ガスを混合し加えることで調製した。また NO 雰囲気の相対湿度を 40%とするため H_2O を 230 – 285 μL 加え気化させた。曝露前後の NO_2 検出チップの吸光度は紫外可視分光光度計（U-4100、HITACHI）を用いて測定し、雰囲気の NO 濃度は NO-NO_2-NOx Analyzer（42C、Nippon Thermo Co. Ltd.）を用いて測定を行った。

３．結果および考察

PTIO 濃度 3.3×10^{-3}、33×10^{-3} 及び 160×10^{-3} mol L^{-1} で作製した NO/NO_2 変換チップを流量 0.05 L min^{-1} で曝した時の NO 変換効率はそれぞれ 11%、30%及び 64%であった。本実験では 160×10^{-3} mol L^{-1} の NO/NO_2 変換チップを用いて曝露評価を行った。流量影響については、0.05 – 0.50 L min^{-1} において NO_2 検出チップの 525 nm の吸光度変化量は 0.0200 ± 0.0012 であり、流量による影響を受けなかった。そこで流量 0.05 L min^{-1}、曝露時間 20 分の条件で実験を行った。Fig. 1 に NO_2 検出チップの吸光度変化量及び NO 濃度の関係を示す。NO_2 検出チップの吸光度変化量と NO 濃度の間で高い相関関係が得られ、誤差は最大で± 22 ppb であった。これより、0.05 L min^{-1} で 20 分流した時の NO 濃度算出式は（1）式で表される。

$$[NO] = 4225 \times \Delta Abs_{525} + 24 \quad (1)$$

ここで、$[NO]$は NO 濃度（ppb）、ΔAbs_{525}は測定前後の NO_2 検出チップの吸光度変化量である。

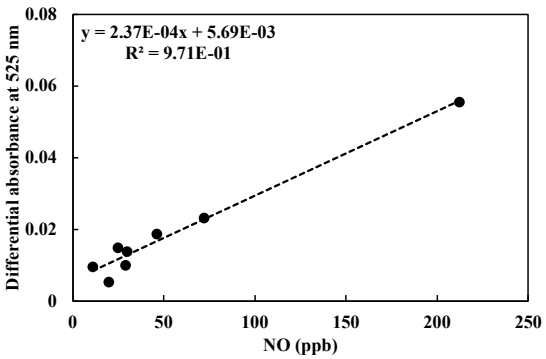


Fig.1 Relationship between differential absorbance at 525 nm of the NO_2 detection chip and NO concentration.

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP17K00601 の助成金により行われた。

(1) K. Asanuma, K. Numata, Y. Y. Maruo, *Sensors and Actuators Reports*, **2**, 100019 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P19

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Ⅱ —アクティブ法の適用—

○渡部聡大[1]，伊藤幸大[2]，鈴木明日也[2]，丸尾容子[1,2]（東北工大[1]，東北工大院工[2]）

Analytical chip for detection of acetone using a porous glass and nitrophenylhydrazine compounds II
-Application of active method-
Sota Watanabe, Kodai Ito, Asuya Suzuki, and Yasuko Y. Maruo (Tohoku Inst. Tech.)

１．目的

アセトンは健常者より糖尿病患者の呼気中に高濃度で含まれているため糖尿病のバイオマーカーとして期待されている[1]。そのため呼気アセトン分析は糖尿病を非侵襲的で簡易的に診断、モニタリングできると期待されており、研究が進められている。そこで私たちは、気体のアセトンを検出するため 4-ニトロフェニルヒドラジン(4-NPH)と多孔質ガラスを用いてアセトン分析チップを作製した。分析チップはパッシブ法を用いた場合、3 時間でアセトンを検出することが可能であったが[2]、本研究では、アセトンをより短時間で検出するためにアクティブ法の適用を検討した。

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, Corning Co.)を使用した。分析チップの作製は 4-NPH 濃度が 1.26×10^{-3} mol L^{-1}、HCl 濃度が 4.66×10^{-2} mol L^{-1} の含浸溶液に多孔質ガラスを 24 時間含浸させ、その後窒素雰囲気で 24 時間乾燥させた。50 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(1.06, 2.65, 5.30, 10.6 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、センサホルダ内にチップを固定し、小型ポンプを用いて任意の流量(1.0−5.0 L min^{-1})でアセトンガスを 1 分間曝露させて、曝露前後の吸収スペクトルを測定した。チップの吸収スペクトル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 の波長範囲で測定した。

３．結果および考察

アセトンガスへ曝露前の分析チップは 314 nm に吸収極大を有し、曝露後は 256 nm 及び 390 nm に新たな吸収が現れることがわかった。このことより、314 nm における吸収は 4-NPH によるもので、256 nm, 390 nm における吸収はアセトンと 4-NPH の反応生成物である Acetone-4-NPH (A-4-NPH) によるものだと考えられる。5.30 ppm のアセトンを流量 1.0−5.0 L min^{-1} で 1 分間曝露させた結果、吸光度差はガス流速に依存しないことがわかった。このことから流量 1.0−5.0 L min^{-1} の範囲では孔内へのアセトンガス供給速度は、孔内でのアセトン分子の拡散速度よりはるかに速いので、吸光度差は流速に依存せず、アセトン分子の拡散が律速になっていると考えられる。次にチップとアセトンとの反応を考察するために速度論解析を行った結果、反応速度定数は 0.0136 ppm^{-1} min^{-1} と求められ、以下のようなアセトンの濃度算出式が導出された。

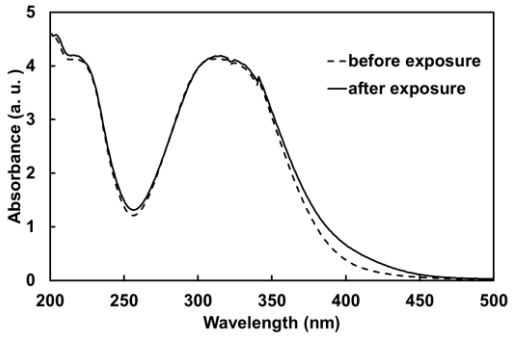


Fig. 1 Change in absorption spectra of the analytical chip. (gas velocity:1.0 L/min, exposure time:1 min, R.H. :50%, acetone concentration:10.6 ppm)

$$[\mathrm{Acetone}]_0 = \frac{-\ln\left\{1-\left(\frac{\triangle \mathrm{Abs}_{390}}{2.13}\right)\right\}}{0.0136}$$

これらの結果より、流量が 1.0 L min^{-1}、曝露時間が 1 分で、390 nm の吸光度差を用いることでアセトン濃度(1.06 ~ 10.6 ppm)は算出可能であることが示された。

(1) Chuji Wang, et al., *IEEE Sensors Journal*, **10**, 54-63 (2010).
(2) Kodai Ito, et al., *Microchemical Journal*, **159**, 105428 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション9（一般講演）

座長:岩田 達哉(富山県立大学)

2021年3月23日(火) 09:30 ～ 10:30 S13会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：化学センサ研究会

[2P01(一般講演)] ゾルゲル法における添加物が白金担持酸化タングステン薄膜の水素ガスクロミック特性に及ぼす影響

○岡崎 慎司[1]、坂本 麗[1]、川田 博之[1] （1. 横浜国立大学）

09:30 ～ 09:45

[2P02(一般講演)] 異方性 SnO_2の焼成温度がガス応答に及ぼす影響

梅 ウンテイ[1]、○末松 昂一[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学）

09:45 ～ 10:00

[2P03(一般講演)] 多孔質 In_2O_3系半導体式 NO_2センサ： Au担持が応答特性に及ぼす効果 I

○上田 太郎[1]、Boehme Inci[2]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1]、Weimar Udo[2]、Barsan Nicolae[2] （1. 長崎大学、2. チュービンゲン大学）

10:00 ～ 10:15

[2P04(一般講演)] 酸化モリブデン担持酸化スズナノ粒子を用いた VOC検知特性

増本 勝司[1]、○末松 昂一[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2P01

ゾルゲル法における添加物が白金担持酸化タングステン薄膜の水素ガスクロミック特性に及ぼす影響

○岡崎 慎司[1]，坂本 麗[1]，川田 博之[1]，（横浜国立大学[1]）

Effect of additives using in sol-gel processes on gasochromic behavior of platinum-supported tungsten oxide thin film

Shinji Okazaki[1], Urara Sakamoto[1], and Kawada Hiroyuki[1] (Yokohama National Univ.[1])

1．目的

水素は燃焼により二酸化炭素を排出しないため，環境にやさしい次世代のクリーンなエネルギーキャリアとして注目されている(1)．水素を利用したエネルギーシステムを構築するには大規模な貯蔵・輸送が必要となるが，空気中の爆発範囲が 4~74 vol.%と広範囲に及ぶ他，燃焼速度が速く，分子径の小さく漏洩・拡散しやすいという性質から，安全確保のためにリアルタイム検出が可能な水素ガス漏洩センサが必要であるとされている．酸化タングステン膜はほぼ透明な状態から青色への可逆的な色変化を示すエレクトロクロミック材料であるが，酸化タングステン膜に白金やパラジウムなどの貴金属触媒を担持させることにより常温で水素ガスによってもクロミック現象が発現することが知られている．発表者らはこれまで，白金担持酸化タングステン薄膜の水素感応膜としての性能を高めるための様々な検討を行っているが，本研究では，濡れ性や反応性の向上を目指して前駆体溶液に界面活性剤を添加する手法について詳細に検討することを目的とした．具体的には，酸化タングステン薄膜のエレクトロクロミック特性を向上するために有効とされている界面活性剤の知見(2) とも比較しながら，白金担持酸化タングステン薄膜のガスクロミック挙動に対する界面活性剤の影響について検討する．

2．実験

Na_2WO_4 溶液を H 型陽イオン交換樹脂が充填されたカラムに通し，H_2WO_4 溶液を得た．これをヘキサクロロ白金酸，エタノール，純水および所定量の界面活性剤 Surfynol 465 を混合した溶液に加え，前駆体溶液とした．前駆体溶液の界面活性化剤濃度(13, 5.4, 1.4, 0.14, 0 %)に応じて，それぞれサンプル 500, 200, 50, 5, 0 とした．エタノールで脱脂した石英ガラス基板上に混合した溶液を滴下しスピンコートした後，空気中で 2 時間乾燥し，500℃において 1 時間焼成した．得られた薄膜に様々な濃度の水素（空気雰囲気）ガスを 2 時間曝露し，紫外可視近赤外分光光度計(Jasco, V-770)を用いて波長 1300 nm における透過率の経時変化測定を行うことによってガスクロミック挙動を評価した．

3．結果および考察

界面活性剤濃度は 2 桁の範囲で変化させたが，すべてのサンプルにおいて良好な水素応答が観察された．水素の一定時間曝露による透過率の減少量と水素濃度には対数関数的相関関係がみられ，低濃度域では変化量が大きく，高濃度域で飽和傾向を示した(Figure. 1)．相関係数はサンプル 5～500 では約 0.9，サンプル 0 では 0.8 であった．なお，バックグランドのノイズを考慮して SN 比＝3 とした検出下限界はサンプル 200 において 0.09 vol.%であった．透過率減少量に関しては，サンプル 0, 5, 50, 200 では大きな差が見られなかったが，サンプル 500 は変化量が大きく低下した．このことから，界面活性剤を 5%以上添加すると酸化タングステン薄膜のガスクロミック性能が低下するものと考えられる．

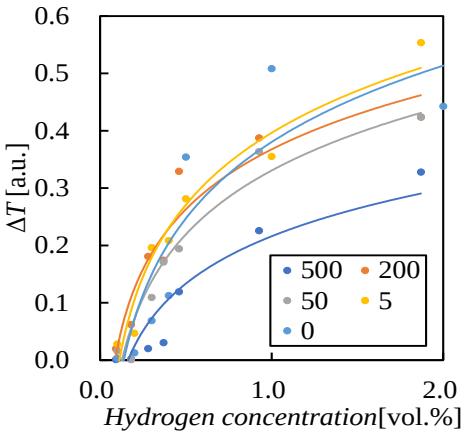


Figure.1. Hydrogen concentration vs. amount of change in transmittance

（参考文献）

(1) Yuki Yamaguchia, Shunji Imamura, Shigeru Ito, Keishi Nishio, Kenjiro Fujimoto, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **216**, 394-401 (2015).
(2) L.M. Bertus, C. Faure, A. Danine, C. Labrugere, G. Campet, A. Rougier, A. Duta, *Materials Chemistry and Physics*, **140**(1), 49-59 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2P04

異方性 SnO_2 の焼成温度がガス応答に及ぼす影響

梅 ウンテイ、○末松 昂一、渡邉 賢、島ノ江 憲剛（九州大学）

Calcination Temperature Effect on Gas Response of Anisotropic Tin Dioxide
Wenting Mei, Koichi Suematsu, Ken Watanabe, Kengo Shimanoe (Kyushu Univ.)

１．目的

SnO_2 ナノ粒子を用いた半導体ガスセンサは高感度かつ長期安定性が高く、ガス警報器用センサ等として利用されている。SnO_2 系半導体ガスセンサは、粒子表面の吸着酸素と可燃性ガスの反応に伴う電気抵抗値変化を基にガスを検知することができる。また SnO_2 の露出結晶面により、表面のガス吸着および反応特性が異なるため、センサ応答特性が露出結晶面の影響を受ける。また、焼成により粒子表面の再構成が起こり、露出結晶面のもつ効果に影響を及ぼすと考えられる。加えて、低温で合成した酸化物ナノ粒子では、粒子の焼成温度によりその結晶化度も変化する。このため、SnO_2 ナノ粒子を利用したガスセンサにおいて、その焼成温度は粒子表面の制御因子となる。そこで本研究では、結晶成長方向を制御した SnO_2 ナノ粒子を用い、粉末焼成温度が電気抵抗値及びセンサ感度に及ぼす影響について調査した。

２．実験

$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ を原料として、逆均一沈殿法を用いてスズ酸前駆体を合成した。得られた前駆体を精製水に分散後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）によって pH を調整、水熱処理することで、異方性の高い酸化スズ（Anisotropic-SnO_2: AI-SnO_2）を得た。また、水熱処理時にヘキサンジアミン（HDA）を添加することで、異方性の低い酸化スズ (Isotropic-SnO_2: I-SnO_2)を得た。得られた SnO_2 を乾燥後、酸素流通下で 400 – 600°C で焼成することで SnO_2 粉末を得た。得られた SnO_2 の結晶子径は、ファンダメンタルパラメーター(FP)法を用いて算出した。ガスセンサ膜をスクリーン印刷法により製膜後、Air 流通下で焼成することでセンサ素子を得た。得られたセンサ素子の H_2 及びエタノールに対するセンサ応答特性を評価した。

３．結果および考察

ab 及び c 面方向の結晶子径を算出した結果、AI-SnO_2 では c 面方向の結晶子径が ab 面方向の結晶子径よりも大きく、[001]に優先的に成長していることがわかった。一方、I-SnO_2 では ab 面方向と c 面方向の結晶子径に差がないことから、等方的に成長していることがわかった。また焼成温度の上昇により、I-SnO_2 では結晶子径の増大が確認された一方で、AI-SnO_2 では、ab 面方向の結晶成長のみが確認された。

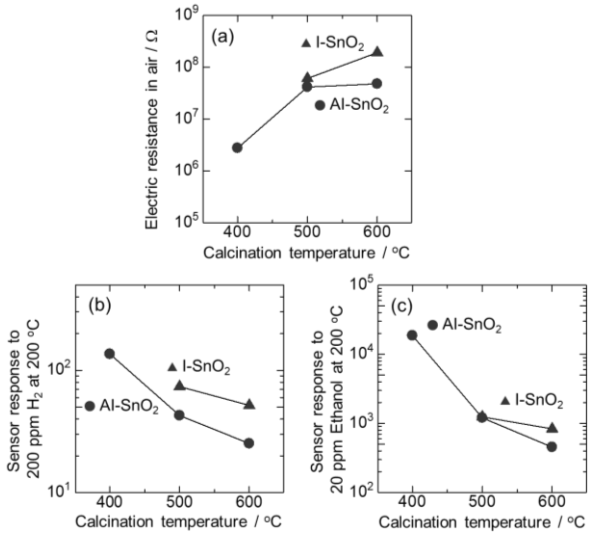


Fig. 1 Calcination temperature dependence of (a) the electric resistance in air and sensor response to (b) 200 ppm H_2 and (c) 20 ppm ethanol at 200 °C

Figure 1 に各試料の空気中の電気抵抗値、200 ppm H_2 及び 20 ppm エタノールに対するセンサ感度の粉末焼成温度依存性を示す。なお、センサの作動温度は 200ºC である。これより、I-SnO_2 は AI-SnO_2 より高い電気抵抗値を示した。これは、AI-SnO_2 の異方成長により粒子間界面が少なく、安定な(110)面を多く露出するために酸素吸着量が少ないためと考えられる。また、両 SnO_2 共に焼成温度の上昇に伴い電気抵抗値が上昇する傾向にあった。これは焼成温度の上昇により表面の結晶化や再構成が進むことに関係すると推察される。次に H_2 及びエタノールに対するセンサ感度は、I-SnO_2 が AI-SnO_2 より高いセンサ感度を示した。我々はこれまでに、c 面方向の露出面上がセンサ応答の活性サイトとなりやすいことを提案している。このため、I-SnO_2 では AI-SnO_2 に比べて 1 粒子当たりのガスの反応量が多く、センサ感度が高くなったと推察される。また、AI-SnO_2、I-SnO_2 共に、焼成温度が高くなるとセンサ感度が低下する傾向を示した。これは焼成温度の上昇により表面の再構成が進行、粒子表面が安定化することで、センサ応答を示す反応サイトが減少したためと推察される。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2P03

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

○上田太郎[1]，Inci Boehme[2]，兵頭健生[1]，清水康博[1]，Udo Weimar[2]，
Nicolae Barsan[2]（長崎大院工[1]，チュービンゲン大[2]）

Porous In_2O_3-Based Semiconductor-Type NO_2 Gas Sensors: Effects of Au-Loading on Their Sensing Properties

Taro Ueda[1], Inci Boehme[2], Takeo Hyodo[1], Yasuhiro Shimizu[2], Udo Weimar[2], and Nicolae Barsan[2]
(Nagasaki Univ.[1], Tübingen Univ.[2])

１．目的

自動車排ガスなどに含まれる窒素酸化物 (NO_2) は呼吸器疾患，酸性雨，光化学スモッグなどの原因物質であるため，小型で高感度・高選択性を有する NO_2 センサが切望されている．我々の研究室では，PMMA 微粒子をテンプレートとして用い，その大きさに応じたサイズの多孔質構造をセンサ材料に付与し，NO_2 検知特性を改善してきた[1]．最近では，多孔質 In_2O_3 (pr-In_2O_3) に極微量の Au を担持することで，200°C 以下の乾燥雰囲気中において NO_2 応答値を大きく改善できることを報告した[2]．そこで本研究では，pr-In_2O_3 および Au 担持 pr-In_2O_3 センサの湿潤雰囲気中での NO_2 の応答特性を評価し，Au の担持が NO_2 応答特性に与える影響を In_2O_3 表面への NO_2 吸着挙動の観点から評価することを目的とした．

２．実験

2.1. PMMA 微粒子の合成と多孔質 (pr-)In_2O_3 の調製

所定量のメタクリル酸メチルモノマー，開始剤の過硫酸アンモニウムおよび界面活性剤のラウリル硫酸ナトリウムを用いて超音波照射することで PMMA 微粒子懸濁液（直径：70 nm）を調製した．これを $In(NO_3)_3$ 水溶液を混合した前駆体溶液を超音波で霧化し電気炉内（炉心温度：1000°C）へ導入し，熱分解することで pr-In_2O_3 粒子を得た．また，前駆体溶液に，In_2O_3 に対して 0.5 wt%となるように塩化金酸を添加し同様に合成することで Au 担持 pr-In_2O_3 (Au/pr-In_2O_3) を得た[2]．

2.2. センサの作製とガス応答特性の測定

作製した粉末は，スクリーン印刷法によりくし型白金電極付きアルミナ基板に製膜し，500°C で 10 min 熱処理してセンサ素子を作製した．センサ素子の湿潤雰囲気中 (70% RH (25°C)) での NO_2 (0.5–5 ppm) 応答特性を，作動温度 30–400°C，ガス流量 200 cm^3/min で評価した．ガス応答の大きさ（応答値）は，被検ガス中 (R_g) と空気中 (R_a) での抵抗の比 (R_g/R_a) と定義した．70%応答時間 (t_{70}) は，ガスを空気から 0.6 ppm NO_2 に切り替え時，R_g の 70%に達するのに必要な時間と定義した．

３．結果および考察

pr-In_2O_3 および Au/pr-In_2O_3 センサの NO_2 (0.6–5 ppm) に対する応答特性を評価したところ，空気中での抵抗値は Au を担持することで低下し，いずれのセンサも抵抗値は 0.6 ppm NO_2 を導入すると増加した．pr-In_2O_3 センサの NO_2 応答値は，30°C と比較して 100°C の場合に大きく，さらに温度が高くなると低下した．一方，Au/pr-In_2O_3 センサの NO_2 応答値は 30°C で最大値を示し，温度の上昇とともに低下した．また，pr-In_2O_3 センサの t_{70} は 30°C では非常に大きかったが，温度の上昇とともに減少した．一方，Au/pr-In_2O_3 センサは，30°C でも比較的小さな t_{70} を示した．したがって，Au の担持は，100°C 以下で NO_2 応答特性の改善に大きく寄与することがわかった．本センサは，Pt くし形電極近傍の In_2O_3 表面に NO_2 が負電荷吸着して抵抗値が増加することで，NO_2 応答する．そこで，In_2O_3 への Au の担持が NO_2 吸着量に与える影響を評価し，NO_2 応答に与える効果を検討した．In_2O_3 表面への NO_2 吸着は，物理吸着ではなく化学吸着であること，NO_2 濃度（In_2O_3 表面への被覆率）の上昇に伴い mol 当たりの吸着エンタルピーは低下すること[3]，NO_2 吸着量と抵抗値変化 (ΔR: $R_g - R_a$) が相関することを考慮して，ΔR と NO_2 濃度を Freundlish 式（式 1）でフィッティングした．

$$\Delta R = a \times x^b \qquad (1)$$

ここで，x は NO_2 の濃度，a は NO_2 の吸着容量，b は吸着強度と定義する．30°C の場合は r の値が小さく値の比較は難しいが，100°C 以上の場合の r 値は大きく Au 担持の効果を検討できると考えられた．NO_2 吸着量は b 値が大きな場合に大きく，高濃度の場合にその差が拡大すると予想される．実際，Au/pr-In_2O_3 センサの 100°C における b 値と NO_2 応答値は，ともに pr-In_2O_3 センサの値よりも大きく，これらのセンサの 5 ppm NO_2 の応答値の差は 0.6 ppm の場合よりも大きいことがわかった．詳細は当日報告する．

（謝辞）本研究の一部は，日本学術振興会，頭脳循環を加速する戦略的国際研究ネットワーク推進プログラムの助成により実施した．

（参考文献）(1) T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **150**, 265 (2010), T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **187**, 492 (2013)., (2) T. Ueda et al., *Front. Mater.*, **6**, 81 (2019)., (3) B.-U. Choi et al., *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 603 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2P04

酸化モリブデン担持酸化スズナノ粒子を用いた VOC 検知特性

増本 勝司、○末松 昂一、渡邉 賢、島ノ江 憲剛（九州大学）

VOC Detection Properties Using Molybdenum Oxide loaded Tin Oxide Nanoparticles
Shoji Masumoto, Koichi Suematsu, Ken Watanabe, Kengo Shimanoe (Kyushu Univ.)

１．目的

SnO_2 は可燃性ガスに対して高い感度を示すベース材料であり、ガスセンサとして広く実用化されている。さらに、外部から導入する外因性レセプターは感度のみならず選択性の向上を目的としている。これまで我々は、レセプター機能として、①触媒作用に代表される化学的増感効果、②p 型レセプターと n 型ベース材料の接合界面における空乏層増大、③酸化物微粒子の酸素吸着による volume depletion に基づくコンタクトポテンシャル形成、を報告している。例えば、二つのレセプターにこれらの機能を分担させるダブルレセプターとして設計すれば、より優れたガス選択性や高感度化が期待できる。これまで、複数のレセプターに機能を分担して設計されたガスセンサの例は少なく、特に①の設計指針は確立されていない。本研究では、触媒作用を有するレセプターとして酸性酸化物の MoO_3 に注目した。MoO_3 は n 型半導体であるが、酸素吸着はほとんど起こらないことが報告されており、③に該当せず、①の効果を主に担うと考えられる。したがって、MoO_3 をレセプターとして SnO_2 に担持することで、特異的なガス検知特性を示す可能性があり、さらに貴金属とのダブルレセプター効果により、高選択性、高感度を両立するセンサの実現が期待される。そこで本研究では、その第一段階として MoO_3 担持がエタノール検知特性及び耐水蒸気特性に与える影響について検討した。

２．実験

SnO_2 粉末は $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ を出発原料とし、水熱処理後、600°C で焼成することにより調製した。この SnO_2 粉末を精製水中で撹拌し、適量の $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 水溶液を滴下、乾燥・焼成することで MoO_3 担持 SnO_2 を得た。さらに、$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ を焼成して得た MoO_3 粉末を SnO_2 粉末と混合することで、MoO_3 混合 SnO_2 を得た。得られた粉末をα-テルピネオールと混合し、金電極を印刷したアルミナ基板上にスクリーン印刷後、焼成することでセンサ素子とした。得られたセンサの乾燥・加湿雰囲気における電気抵抗値及び、20ppm エタノールに対するセンサ感度を評価した。

３．結果および考察

SnO_2、MoO_3 担持 SnO_2、MoO_3 混合 SnO_2 を用いて、250-400°C、乾燥雰囲気下における 20ppm エタノールに対するセンサ感度を Fig. 1 に示す。これより、担持・混合いずれにおいてもすべての温度域で、SnO_2 よりも高いエタノール感度を示すことが明らかとなった。加えて、SnO_2 単独では、作動温度の低下に伴い、センサ感度が増大する傾向が得られたが、MoO_3 が共存することで、最大センサ感度を示す温度が高温側にシフトすることわかった。これは酸性酸化物である MoO_3 上でエタノールからエチレンやケトン等を生成、これを SnO_2 上で燃焼することによりセンサ応答を示すためと考えられる。一方 SnO_2 上では、エタノールからアセトアルデヒドを生成する反応が優位となるため、最適作動温度が MoO_3 担持 SnO_2 に比べ低くなったと考えられる。次に、20ppm エタノールに対するセンサ感度を評価した。300°C における乾燥及び加湿(80%RH)雰囲気下のエタノール感度を Fig. 2 に示す。SnO_2 では加湿下とすることで著しくセンサ感度が低減した。これは水酸基吸着によるものである。一方、MoO_3 担持及び混合試料では、加湿雰囲気下においても高いセンサ感度を維持することがわかった。これは、MoO_3 がレセプターとして働くことで、加湿下においても SnO_2 表面におけるエタノールの酸化反応を促進したためと考えられる。

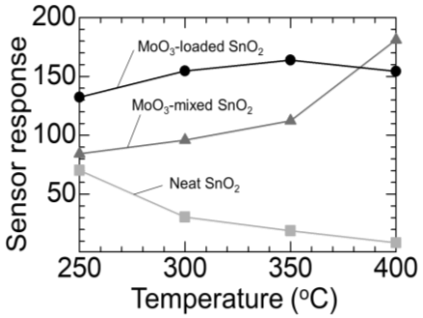


Fig. 1 Temperature dependence of the sensor response to 20 ppm ethanol in dry atmosphere.

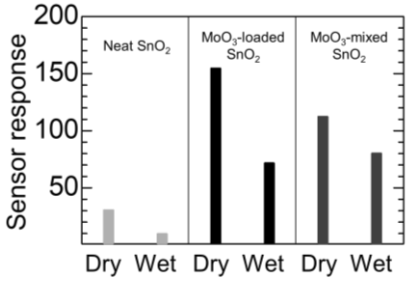


Fig. 2 Sensor response to 20 ppm C_2H_5O at 300 °C in dry and wet atmosphere.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13.化学センサの新展開

セッション10（一般講演）

座長:田村 真治(大阪大学)

2021年3月23日(火) 10:45 ～ 11:30 S13会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：化学センサ研究会

[2P05(一般講演)] 紫外線照射下での酸化物半導体ガスセンサの VOC応答特性：酸化物膜の多孔質化や Au担持が応答特性に及ぼす影響

○兵頭 健生[1]、霧岡 未央子[1]、鎌田 海[1]、上田 太郎[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学）

10:45 ～ 11:00

[2P06(一般講演)] 酸化セリウム酸素センサの交流測定における電極の影響

○伊藤 敏雄[1]、伊豆 典哉[1]、鶴田 彰宏[1]、赤松 貴文[1]、申 ウソク[1]、上堀内 健二[2]、滝澤 正夫[2]、吉田 功[2] （1. 産業技術総合研究所、2. ミナト医科学株式会社）

11:00 ～ 11:15

[2P07(一般講演)] 乾式ボールミリングによる h-BN補助電極の微粉化と水素ガス検知特性

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

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2P05

紫外線照射下での酸化物半導体ガスセンサの VOC 応答特性：酸化物膜の多孔質化や Au 担持が応答特性に及ぼす影響

○兵頭健生，靏岡 未央子，鎌田　海，上田太郎，清水康博（長崎大）

VOC-Sensing Properties of Oxide Semiconductor Sensors Operated under UV-Light Irradiation: Effects of Porosity and/or Au Loading on VOC-Sensing Properties

Takeo Hyodo, Mioko Tsuruoka, Kai Kamada, Taro Ueda, and Yasuhiro Shimizu
(Nagasaki Univ.)

１．目的

酸化物半導体ガスセンサは，通常は加熱することで様々な被検ガスを検知する．一方，最近の研究で，酸化物半導体ガスセンサにバンドギャップ以上のエネルギーを有する紫外線 (UV) を照射すると抵抗が低下し，室温作動なガスセンサとして作動することが確認された．我々も，SnO_2 系ガスセンサに室温で UV 照射した際の NO_2 に対する応答挙動について検討したところ，UV 光照射下（主波長: 365 nm）でも良好な NO_2 応答を示すこと，Pd や Pt を適量担持すると特性を改善できること，応答値や応答・回復速度，湿度依存性が UV 照射強度に依存することなどを確認した．さらに最近，可燃性ガス（H_2 およびエタノール）に対する基礎的な応答特性についても報告した．本研究では，SnO_2 ガスセンサに UV 光を照射しながらエタノールとアセトンに対する室温時の応答特性を評価した．さらに，SnO_2 膜にマクロ孔を導入して多孔質化したり，Au を多孔質 SnO_2 膜に担持したりすることで，応答特性の改善を試みた．

２．実験

SnO_2 粉末は，$SnCl_2$ 水溶液 (0.5 M) にシュウ酸水溶液 (0.5 M) を適量混合したのち，得られた沈殿物を 600°C で 1 h 焼成することで調製した．プリンティングオイルを適量加えて得られたペーストをくし形 Pt 電極付きアルミナ基板にスクリーン印刷したのち，500°C で 1 h 熱処理することで SnO_2 センサを得た．一方，マクロポーラス (mp-) SnO_2 センサは，ポリメタクリル酸メチル球状微粒子（平均粒径: 約 1.5 μm）から成るテンプレート膜を調製したのち，0.5 M $SnCl_2$ メタノール溶液を浸潤し，600°C で 1 h 焼成して PMMA を熱分解除去することで得た. また, 0.5 M $SnCl_2$ 溶液に塩化金酸を適量溶解した前駆体溶液を用いて同様に作製することで, 0.015 wt% Au 担持 mp-SnO_2 センサ（mp-*0.015*Au/SnO_2）も得た．エタノールとアセトンに対する応答特性は，UV 光（主波長：365 nm，照射強度：4–120 mW cm^{-2}）を照射しながら，乾燥空気中，30°C で測定した．

３．結果および考察

SnO_2 センサに UV 光を照射しない場合，SnO_2 センサは両ガスに対してほとんど応答しなかった．一方，UV 光を照射するとセンサ抵抗は大きく減少し，その値は UV 光強度を大きくするほど低くなる傾向を示した．また, UV 光照射下でエタノールやアセトンを導入すると乾燥空気中での素子抵抗値が減少した．その応答値は，照射強度の増加とともにわずかに増加し，照射強度が最も大きなときに回復速度も若干改善されることを確認した．SnO_2 センサを多孔質化すると（mp-SnO_2 センサ），UV 光未照射時の素子抵抗は増加した．UV 光を照射すると，SnO_2 センサよりも素子抵抗が大きく減少した．これは，mp-SnO_2 センサの表面が多孔質であるため，膜の内部まで UV 光が照射され，より多くの光電子が励起されたためと考えられる．エタノールに曝すと抵抗値は大きく減少し，応答値・応答時間ともに改善した．導入したマクロ孔によって反応場が増大したこと，センサ内部にまでガス拡散が促進されたことが原因と考えられる．一方，アセトンに対しては，UV 光強度が低い場合，アセトン導入後のセンサ抵抗はエタノールと同様に徐々に減少したが，回復速度はエタノールより遅くなった．しかし，UV 光強度が大きいと (64–120 mW cm^{-2})，アセトンに曝した際に一度センサ抵抗が減少したのち，徐々に増加する挙動を示した．また，最も大きな UV 光強度の場合，アセトンを除去してもほとんど回復しなかった．mp-SnO_2 センサに Au を担持すると，乾燥空気中での素子抵抗はさらに増加した．低強度の UV 光を照射すると，両ガスに対してほとんど応答しなかった．UV 光強度を大きくすると，エタノールに対しては mp-SnO_2 センサとほぼ同様の応答挙動を示したが, アセトンに対しては導入後からセンサ抵抗が増加した．これは，UV 光照射下において，SnO_2 表面に担持された Au ナノ粒子の表面に存在する活性な酸素吸着種がアセトンと反応して部分酸化生成物が多く生成し，それが表面に負電荷吸着したためと考えられる．

以上のように，SnO_2 膜を多孔質化することで，室温でのエタノールおよびアセトンに対する応答特性を改善できること，mp-SnO_2 センサに Au を担持することで，エタノールに対する応答特性をさらに改善しつつ，アセトンに対する応答挙動を大きく変えられることを確認できた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2P06

酸化セリウム酸素センサの交流測定における電極の影響

○伊藤敏雄[1]，伊豆典哉[1]，鶴田彰宏[1]，赤松貴文[1]，申ウソク[1]，上堀内健二[2]，滝澤正夫[2]，吉田功[2]
（産総研[1]，ミナト医科学[2]）

Effects of Electrode on Cerium Oxide Oxygen Sensors Using Alternating Current
Toshio Itoh,[1] Noriya Izu,[1] Akihiro Tsuruta,[1] Takafumi Akamatsu,[1] Woosuck Shin,[1]
Kenji Kamihoriuchi,[2] Masao Takizawa,[2] and Isao Yoshida[2] (AIST,[1] Minato Medical Science [2])

１．目的

ヒトの代謝におけるエネルギー消費量の管理は、健康管理や運動の効果を示すために重要である。消費エネルギー量は、食物中のタンパク質の割合を一定と仮定すれば酸素摂取量と二酸化炭素排泄量から求められる[2]。呼吸代謝測定器の酸素濃度系は、主に磁気ダンベル式[3]が用いられるが、振動の影響を受けるため、被験者が移動する環境で測定するには、振動の影響を受けない酸素濃度計が必要である。酸化セリウムは、高い酸素拡散係数を有するため、抵抗変化型の酸素センサとして用いられる。雰囲気中の酸素分圧変化で生じる材料表面の酸素空孔が、優れた酸素拡散能によりバルク全体へ拡散することで、バルク全体の抵抗変化が生じるため、明確な抵抗変化シグナルが得られる[4]。本研究では、パルス式の交流回路を用いて模擬呼気ガス（15%O_2, 5%CO_2, 80%N_2）に対する酸素センサ応答の評価を実施した。交流回路を用いたのは、酸素 15～21%で生じる抵抗変化量に対して、直流回路で発生する抵抗値のドリフトが必ずしも無視できないためである。本研究において、交流回路を用いた場合は、酸素センサの性能が電極の状態に影響を受けることを明らかにした。この詳細を報告する。

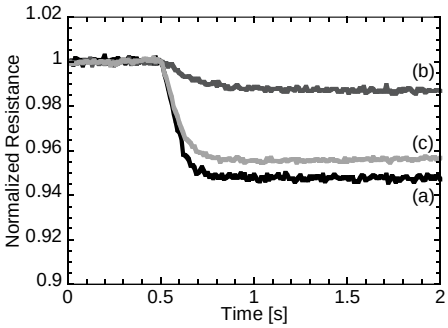


Fig. 1. Responses of various sensor elements to simulated breath gas. Pt pastes used for electrodes are (a) recycled TR-7091T, (b) new TR-7091T, and (c) TR-7070.

２．実験

アルミナ基板の裏面に白金のヒータパターンを、表面に白金の櫛形電極を作製した。ヒータパターンには、田中貴金属製の緻密性の白金ペースト TR-7091T を用いた。櫛形電極には、TR-7091T または田中貴金属製のポーラス性の白金ペースト TR-7070 を用いた。TR-7091T から作製した櫛形電極は、リサイクル品のペースト（前回のスクリーン印刷で残った TR-7091T に新品の TR-7091T を継ぎ足し）で作製したものと、新品のペーストで作製したものの 2 種類がある。この電極上に、CeO_2 微粒子から作製したペーストをスクリーン印刷した後、乾燥、焼成の工程を経て、Pt 添加 CeO_2 センサ厚膜を作製した。

得られたセンサ素子は 800℃に加熱し、印加電圧 0.5 V で電流の方向を 1 kHz で交互に切り替えるパルス交流回路を用いて、センサ厚膜の抵抗を測定した。空気を 130 mL/min の流量でセンサ試料室に流し、次に、この流量を維持しながらフローガスを模擬呼気ガスに変更した。

３．結果および考察

Fig. 1 は、各センサ素子の模擬呼気ガス導入時に発生した抵抗変化を示したものである。リサイクル品の TR-7091T で作製した櫛形電極を持つセンサ素子は、模擬呼気ガスに対しておよそ 4~5%の抵抗変化を示した。ところが、同じ TR-7091T であっても、新品の TR-7091T から作製した櫛形電極を持つセンサ素子は、およそ 1.2~1.8%しか抵抗変化しなかった。リサイクル品の TR-7091T では、前回のスクリーン印刷の影響で成分の凝集が発生し、作製した櫛形電極を触針式の膜厚計で計測すると、多くの凹凸が確認できた。そこで、ポーラスなパターンが作製できる TR-7070 を櫛形電極に用いたところ、およそ 4~5%の抵抗変化を示し、リサイクル品の TR-7091T を櫛形電極に用いたセンサ素子を再現することができた。

(1) J.B.V. Weir, *J. Physiol.*, **109**, 1 (1949).
(2) 佐々木、丈達、栗原、岩川、藤山, 静脈経腸栄養, **24**, 1021 (2009)
(3) R.P. Kovacich, N.A. Martin, M.G. Clift, C. Stocks, I. Gaskin, J. Hobby, H, *Measur. Sci. Technol.*, **17**, 1579 (2006).
(4) N. Izu, N. Oh-hori, M. Itou, W. Shin, I. Matsubara, N. Murayama, *Sens. Actuators B Chem.*, **108**, 238 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2P07

乾式ボールミリングによる h-BN 補助電極の微粉化と水素ガス検知特性

○板垣吉晃，野口歩夢，上田裕司，青野宏通（愛媛大院理工）

Pulverization of h-BN Powders by Dry Ball-Milling and Hydrogen Sensing Performance as Auxiliary Electrode

Yoshiteru ITAGAKI, Ayumu NOGUCHI, Yuji UEDA and Hiromichi AONO (Ehime Univ.)

１．目的

我々の研究グループでは，以前より起電力式センサの電極補助層として六方晶窒化ホウ素（h-BN）の適用の可能性について研究している．我々は以前，エタノール中で湿式ボールミリングした h-BN を補助層に用いた水素検知特性について研究した結果，ミリングによる表面積の増大に伴って検知感度が増大し，ミリング時間 24 h で最大となることを報告した [1]．しかし，24 h 以上のミリングでは表面積が増大するにも関わらず水素応答の低下が見られた．これについて，水素吸着点がミリング中にエタノールとの反応により塞がれた可能性が考えられた．そこで，本研究では溶媒を用いない乾式ボールミリングにより h-BN の微粉砕を行い，h-BN の構造変化と水素検知特性，さらに湿式ミリングとの水素応答性の比較を行ったので報告する．

２．実験

市販の h-BN（高純度化学 d=10 mm）を出発原料とし，24~120 時間の乾式ミリング処理行った．ボールミル処理した各試料について BET 法による比表面積測定，並びに SEM, FT-IR と XRD を使用してキャラクタリゼーションを行った．8mol%YSZ 粉末（TZ-8Y，東ソー）を一軸プレス機によりディスク上に成形後，1450℃で 10 h 焼成した．ディスクは直径 10 mm，厚さ 0.6 mm とした．続いて，ディスクの両面に Pt スパッタリングにより検知極と参照極を形成した．検知極表面に補助電極層として h-BN 粉末にエタノールを加えてスラリー状にしたものを，卓上コーターにより膜厚 20 μm で塗布した．電極を 500℃で 1 時間焼成した後，Pt 線を両 Pt 面に取り付け，さらに 400℃で 1 時間焼成したものをセンサ素子とした．これをアルミナ管先端に取り付け，セラミックスボンドでシーリングし，高温管状炉（350℃）に挿入した．参照極側には大気を，検知極側には Air と被検ガスを交互に曝露し，デジタルマルチメーターで起電力応答測定を行った．

３．結果および考察

Figure 1 はセンサ応答値と比表面積の関係性を示している．DM48 までは表面積の増大に伴って，水素応答は向上した．また DM120 では表面積が減少し，DM24 とほぼ同等であったが，水素応答は大幅に低下した．したがって，表面積は水素応答性の一要因になっていると考えられるが，他の因子も関わっていると予想される．XRD や FT-IR の結果からも，DM48 以降では BN 面の分解が進行していることが示唆されており，水素応答性には BN 面の構造を保持しながら層間剥離させる必要があることがわかった．一方, 湿式ミリングの結果を見ると，表面積はそれほど大きくないが，水素応答性は DM24 とほぼ同等である．したがって乾式ミリングは，エタノール中での湿式ミリングにおいて問題となっていた溶媒との反応による検知性能の低下を防ぐことができ，このことが水素応答性の増大に寄与していると考えられる．しかし，その一方では表面積の増大に伴って BN 面内破壊が進行するため，このことが負の要因になっていると推測される．さらに，10 ppm 水素，アンモニアに対するセンサ応答評価を行った結果，DM48 では水素に対する選択性が高いが，WM24 では逆にアンモニア高い応答性を示した．このことは，BN 面における水素とアンモニアの吸着機構が異なることを示唆している．

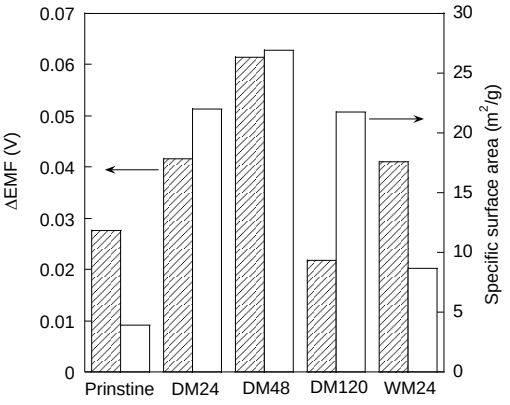


Figure 1 Sensor responses to 10ppm H_2 and specific surface areas of the h-BN powders (350ºC).

(1) Y. Itagaki, E. Sarumaru, H. Aono, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **126**, 427 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

セッション1（学生講演）

座長:北本 仁孝(東京工業大学)
2021年3月24日(水) 09:00 ～ 10:30 S14会場 (オンライン)
Zoomはこちら
主催：ナノマイクロファブリケーション研究会

[3Q01(学生講演)] コア・シェル構造 Ag-In-Ga-S量子ドットの水溶化と発光特性制御

○都澤 諒[1]、宮前 千恵[1]、亀山 達矢[1]、上松 太郎[2]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. 大阪大学）

09:00 ～ 09:15

[3Q02(学生講演)] 発光性半導体ナノ粒子（量子ドット）を用いた EL素子の作製：発光効率向上を目的とした素子構造の検討

○泉 竜之介[1]、三田 寛人[1]、上松 太郎[1]、鳥本 司[2]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学、2. 名古屋大学）

09:15 ～ 09:30

[3Q03(学生講演)] Cuドープによる $AgInTe_2$量子ドットの近赤外発光波長制御

○武藤 千聖[1]、亀山 達矢[1,2]、桑畑 進[3]、鳥本 司[1] （1. 名大院工、2. JST-PRESTO、3. 阪大院工）

09:30 ～ 09:45

[3Q04(学生講演)] 二層電解液を用いたメタルナノワイヤーの電析

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

09:45 ～ 10:00

[3Q05(学生講演)] Eu:CaS/ZnO直立ナノワイヤシンチレータの電気化学的形成

○尾原 光[1]、若月 幸子[1]、中西 梓[2]、Khoo Pei Loon[1]、篠崎 順一[2]、伊﨑 昌伸[1] （1. 豊橋技術科学大学、2. 株式会社　三ツ矢　技術センター）

10:00 ～ 10:15

[3Q06(学生講演)] 液中レーザーアブレーション法による Gd_2O_3:Er,Ybアップコンバージョンナノ粒子の作製と光学特性

○鄭 優莉[1]、北本 仁孝[1]、原 正彦[1]、和田 裕之[1] （1. 東京工業大学）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

3Q01

コア・シェル構造 Ag-In-Ga-S 量子ドットの水溶化と発光特性制御

○都澤諒[1]，宮前千恵[1]，亀山達矢[1]，上松太郎[2]，桑畑進[2]，鳥本司[1]（名大院工[1]，阪大院工[2]）

Controlling Photoluminescence Properties of Core-shell-structured Ag-In-Ga-S Quantum Dots with Hydrophilic Surface

Makoto Tozawa,[1] Chie Miyamae,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Taro Uematsu,[2] Susumu Kuwabata,[2] and Tsukasa Torimoto[1]
(Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

1．目的

量子ドットとも呼ばれる半導体ナノ粒子は、粒子サイズが 10 nm 以下になると量子サイズ効果が強く表れ、粒子サイズに依存してそのエネルギーギャップ（Eg）が変化する。また多元半導体からなる量子ドットでは、粒子組成によっても Eg が変化する。これまでに私たちは、$AgInS_2$ と $AgGaS_2$ の固溶体である $Ag(In, Ga)S_2$（AIGS）量子ドットの液相化学合成に成功し、Ga/In 比の増加に伴い、量子ドットの Eg が増大することを報告した[1]。この AIGS 量子ドットは、シャープなバンド端発光ピークとブロードな欠陥発光ピークをともに含む発光スペクトルを示したが、その表面をより Eg の大きい硫化ガリウム（GaS_x）で被覆してコア・シェル構造とすると（AIGS@GaS_x）、表面欠陥準位が除去されてシャープなバンド端発光ピークのみとなった。一方で、量子ドットをバイオイメージングに応用する場合には、粒子を水溶化する必要があるが、AIGS 量子ドットを水溶化してその発光特性を評価した報告はこれまでにない。そこで本研究では、可視光領域でバンド端発光を示す AIGS 量子ドットを、Zn-Ga-S 固溶体半導体シェルで被覆することにより水溶液中での安定性を向上させ、さらに親水性配位子で表面修飾することで水溶液中に均一に溶解する高発光性の低毒性量子ドットの作製を目指した。

2．実験

AIGS 量子ドットは、Ag(OAc)、$Ga(acac)_3$、$In(acac)_3$、および硫黄粉末をオレイルアミン（OLA）／1-ドデカンチオールの混合溶媒中に分散させ、300 ºC で加熱することによって作製した。得られた量子ドットを半導体シェルの前駆体（$Ga(acac)_3$、ステアリン酸亜鉛、およびチオ尿素）とともに OLA に添加して 150～250ºC で加熱し、AIGS 量子ドット表面に Zn-Ga-S 固溶体シェルを形成させた。これらの量子ドット表面は、OLA で被覆されており疎水性であるので、3-メルカプトプロピオン酸（MPA）を含む塩基性エタノール溶液に分散させて加熱・撹拌することによって、量子ドットの表面配位子を MPA に置換して親水化した。

3．結果および考察

AIGS@GaS_x 量子ドットは、クロロホルム中で 526 nm に鋭いバンド端発光ピークを示し、その発光量子収率（PL QY）は 35 %であった。しかし、表面配位子を MPA に置換して水溶化したものでは、発表強度が非常に弱くなり（PL QY: 4.5 %）、さらにバンド端発光が消失してブロードな欠陥発光ピークのみとなった。粒子組成は、水溶化によって大きく変化し、量子ドット中の Ga 含有率が大きく低下した。そこで、半導体シェルの耐水性を向上させるためにシェル半導体材料として Zn-Ga-S 固溶体に着目し、これを用いてコア・シェル構造 AIGS@ZnGaS 量子ドットを作製した。得られた粒子の吸収および発光特性を Fig. 1 に示す。クロロホルム中で OLA 修飾 AIGS@ZnGaS 量子ドットは、波長 562 nm のバンド端発光と、その約半分の強度の波長 649 nm のブロードな欠陥発光をともに示した（PL QY：18 %）。配位子置換を行い、MPA 修飾して水溶化すると、バンド端発光強度は減少したものの完全には消光されなかった。また、欠陥発光ピークは 708 nm へと長波長シフトした。組成分析の結果から、水溶化によってシェル中の Ga は減少したものの初期量の約 30%の Ga が含有されていることがわかった。講演では、これらの発光ピークの温度依存性を測定し、量子ドットのメカニズムについて議論する。

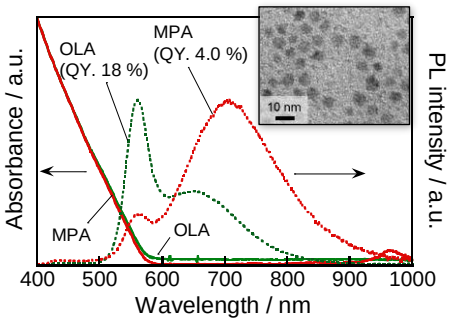


Fig. 1 Absorption and PL spectra of AIGS@ZnGaS QDs prepared with In/(In+Ga)= 0.6. The QD surface was modified with OLA or MPA. (Inset) A TEM image of OLA-modified QDs.

(1) T. Torimoto, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 42844−42855 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q02

発光性半導体ナノ粒子（量子ドット）を用いた EL 素子の作製：発光効率向上を目的とした素子構造の検討

○泉竜之介[1]，三田寛人[1]，上松太郎[1]，鳥本司[2]，桑畑進[1]（大阪大[1]，名古屋大[2]）

Fabrication of EL devices using luminescent semiconductor nanoparticles (quantum dots): Structural study aiming to enhance luminescence efficiency

Ryunosuke Izumi,[1] Hiroto Sanda,[1] Taro Uematsu,[1] Tsukasa Torimoto,[2] and Susumu Kuwabata[1]
(Osaka university,[1] Nagoya university[2])

１．目的

半導体ナノ粒子（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る。バンド構造に由来する単色性の高い発光と、幅広い吸収波長領域を有することから、次世代の蛍光材料として注目されている。量子ドットを有機 EL の発光層として利用し、電界発光を得るデバイスは量子ドット LED（QLED）と呼ばれ、一般的な有機 EL よりも色純度の高い発光を示すため、広色域ディスプレイへの利用が期待される。しかし、量子ドットの光励起発光の特性を良くするためには、コアを周囲環境から絶縁させることが必要であり、それを電界発光させるには絶縁層を超えて電荷を注入しなければならず、高い電界発光効率を実現するためには、量子ドットも含めた素子全体の構造最適化が不可欠である。具体的には、電子と正孔が素子内に注入され、それらが印加電圧によって対向電極に向けて移動する際、発光層である量子ドット層でちょうど出会うこと、さらに、同数の両電荷が量子ドットコア内に効率的に注入され、電子・正孔対である励起子を形成させることが重要である。本研究は、正孔注入層および電子輸送層として用いる物質や膜厚を様々に変化させ、それらが電圧―電流―輝度特性にどのような変化をもたらすのかを調査した。また、QLED デバイスを用いた素子構造と外部量子効率との関係調査に留まらず、単一電荷素子を用いた検討を行うことで、素子を構成する個々の層や界面に注目した考察を行った。

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 CdSe/CdS/ZnS コア／マルチシェル量子ドットを合成した。続いてパターン付き ITO ガラス基板上に、正孔注入層である PEDOT:PSS、正孔輸送層である poly(n-vinylcarbazole)、発光層である CdSe/CdS/ZnS コア／マルチシェル量子ドット、電子輸送層である酸化亜鉛ナノ粒子を順にスピンコート法により形成し、最後に陰極であるアルミニウム膜を真空蒸着法により形成し、QLED 素子を作製した。

３．結果および考察

作製した QLED の印加電圧―発光輝度特性を Fig.1 に示す。電子輸送層である ZnO 層の膜厚増加とともに最高輝度が増加し、外部量子効率の値も改善された。量子ドットの最外層である ZnS は価電子帯が深いエネルギー準位にあるため、量子ドットへの正孔注入が困難であると予想され、それが量子ドットコア部分におけるキャリア不均衡を引き起こしていると考えられる。そこで、電子輸送層である ZnO 層の膜厚を増加させたことによって、負極から注入された電子が量子ドット層に達するまでの時間を長くなるようにすれば、量子ドット内のキャリアバランスが改善されると考えた。一方、透明陽極からの正孔注入を促進するため、基本素子よりも 100 倍程度高い導電率を有する PEDOT:PSS を用いて QLED を作製した。その結果、輝度を大幅に上昇させることに成功したが、外部量子効率には大きな変化が見られなかった。以上より、CdSe/CdS/ZnS コア／マルチシェルを発光層に用いた QLED 素子は量子ドットへの正孔注入が課題であることが明らかになり、発光効率改善に向けたデバイス設計指針が得られた。

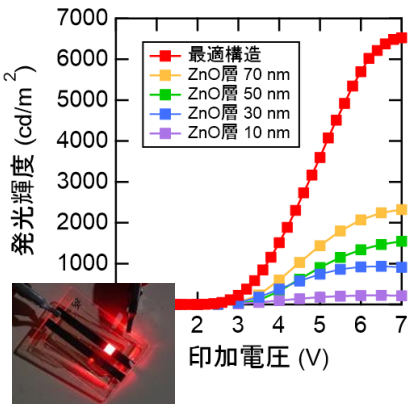


Fig.1 印加電圧―発光輝度特性

[1] Kwak, J. et al., *Nano Lett.* **2012**, 12 (5), 2362–2366.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q03

Cu ドープによる $AgInTe_2$ 量子ドットの近赤外発光波長制御

○武藤 千聖[1]、亀山 達矢[1,2]、桑畑 進[3]、鳥本 司[1]（[1]名大院工、[2]JST-PRESTO、[3]阪大院工）

Controlling the Near-infrared Emission of $AgInTe_2$ Quantum Dots via Cu Doping

Chisato Muto,[1] Tatsuya Kameyama,[1,2] Susumu Kuwabata,[3] and Tsukasa Torimoto[2]
(Nagoya Univ.,[1] JST-PRESTO[2], Osaka Univ.[3])

１．目的

近赤外光領域（NIR）にエネルギーギャップ（Eg）を持つ半導体量子ドット（QDs）は、太陽光を幅広い波長域で吸収することが可能であり、太陽電池の光吸収層としての利用が期待されている。また、これらの量子ドット中で光生成したキャリアは再結合の際に近赤外発光することから、*in vivo* イメージング用のマーカーとしての応用が検討されている。私たちは、これまでに Pb や Cd などの高毒性重金属を含まない、新規 NIR 発光量子ドットとして $AgInTe_2$ QDs を液相化学合成し、波長 1000 nm 付近で発光量子収率 47%の比較的鋭い発光ピークを示すことを報告した[1,2]。結晶構造の良く似た半導体は固溶体を形成し、その固溶体組成比を制御することで、Eg を連続的に変化させることが可能である。私たちは、$AgInTe_2$ に対して ZnTe を固溶化させることで、その Eg を 1.2 から 1.6 eV まで連続的に増大させ、発光波長の短波長シフトに成功した[2]。一方で、波長 1200 nm 付近は第二の生体の窓と呼ばれ、より高い生体透過性を有するため、既存の $AgInTe_2$ QDs の発光波長を長波長化させることが出来れば *in vivo* イメージング用マーカーとして大変有用なものになる。そこで、本研究では同じ I-III-VI 族半導体で Eg が 0.93-1.02 eV と報告されている $CuInTe_2$ に着目し、$AgInTe_2$ との固溶体（$Ag_xCu_{(1-x)}InTe_2$, ACITe）QDs の合成と組成変化による発光特性の制御を検討した。

２．実験

Ag、Cu、In の各金属酢酸塩を試験管内で 1-ドデカンチオールに加え、室温・窒素雰囲気下で撹拌した。ここに、トリオクチルホスフィンに予め溶解させた Te を添加し、180 ℃のホットスターラーで 10 分間加熱することで ACITe QDs 分散液を得た。得られた粒子は単離・精製し、オクタンに溶解させた。

３．結果および考察

金属元素の仕込み比を変化させて合成した ACITe QDs は、およそ長さ 13 nm、幅 4 nm のロッド形状であった（Fig. 1 挿入図）。組成比 x を 1.0 として作製した粒子の XRD パターンは、六方晶 $AgInTe_2$ に帰属された。Cu の仕込み量が増加、すなわち x が減少すると、XRD パターンは、正方晶 $CuInTe_2$ に近づいて高角度側へシフトした。これらのことは、得られた粒子は $AgInTe_2$ と $CuInTe_2$ の固溶体であり、その組成が前駆体の仕込み比によって制御できることを示している。

得られた粒子の吸収スペクトル（Fig. 1a）の立ち上がり波長は、組成 x の減少によって 1070 nm（x = 1.0, $AgInTe_2$）から 1200 nm（x = 0.25）へと長波長シフトした。一方、発光ピークは x の減少にともなって強度が大きく減少しながら、1005 nm から 1100 nm へと長波長側へとシフトし、x = 0.25 以下では発光を観測できなかった（Fig. 1b）。吸収スペクトルにはエキシトンピークに帰属できる吸収の方が見られ、その波長と観測された発光ピーク波長との差（ストークスシフト）はいずれの粒子組成でも非常に小さかった。このことは、ACITe QDs の示す発光がバンド端発光であることを示している。

このように得られた ACITe QDs（x = 0.5）を ITO 電極に担持し、$Eu(NO_3)_3$ を含む溶液中で断続的に光照射しながら電位を掃引したところ、負電位側で光照射時にカソード光電流を生じ、p 型半導体類似の特性を示すことがわかった。

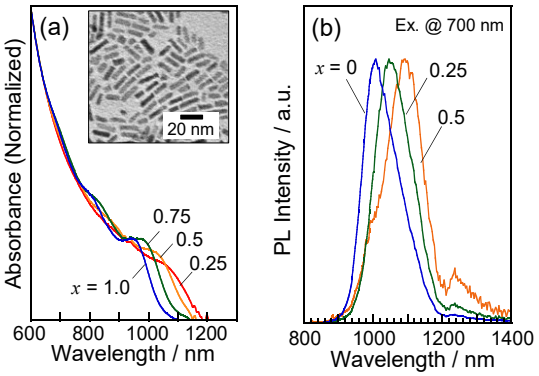


Fig. 1 (a) Absorption spectra and (b) photoluminescence spectra of ACITe quantum dots prepared with different x value. (inset) TEM image of ACITe quantum dots (x = 0.5).

(1) T. Kameyama, *et al.*, *Nanoscale*, **8,** 5435-5440 (2016).
(2) T. Kameyama, *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 2034-2042 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q04

二層電解液を用いたメタルナノワイヤーの電析

○西岡佑城[1]，薦田康夫[2]，柳下 崇[1]（東京都立大学[1]，三井金属[2]）

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

メタルナノワイヤーは，様々な機能性デバイスを作製する際の基盤材料として有用な素材である．メタルナノワイヤーを用いて各種デバイスの作製を行うためには，大量のナノワイヤーを効率的に作製可能な手法の確立が重要となる．我々は，これまでに，水相と油相からなる二層電解液を用いた電析プロセスによって，金属ナノワイヤーの高効率形成が可能であることを報告してきた[1，2]．これまでの検討において，あらかじめ溶媒抽出によって水相中から Sn を抽出した油相中に作用極を設置して電析を行うと，電極表面にワイヤー形状の電析物が形成されることが明らかとなっている．しかしながら，析出メカニズムや電析条件がワイヤー形成に与える影響については不明な点が多い．本報告では，各種電析条件がナノワイヤー形成に与える影響を調べることを目的に，電解液の浴温と電析物の形状の関係について検討を行った結果を示す．

２．実験

図１に二層電析法による Sn ナノワイヤー形成の模式図を示す．本検討では，Sn 塩を含む水溶液と 4-メチル-2-ペンタノンを油相として二層電解液を作製した．電析を行う前に，マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌混合を行った後，溶液を静置することによって二層に分離させた．電析には対極として Pt 線用いたが，下層にある水相中に設置するため，油相に浸漬する部分にマスキングを行った．作用極には Cu 板を用いて，油相中に設置した．恒温水槽を利用して電解液の浴温を，0～50℃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，十分に洗浄を行ったのち，SEM，TEM，XRD，EDS を用いて，評価した．

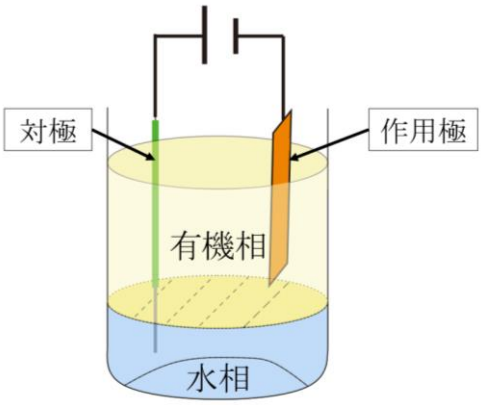


図１ 実験概要図

３．結果および考察

図２に各温度条件下において電極表面に形成された Sn 構造体の SEM 観察結果を示す．実験はそれぞれ，浴温を 0，30，40℃として行った．図２に示した SEM 像より，30℃で電析を行った試料では，ワイヤー形状の析出物が電極全面で観察されたのに対して，0℃あるいは 40℃で電析を行った試料では，ワイヤー状の析出物は観察されなかった．得られたワイヤー状の析出物について EDS，XRD で構造評価を行った結果 Sn を主成分とするものであることが確認された．以上の結果より，Sn ナノワイヤーの形成には適切な温度範囲が存在することが明らかとなった．本検討で得られた Sn ナノワイヤーは，透明導電膜や Li イオン二次電池の負極材料などへの応用が期待できる．

[1] 薦田他，特許 第 5249642 号(2013)．
[2] 西岡，柳下，薦田，益田，電気化学会第 87 回大会要旨集，p. 866 (2020)．

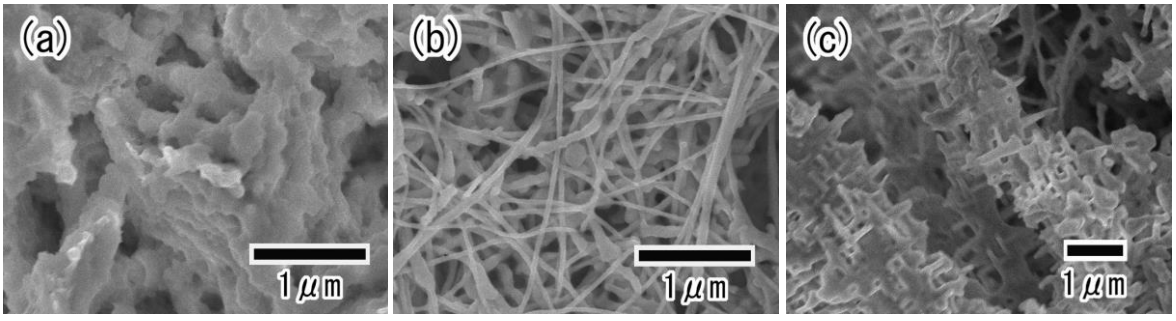


図２ 異なる浴温条件下で電析された Sn 構造体．(a) 0 ℃，(b) 3 0 ℃，(c) 4 0 ℃．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q05

Eu:CaS/ZnO 直立ナノワイヤシンチレータの電気化学的形成

○尾原光 [1]，若月幸子 [1]，中西梓 [2]，Khoo Pei Loon[1]，小林正和 [1]，　篠崎順一 [2]，伊﨑昌伸 [1]
(豊橋技科大 [1]，株式会社三ツ矢 [2])

Electrochemical construction of Eu:CaS/ZnO vertical nanowires scintillators
Hikaru Ohara,[1] Sachiko Wakazuki,[1] Azusa Nakanishi,[2] Khoo Pei Loon, [1] Masakazu Kobayashi, [1] Junichi Shinozaki, [2] and Masanobu Izaki[1] (Toyohashi Univ. of Tech.,[1] Mitsuya CO., LTD.[2])

1．目的

X 線などの高エネルギー線を可視光に変換するシンチレータは，X 線 CT や PET などの産業用・医療用透過装置や断層撮影装置に用いられている．CsI や LuAG などの単結晶材料がシンチレータとして用いられているが，産業分野・応用分野の拡大のためにはフレキシブル基板上に形成できるシンチレータが必要となる．そこで，本研究では，ZnO 直立ナノワイヤ(ZnO-vnws)[1] と発光層(Eu:CaS)から構成される複合シンチレータを電気化学反応により形成，その光学的性質ならびに X 線 CT 装置を用いたシンチレータ性能を検討した．

2．実験

ZnO-vnws は，ソーダライムガラス上に Ga:ZnO 層を形成した基板上に，硝酸亜鉛六水和物と塩化亜鉛水和物からなる水溶液から，定電位電解法により，Ag/AgCl を基準として-0.8 V，液温 335 K，製膜時間 20 h の条件で形成した．硝酸亜鉛水和物と塩化亜鉛水和物の総 Zn 濃度を 8，40 mmol/L として，塩化亜鉛水和物と総 Zn 濃度の比を 0.1，1，10 mol%とした．発光層 Eu:CaS 層は，Eu:CaS 粒子を含むエタノール溶液から，泳動電着法により，印加電圧 20，60 V，堆積時間 60, 30 s の条件で形成した. なお, ZnO-vnws を総 Zn 濃度 8 mmol/L，塩化亜鉛濃度比 1 mol%，Eu:CaS 層を印加電圧 20 V，堆積時間 60 s としたものを 8mmol/L-1% 20 V-60 s などと表記する．Eu:CaS の固定および反射層形成のため，Ag を蒸着速度 0.1 nm/s，膜厚 100 nm の条件で，真空蒸着により形成した．

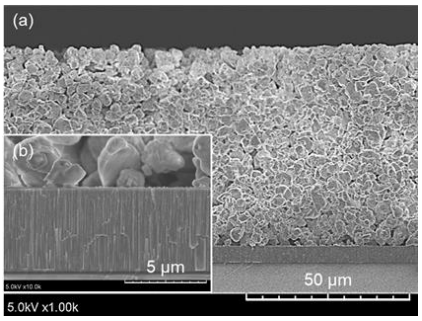


Fig. 1. Cross-sectional image for Eu:CaS /ZnO-vnws scintillator, (a) and the magnified image for the ZnO-vnws layer, (b).

3．結果および考察

X 線回折の結果より，(0002)配向の ZnO，CaS，Ag の回折ピークが確認された．Fig. 1 に示す FE-SEM 断面観察の結果より，基板に直立した ZnO-vnws 層と，表面が Ag に覆われた高密度の Eu:CaS 層が確認され，電気化学反応により Eu:CaS/ZnO-vnws シンチレータが形成できた．ZnO-vnws 層の平均厚さは，8 mmol/L-0.1，1，10%，40 mmol/L-0.1，1%においてそれぞれ，約 5.05，6.72，5.39，6.89，6.08 μm であった．Eu:CaS 層の平均厚さは，泳動電着条件に依存し，20 V-60 s，60 V-30 s で約 54.0，70.8 μm であった．ZnO-vnws と Eu:CaS のバンドギャップエネルギーは，約 3.24 および 1.95 eV であった．PL 測定では，Eu:CaS による約 656 nm の強い可視発光と，ZnO-vnws による約 398 nm の紫外発光を示した．Eu:CaS/ZnO-vnws 複合シンチレータは，X 線に対してシンチレータとして機能し，発光強度・X 線イメージ測定において，ZnO-vnws 層を含まない Eu:CaS シンチレータよりも強い発光強度を示した．これは Fig. 2 に示すように，Eu:CaS が発した放射状の光が ZnO-vnws に沿って伝達され，直進的な光に変換されたためと考えられる．このことから，ZnO-vnws が光ガイド体として機能し，シンチレータの発光強度と分解能の向上に期待できる．

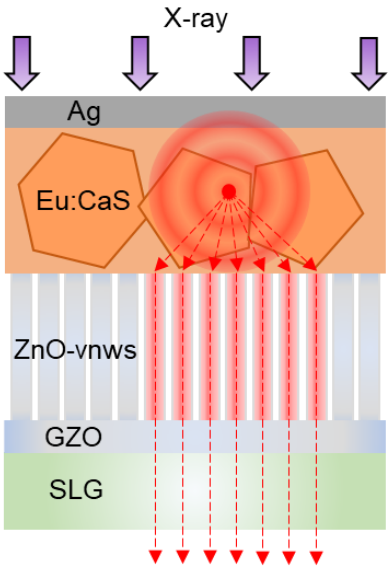


Fig. 2. Schematics of Eu:CaS/ ZnO-vnws compound scintillator showing the improvement of luminescence intensity emitted from the Eu:CaS phosphor layer due to the light-guiding effect of the ZnO-vnws layer.

(1) S. Wakazuki, H. Ohara, et al.; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **72**, 50 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q06

液中レーザーアブレーション法による Gd_2O_3:Er,Yb アップコンバージョンナノ粒子の作製と光学特性

○鄭優莉，北本仁孝，原正彦，和田裕之（東工大）

Preparation of Gd_2O_3:Er,Yb upconversion nanoparticles by laser ablation in liquid and their optical properties

Yuri Tei, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, and Hiroyuki Wada (Tokyo Inst. Tech.)

１．背景

がん治療のひとつに光線力学的治療 (photodynamic therapy: PDT) がある。従来の PDT では、光感受性物質を活性化させる可視光が体に吸収される波長領域であるため、浅い部分にあるがん (皮膚、肺) しか治療できなかった。

アップコンバージョンとは、照射した光より短い波長の光が取り出せる現象である。

PDT に、アップコンバージョンナノ粒子を同時に用いて、体に吸収されない近赤外光から可視光を取り出すことができれば、深部がんや体積の大きながんを治療できることが期待されている [1]。がん部位に選択的にアップコンバージョンナノ粒子を蓄積させるため、粒子サイズは 10- 200 nm である必要がある (EPR 効果)[2] 。

本研究の目的は、液中レーザーアブレーション法により、10- 200 nm のアップコンバージョンナノ粒子を作製し、その光学特性を評価することである。

２．実験

ゾルゲル法により、材料 Gd_2O_3:Er,Yb を合成し、1200℃、2 時間で焼結しペレットを得た。純水中に設置したペレットにレーザー強度 (フルエンス) を変化させ、Nd: YAG レーザー (532 nm) をそれぞれ 30 分間照射し、ナノ粒子を得た (実験 i) 。ポリエチレングリコール (PEG) 溶液 (0, 0.1, 1 mM) 中で、フルエンスを固定し、レーザーを 30 分間照射し、ナノ粒子を得た (実験 ii) 。特性評価を、X 線回折法 (XRD) 、走査型電子顕微鏡 (SEM) 、動的光散乱法 (DLS) 、蛍光分光分析法 (PL) 、紫外可視分光法 (UV-vis) により行った。

３．結果および考察

(実験 i) SEM により一次粒径を観察すると、低フルエンスで、約 200 nm の粗大ナノ粒子、中間のフルエンスで、粗大ナノ粒子と 100 nm 以下の微細ナノ粒子が生成し、高フルエンスで、微細ナノ粒子の量が増加した。

PL による蛍光強度測定結果より、PL 強度の最大値は、中間のフルエンスにかけて増加し、高フルエンスで減少した。微細化に伴う比表面積の増大による表面状態の不安定化 (表面欠陥およびダングリングボンドの存在割合の増加) が進み、無輻射失活が起こりやすくなったためと考えられる。

光子数 n は、中間のフルエンスで、n= 2.4、高フルエンスで n= 3.2 となった。高フルエンスになると、無輻射失活が起こりやすい微細ナノ粒子が増加したため、エネルギーロスの大きい発光過程である n= 3 に増加したと考えられる。

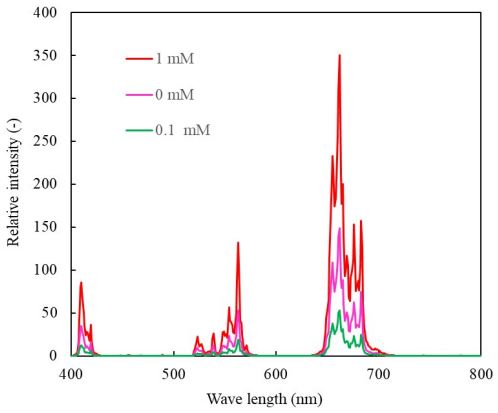


Fig.1. PL intensity of PEG coated nanoparticles.

これらの結果から、微細ナノ粒子になることにより、表面電位減少による凝集や、表面状態の不安定化によるエネルギーロスが発生したことが考えられ、界面活性剤による表面保護が必要であるとわかった。

(実験 ii) PEG によるナノ粒子の表面保護を行ったところ、PEG 濃度増加に伴い、独立して存在している微細ナノ粒子の量が増加し、PL 強度が増加 (Fig.1.) し、透過率から浮遊しているナノ粒子の量の増加が確認できた。これらより、PEG による表面状態の安定化が行えたと考えられる。

[参考文献]

(1) K. Soga et al., *Drug Delivery System*, **33**, 223 (2018).
(2) S. M. A. Sadat et al., *Journal of Biomaterials and Nano biotechnology*, **7**, 91 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

セッション2（学生講演）

座長:國本 雅宏(早稲田大学)

2021年3月24日(水) 10:45 ～ 12:15 S14会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノマイクロファブリケーション研究会

[3Q07(学生講演)] 『陽極酸化ポーラスアルミナを用いた膜乳化法による単分散ナノ粒子形成とサイズ制御』

○淺見 玲那[1]、柳下 崇[1] （1. 東京都立大学）

10:45 ～ 11:00

[3Q08(学生講演)] Preparation of CeO_2 nanoparticles by laser ablation in liquid and the anti-ultraviolet properties

○Shi Mengqi[1]、北本 仁孝[1]、原 正彦[1]、和田 裕之[1] （1. 東京工業大学）

11:00 ～ 11:15

[3Q09(学生講演)] Pt触媒 Siエッチングにおける時空間パターン形成がもたらすヘリカルポアの自己組織化

○安田 拓海[1]、前田 有輝[1]、松﨑 健太[1]、岡崎 豊[2]、小田 玲子[3]、北田 敦[1]、邑瀬 邦明[1]、深見 一弘[1] （1. 京都大学大学院　工学研究科 材料工学専攻、2. 京都大学大学院　エネルギー科学研究科、3. ボルドー大学）

11:15 ～ 11:30

[3Q10(学生講演)] ガルバニ置換反応により作製した Ag-Ptナノリングの電極触媒活性と光照射効果

○太田 直希[1]、笹本 康介[1]、亀山 達矢[1,2]、鳥本 司[1] （1. 名大院工、2. JST-さきがけ）

11:30 ～ 11:45

[3Q11(学生講演)] 電気化学的に形成した鉄酸化物膜の構造と磁気的性質

○勝間 大知[1]、Khoo PeiLoon[1]、品川 勉[2]、伊崎 昌伸[1] （1. 豊橋技術科学大学、2. 大阪産業技術研究所）

11:45 ～ 12:00

[3Q12(学生講演)] 電気化学的に形成した CuO層の光カソード特性

○中北 幸太[1]、Khoo PeiLoon[1]、伊崎 昌伸[1] （1. 豊橋技術科学大学）

12:00 ～ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

3Q07

陽極酸化ポーラスアルミナを用いた膜乳化法による単分散ナノ粒子形成とサイズ制御

○淺見玲那，柳下　崇（都立大院都市環境）

Preparation and Size Control of Monodisperse Nanoparticles by Membrane Emulsification Using Anodic Porous Alumina

Reina Asami, Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

サイズの制御された単分散微粒子は，ドラッグデリバリーシステム(DDS)における薬剤キャリアとしての応用が期待できる．このような単分散微粒子の作製方法は，これまでにも様々な手法が検討されてきたが，ナノスケールにおけるサイズ制御性，サイズ均一性について課題が残されていた．私たちのグループでは，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用いた膜乳化法によって単分散ナノ粒子の作製を行うことについて検討を進めてきた．膜乳化法とは，乳化膜を介して分散相を連続相中に押し出すことによって，サイズの均一な液滴が連続的に形成可能な手法であるが，後処理により固化可能な分散相を用いることで単分散固化粒子の形成も可能である．これまでに，無機系材料や高分子材料など，いくつかの素材において単分散微粒子の形成が可能なことを報告してきたが，薬剤キャリアとして利用可能な素材への適用については未検討であった．本検討では，ナノスケールでサイズが制御された DDS 用薬剤キャリアの作製を目指し，陽極酸化ポーラスアルミナを用いた膜乳化法によって生体親和性の高い素材で単分散微粒子の作製を試みた．今回は，水溶性タンパク質である牛血清アルブミン(BSA)と生体親和性が高い生分解性ポリマーであるポリ乳酸グリコール酸共重合体(PLGA)からなる微粒子形成とサイズ制御について検討を行った．

２．実験

Al 板に適切な条件で陽極酸化を行うことで，均一なサイズの細孔が形成された高規則性ポーラスアルミナを得た．陽極酸化の後，ウェットエッチングを施すことで，細孔径のサイズ制御を行った．得られたポーラスアルミナを乳化膜として用いて，分散相に BSA を含む水溶液あるいは PLGA を含む有機溶媒を用いて，W/O 型，O/W 型のエマルションを形成した（Fig. 1）．固化粒子の作製は，熱処理による液滴凝固あるいは溶媒乾燥法により行った．得られた試料は，光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて際及び形状を評価した．

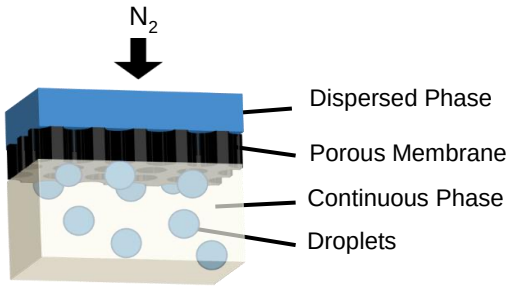


Fig.1　Schematic diagram of Membrane Emulsification

３．結果および考察

Fig. 2(a)には，本検討で得られた BSA 微粒子の SEM 像を示す．サイズの均一な球形粒子が形成されている様子が観察された[1]．Fig. 2(b)には，乳化膜細孔径と得られた BSA 微粒子径についてまとめた結果を示す．図より，両者には直線関係がある様子が観察された．Fig. 3 に示した SEM 像は，PLGA 微粒子の観察結果であるが，サイズの均一な球形粒子が形成されている様子が観察できた．以上の結果より，本プロセスを用いれば，ナノスケールでサイズが制御された生体親和性微粒子が，W/O 型，O/W 型のどちらのエマルションを用いた場合でも作製可能なことが示された．

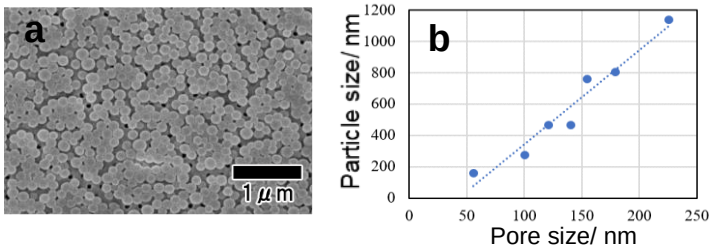


Fig.2　(a) SEM image of BSA particles. (b) Relationship between pore size and particle size.

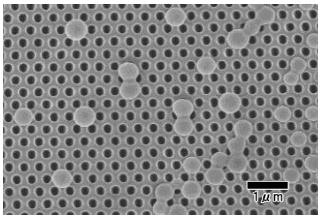


Fig.3　SEM image of PLGA particles

[1] T. Yanagishita, R. Asami, and H. Masuda, Mater. Res. Express, 8, 025003 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q08

Preparation of CeO_2 nanoparticles by laser ablation in liquid and the anti-ultraviolet properties

○Mengqi Shi, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada (Tokyo Tech)

1. Introduction

The UV absorption performance of CeO_2 has attracted much attention recently, it has a potential to be used as an anti-UV material to protect humans from ultraviolet rays. According to the wavelength of ultraviolet light, it is divided into 3 levels: UVA (320nm-400nm), UVB (280nm-320nm) and UVC (100nm-280nm)[1]. UVA can easily penetrate the dermis of human skin, causing damage to lipids and collagen over time, without being noticed, causing the skin cancer. However, the harm caused by UVA is formed imperceptibly, most products ignored the block of UVA, lead the materials used to block UVA are yet to be studied. CeO_2 nanoparticles has an energy band gap of 3.19eV[2], and its absorption peak is investigated in this research to be around the range of UVA.
In this study, CeO_2 nanoparticles were prepared by laser ablation in liquid and their properties were investigated.

2. Experimental

Using the micro sized CeO_2 powder to keep stirring with pure water in the transparent bottle (200ml) as the suspension liquid. After that, CeO_2 nanoparticles are prepared by laser ablation. We use the Nd: YAG laser as the light source, the second harmonic generation is operated at 10 Hz with wavelength of 532 nm. The maximum of output power is around is 360 mJ/pulse. The measured pulse width is 13 ns. In this research, we adjust the laser fluence by HWP (half wave plate), then use the ND filter (25%, 50%) to decrease the fluence. After preparation of nanoparticles, several analysis are made to do the characterization: dynamic light scattering (DLS), scanning electron microscope (SEM), UV spectrophotometer (UV-vis).

3. Result and discussion

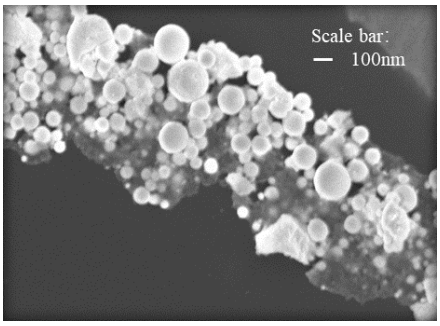


Fig1. SEM morphology of CeO_2 suspension liquid (Irradiation time: 1h, fluence: 300 mJ/cm^2, concentration: 400 ug/mL).

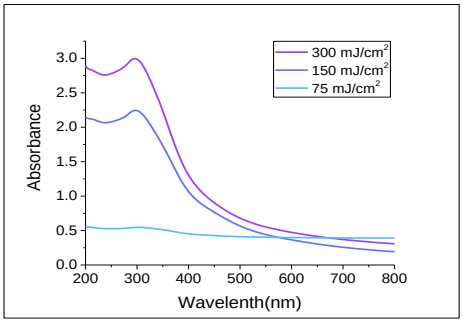


Fig2. UV-vis spectrum of CeO_2 suspension liquid (Irradiation time: 1h, concentration: 400 ug/mL).

CeO_2 nanoparticles are well synthesized by laser-ablation in liquid by improving the 3 influencing factors of irradiation time, concentration and irradiation fluence. Especially with the fluence increasing, CeO_2 nanoparticles are significantly smaller, more numerous, more dispersed and more spherical-shaped showed in the SEM image, the absorbance is also significantly enhanced with the maximum value reaches over 3 Abs which is indicate from the UV-vis pattern. At the condition of 400μg/mL for concentration, 300mJ/cm^2 for fluence and 1h for irradiation time, CeO_2 nanoparticles with UV-absorption capacity of absorbance of 3.2 and particle size under 50 nm are well synthesized that can be put into application as a capable anti-UV material for all wavelengths of ultraviolet rays.

[Reference]
[1] S. Yabe, et al. J. Solid State Chem. 171 (2003) 7.
[2] L. Truffault, et al. Mater. Res. Bull. 45 (2010) 527.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q09

Pt 触媒 Si エッチングにおける時空間パターン形成がもたらすヘリカルポアの自己組織化

○安田拓海[1]，前田有輝[1]，松崎健太[1]，岡崎 豊[2]，Reiko Oda[3]，北田 敦[1]，邑瀬邦明[1]，深見一弘[1]
（京大院工[1]，京大院エネ科[2]，Univ. Bordeaux[3]）

Self-organization of helical pores triggered by spatiotemporal pattern formation in platinum-assisted chemical etching of silicon

Takumi Yasuda,[1] Yuki Maeda,[1] Kenta Matsuzaki,[1] Yutaka Okazaki,[2] Reiko Oda,[3] Atsushi Kitada,[1] Kuniaki Murase,[1] and Kazuhiro Fukami[1] (Kyoto Univ. Mater. Sci. Eng.,[1] Kyoto Univ. Energy Sci.[2] Univ. Bordeaux[3])

１．目的

螺旋状ナノ構造体（ナノヘリックス）は MEMS 用バネ，円偏光素子など様々な応用が期待される材料であり，幅広い分野で研究が行われている．現在主流のナノヘリックス作製手法は分子の自己集合を活用した手法である．非常に簡便であるものの，作製されるナノヘリックスの形状が用いる前駆体により平衡論的に決定し，形状変更には前駆体の再設計が必要であるという欠点を持つ．形状自由度の高い新たなナノヘリックス作製手法として，Pt 触媒 Si エッチング(PacEtch)による螺旋状ナノポア（ヘリカルポア）形成に着目した[1]．この現象では，Pt ナノ粒子を担持した Si 基板を HF と H_2O_2 を高濃度に含む水溶液に浸漬すると，ヘリカルポアが自発的に形成する（図 1(a)）．形成したヘリカルポアを鋳型として用いることで，ナノヘリックスが簡便に作製可能である．また，PacEtch は Pt 粒子近傍での局部腐食により動的に進行するため，ヘリカルポアの形状は条件により自由に変更可能と考えられる．以上の点より PacEtch によるナノヘリックス作製手法により，既存の手法が持つ問題点を解決できると考えた．しかし，これまでのところヘリカルポア形成のメカニズムは不明であった．本研究では，PacEtch が局部腐食であるということに着目し，系に対して電気化学的調査を実施することで，ヘリカルポア自己組織化メカニズムを考察した．

２．実験

PacEtch における酸化・還元反応を個別に評価するため，Si 基板(p 型, (100)配向，比抵抗 10-20 Ωcm)を作用極に用いたアノード分極挙動，Pt 板を作用極に用いたカソード分極挙動の測定を行った．電解液はヘリカルポアが形成する組成(48 wt.% HF : 30 wt.% H_2O_2 = 10 : 1 (in vol.))の水溶液を使用した．対極に Pt を，参照極に Ag/AgCl in sat. KCl aq.電極を用いて，0.1 V s^{-1} で電位を掃引した．

３．結果および考察

図 1-(b)に電気化学測定の結果を示す．アノード分極曲線は Si の酸化溶解反応による電流を表す．Butler Volmer 式に従うような電流増加を示し，特異な挙動はみられなかった．一方，カソード分極曲線は Pt 電極上での H_2O_2 還元反応による電流を表す．電位を卑に掃引すると，0 V 付近で電流が自発的に振動した．これは，Pt 上での吸着水素(upd-H)形成が H_2O_2 還元と競合することにより発生する振動現象である．この振動領域で定電位電解を行うと周期的な電流振動が観測された．さらに，浸漬電位測定より，ヘリカルポアが形成する電位はこの振動領域付近に存在したことから，振動現象がヘリカルポア形成に寄与していると考えられる．

局部腐食である PacEtch において，単一の Pt 粒子上での H_2O_2 の還元電流は Si の酸化電流と常に釣り合う必要があり，時間変化することは許されない．この条件を満たしつつ，H_2O_2 の還元電流が局所的に振動するために，Pt 上の点対称なサイトが逆位相で振動すると考えられる．このような H_2O_2 還元に関する反応分布，すなわち時空間パターンが空間不均一な腐食反応を誘起し，ヘリカルポア形成をもたらすと考えられる[2]．

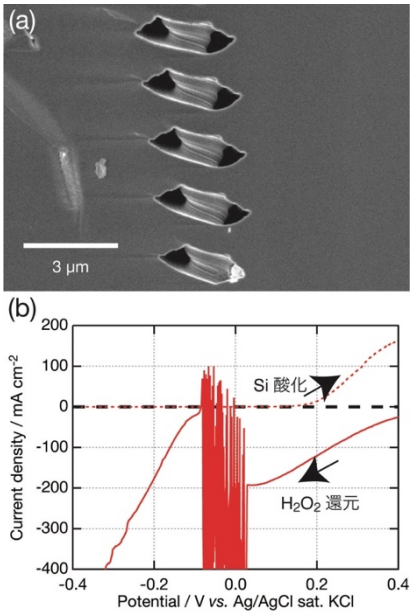


図 1(a)PacEtch により形成したヘリカルポアの断面 SEM 像．(b)電気化学測定で得られたアノード分極曲線（点線）とカソード分極曲線（実線）．

(1) K. Tsujino *et al.*, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **8**, C193 (2005).
(2) T. Yasuda *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 48604-48611 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q10

ガルバニ置換反応により作製した Ag-Pt ナノリングの電極触媒活性と光照射効果

○太田 直希[1]，笹本 康介[1]，亀山 達矢[1,2]，鳥本 司[1]（[1]名大院工，[2]JST-PRESTO）

Photo-irradiation Effect on Electrocatalytic Activity of Ag-Pt Nanorings Prepared by Galvanic Replacement Reaction
Naoki Ota[1], Kosuke Sasamoto[1], Tatsuya Kameyama[1,2], and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.[1], JST-PRESTO[2])

1．目的

サイズに敏感な局在表面プラズモン共鳴（LSPR）を示し、可視から近赤外の広い波長域で LSPR ピーク波長を制御できることから、中空貴金属ナノ構造体が注目されている。Zhou らは、中空構造の一種であるリング形状 Ag-Au ナノ粒子が、プレート型 Ag ナノコロイド粒子に対して Au をガルバニ置換反応させることで、均一かつ大量に合成できることを報告した[1]。一方、我々はこのリング型 Ag-Au 粒子を酸素還元反応（ORR）の電極触媒として用いた場合に、その LSPR を励起すると反応が促進されることを見出した[2]。本研究では Au に替えて、高い触媒活性が期待できるものの、可視－近赤外領域に LSPR を示さない Pt を用い、LSPR 活性な Ag と合金化したリング形状 Ag-Pt ナノ粒子（Ag-Pt ナノリング）を作製した。このナノリングでは、Ag-Pt の合金組成を制御することにより、Ag 由来の LSPR の発現が期待できる。さらに、Ag-Pt ナノリングを用いて酸素還元反応（ORR）に対する電極触媒活性を測定し、活性に及ぼす LSPR 励起の影響を評価した。

2．実験

Ag-Pt ナノリングのテンプレートとなる Ag ナノプレートは、保護剤としてポリスチレンスルホン酸ナトリウム（PSS）を含む水溶液中で、種結晶成長法により作製した。得られた Ag ナノプレートをテンプレートとし、塩化白金酸、アスコルビン酸、クエン酸三ナトリウムを加えて撹拌することで、ガルバニ置換反応により Ag-Pt ナノリングを得た。この時、Ag-Pt ナノリングの組成を、加える塩化白金酸の量を変化させることで制御した。ORR 活性評価は、酸素飽和 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液中で、LED 単色光（610 nm）を照射しながら電位を掃引することで行った。

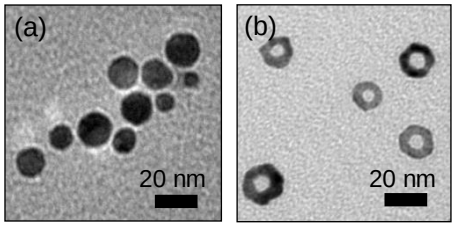


Fig. 1 TEM images of (a) Ag nanoplates and (b) Ag-Pt nanorings (Pt content of 10.3 atm%).

3．結果および考察

Ag ナノプレート合成時に添加した PSS は、Ag の{111}面に選択的に吸着し、面方向への結晶成長を抑制するため、{111}面を露出したプレート形状となる（Fig. 1a）。そこに Pt 前駆錯体を添加すると、ガルバニ置換反応により、PSS で保護されていないプレートの周縁部で Pt の析出が選択的に生じ、リング形状粒子が生成した（Fig. 1b）。添加する塩化白金酸量を変化させることにより、得られる Ag-Pt ナノリングに含まれる Pt の組成を 5.0~36 atm%の範囲で変化させることができた。そのサイズは Pt 組成に関わらず直径が 15~20 nm、幅は約 5 nm であった。消光スペクトルにおいて、Ag ナノプレートは約 450 nm に LSPR ピークを示し、Ag-Pt ナノリングの LSPR 特性は組成に依存して大きく変化した。白金組成が 5.0~10.3 atm%では 500~700 nm に強い LSPR ピークを示し、18.2 atm%以上ではピークが急激に減衰もしくは消失した。

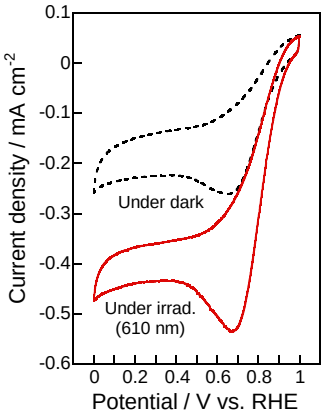


Fig. 2 Cyclic voltammograms of Ag-Pt nanorings containing 10.3 atm% Pt in O_2-saturated 0.1 mol dm^{-3} KOH aqueous solution with or without light irradiation at 610 nm.

Fig. 2 は Ag-Pt ナノリング（白金組成 10.3 atm%）を担持したグラッシーカーボン電極の、酸素飽和 KOH 水溶液中で測定したサイクリックボルタモグラムを示している。電位を掃引すると、単色光の照射の有無によらず+0.9 V vs. RHE よりも負電位側で ORR による電流値の増加が観測された。さらに 610 nm 単色光照射によって ORR 電流値は約 2 倍に増加し、LSPR 励起によって ORR 活性が向上することが示唆された。

(1) W. Lai, et al., *J. Mater. Chem. C*, **3**, 9728 (2015).
(2) 笹本康介，亀山達矢，鳥本司, 2019 年電気化学秋季大会, 2B04 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q11

電気化学的に形成した鉄酸化物膜の構造と磁気的性質

○勝間大知[1]，Khoo Pei Loon[1]，品川勉[2]，伊崎昌伸[1]（豊橋技科大[1]，大阪産業技術研[2]）

Structure and magnetic properties of iron oxide prepared by electrodeposition

Daichi Katsuma,[1] Khoo Pei Loon,[1] Tsutomu Shinagawa,[2] and Masanobu Izaki[1] (Toyohashi Univ. of Tech.,[1] ORIST.[2])

１．目的

鉄酸化物は、良好な磁気的特性，環境親和性や生体適合性が高いことなどから、電磁気デバイスや光アノードなど幅広い用途に応用可能な材料として注目されている．鉄酸化物は酸化数に応じて多様な結晶構造と配位構造を有し，製造プロセスやその後の加熱処理により，その構造ならびに物性を調整することができる。鉄酸化物の製造方法には真空製膜法や溶液製膜法があり、我々はすでに水溶液電気化学反応による Fe_3O_4 の直接形成を報告している(1)．そこで、本研究では水溶液電気化学反応により Fe_2O_3 膜を形成し、その構造と磁気的性質について検討した．

２．実験

水溶液電解析出法を用いて Ga:ZnO(GZO)基板上に鉄酸化物 Fe_2O_3 を成膜した．実験には三電極式セル，Ag/AgCl 参照電極，Pt 対極を用い、電解液には硫酸鉄七水和物($Fe^{2+}SO_4$) 0.05 mol/L，硝酸カリウム(KNO_3) 0.01 mol/L，ジメチルアミンボラン(DMAB) 0.05 mol/L，l-アスコルビン酸 0.2 g/L を含有した水溶液を用いた．浴温は 313 K で，成膜電位は Ag/AgCl を基準とし，定電位-0.8 V，-0.9 V，-1.0 V，-1.1 V で行った．成膜面積は 1×1 cm²とし，電荷量は 1 C/cm²とした．

３．結果および考察

形成した薄膜の色は-0.8 V，-0.9 V が薄黄色，-1.0 V，-1,1 V で成膜した試料が赤褐色であった．

X 線光電子分光法，ラマン分光分析，フーリエ変換赤外分光光度計の結果より，形成した薄膜が Fe_2O_3 であることが確認できた．Fig. 1 に-1.0 V で作製した Fe_2O_3 のラマンスペクトルを示す．強いピークは Fe_2O_3 のフォノンモードに対応する．

フーリエ変換赤外分光光度計の結果からは，3300 cm^{-1} あたりの OH 振動が見られず，水酸化物が存在しないことが分かった．

また，X 線光電子分光法のピークより，膜中の Fe と O の存在比は，成膜電位-0.8 V，-0.9 V，-1.0 V，-1.1 V それぞれで，46.3：53.7，47.2：52.8，42.6：57.4，41.2：58.8 であった．これより，成膜電位が卑な方向にシフトすると，その存在比は Fe_2O_3 のストイキオメトリーに近づく傾向にあることがわかる．

Fig. 2 に各試料の振動試料型磁力計(VSM)測定の結果を示す．-1.0 V，-1.1 V で成膜した試料において，強磁性が確認できた．最も大きな磁化を記録したのは-1.0 V であり，飽和磁化はおよそ 10 emu/g であった．-1.0 V，-1.1 V の試料で強磁性が確認できる要因として，上述したように，薄膜の組成比が Fe_2O_3 のストイキオメトリーに近いことが挙げられる．

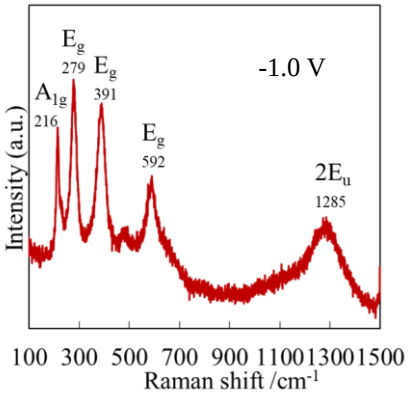


Fig.1 Raman Spectra of Fe_2O_3

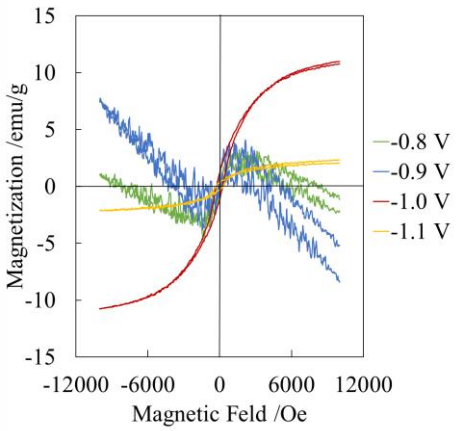


Fig.2 VSM of Fe_2O_3

(1) M. Izaki, et al., *Adv. Mater.*, 13(2001), 142.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q12

電気化学的に形成した CuO 層の光カソード特性

○中北幸太 [1]，Khoo Pei Loon[1]，伊﨑昌伸 [1]（豊橋技科大 [1]）

Photocathode characteristics of electrochemically formed CuO layer

Kota Nakakita,[1] Khoo Pei Loon,[1] and Masanobu Izaki[1] (Toyohashi Univ. of Tech.[1])

１．目的

水素エネルギーは次世代の代表的二次エネルギーであり，バッテリーに比べて輸送や保管が多様であり，必要に応じて電気や熱エネルギーに変換できることから，世界的にその CO2 フリーの製造方法が注目を集めている． CuO 半導体は，その豊富さと 1.4 eV の理想的なバンドギャップエネルギーにより，水素生成用の水分解光カソードとして現実的な候補であり，CuO 層の電気化学的直接作製とアニール処理による電気的特性の改善についてはすでに報告されている [1]．本研究では，CuO 層の光カソード特性を向上させることを目的に CuO 層の厚さとアニール処理温度を検討し，光電気化学特性に及ぼす影響について調査した．

２．実験

CuO 薄膜の電気化学的形成は, 三電極式セルを用いた水溶液電解析出法で行った. 作用電極には FTO 基板, 対極には銅板，参照電極には Ag/AgCl 電極を用いた．硝酸銅，硝酸アンモニウム，アンモニア水を含む水溶液を使用し，CuO の製膜条件は+0.85 V vs. Ag/AgCl，浴温を 25℃，クーロン量は 1 C/cm^2，1.5 C/cm^2，2 C/cm^2 で製膜した．製膜後の試料を用いて大気雰囲気中の電気炉で 573 K，623 K，673 K の温度で 1 h 加熱した．評価方法は X 線回折，FE-SEM，光電気化学測定を用いた．光電気化学測定には，電解溶液に硫酸ナトリウム，四ホウ酸ナトリウム， 水酸化カリウムを含む水溶液を使用した．測定は作用極に作成した試料, 参照電極に RHE（可逆水素）電極, 対極に Pt 板を用いて浴温を 25℃, 光の照射 AM1.5G(100mW) の条件で行った．

３．結果および考察

CuO 層は，特徴的な単斜晶格子と約 1.4 eV のバンドギャップエネルギーを持ち，大きな表面積を持つ扇形の粒子形態の集合体で構成されていた. 図 1 に XRD 測定結果を示す. アニール処理は, 粒子の合体と CuO に帰属する回折 X 線ピークの幅の減少を誘発することがわかり，欠陥密度の減少を示唆している．図 2 に LSV 測定結果を示す．アニール処理をしていない CuO 光カソードでは光電流密度が観察されなかった．しかし，アニール処理した CuO 光カソードは光電流密度を観測し，アニール処理条件により光電流密度が変化した． 623 K の熱処理後，最大光電流密度-7.1 mA / cm^2 が達成した．これは，すでに報告されている光電流密度の 2 倍である [2]．573 および 673 K の熱処理では，光電流密度は-5.2 mA / cm^2 および-7.0mA /cm^2 が得られた．光電流密度の増加は，加熱によるひずみの減少に起因する可能性があり，粒子サイズの増加とともに拡散長の増加，およびより大きな表面積に起因していると考えられる．

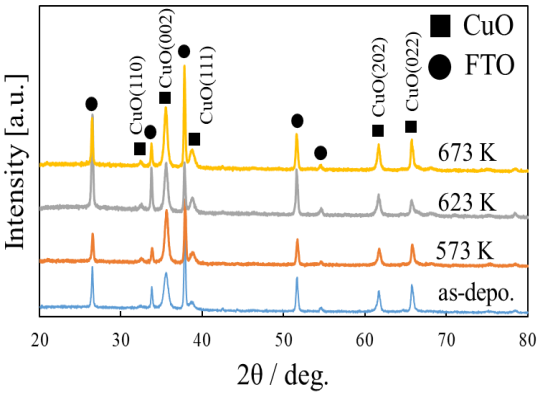


Fig. 1 XRD of CuO

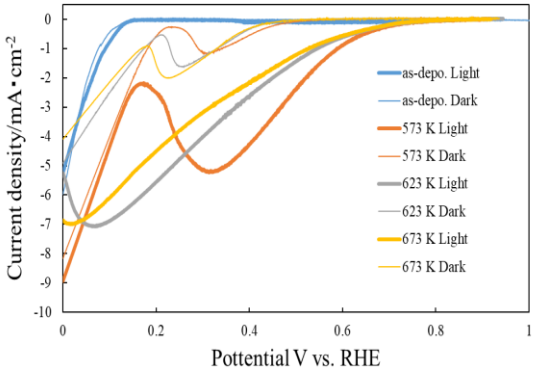


Fig. 2 Linear Sweep Voltammetry of CuO

(1) M. Izaki, *Thin Solid Films*, 31(520), 2434.
(2) S. M-Panah, et a., *ACS Appl. Mater. Interface*, 9(2017), 27596.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

セッション3（一般講演）

座長:柳下 崇(東京都立大学)

2021年3月24日(水) 13:15 ～ 14:30 S14会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノマイクロファブリケーション研究会

[3Q13(一般講演)] 光反応と電気化学反応による金ナノ粒子/ITO電極上への銀ナノ構造の作製と消去

○吉川 裕之[1]、大畑 竜太郎[1]、民谷 栄一[1] （1. 大阪大学）

13:15 ～ 13:30

[3Q14(一般講演)] プラズモンセンサ実装の電気化学セルを用いた電解液分解反応の in-situ SERS測定

○國本 雅宏[1]、東海林 輝[1]、柳沢 雅広[2]、本間 敬之[1,2] （1. 早稲田大学 先進理工、2. 早稲田大学 ナノ・ライフ）

13:30 ～ 13:45

[3Q15(一般講演)] 水溶液電解析出法による(111)-NiO膜の形成

○品川 勉[1,2]、高橋 雅也[1]、千金 正也[1] （1. 大阪産業技術研究所、2. 豊橋技術科学大学）

13:45 ～ 14:00

[3Q16(一般講演)] 酸素官能基を制御した酸化グラフェン膜のイオン透過現象

○鯉沼 陸央[1]、大堀 慶[1]、田中 貴大[1]、津川 樹[1]、畠山 一翔[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）

14:00 ～ 14:15

[3Q17(一般講演)] ソルボサーマル法によるスピネル型複合酸化物超微粒子の合成と酸素発生に対する触媒活性

○多郎畑 匠[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

3Q13

光反応と電気化学反応による金ナノ粒子/ITO 電極上への銀ナノ構造の作製と消去

○吉川裕之[1]，大畑竜太郎[1]，民谷栄一[2,3]（阪大院工[1]，阪大産研[2]，産総研先端フォトバイオ[3]）

Fabrication and erasing of silver nanostructures on a gold nanoparticle/ITO electrode by photo- and electrochemical reactions

Hiroyuki Yoshikawa,[1] Ryutaro Ohata,[1] and Eiichi Tamiya[2,3] (Osaka Univ.,[1,2] AIST PhotoBIO-OIL [3])

1．目的

貴金属ナノ構造に特有の光学特性や触媒反応を利用した光電変換やバイオセンシングが注目され、種々のナノ構造作製法が提案されているが、技術的な課題も多い。例えばバイオセンサー応用では安全衛生上、センサーチップが使い捨てになるため、貴重な貴金属を回収し、再利用する技術が求められる。さらに貴金属ナノ構造を消去、再構築できれば、センサーやデバイスの感度・特性も回復・維持できる。このように貴金属ナノ構造を高い精度・自由度・スループットで作製することはもちろん、消去・再構築出来る技術開発は極めて重要であるが、研究例はほとんど無い。本研究では金ナノ粒子/ITO 電極表面でのプラズモン誘起光反応[1,2]と電気化学反応を利用して、銀ナノ構造のパターニング、消去、再構築を実現する新技術の開拓に取り組んだ.

2．実験

ITO コートガラス表面に金薄膜を数 nm スパッタし、250℃で 7 時間アニーリングすることにより金ナノ粒子/ITO 電極を作製した。これを作用極として電気化学セルにセットし、裏面から光ファイバープローブを近接させ、反射スペクトルを電極電位の関数として測定する分光電気化学測定を行った．支持電解質として硝酸ナトリウムを用い、クエン酸、硝酸銀を添加した。また、同溶液中で電極表面に緑色 LED やレーザー光を照射して、銀ナノ構造を作製した。

3．結果および考察

電極電位を−0.2 V から 0.7 V（vs Hg/Hg_2SO_4）の間で掃引し、サイクリックボルタモグラム（CV）と金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴（LSPR）波長を同時に測定した（図 1）。−0.2 V 近傍の電位（A 点）では還元電流が流れ、LSPR 波長が 610 nm 付近にある。これは金ナノ粒子表面で銀が還元されて析出していることを示している。電位を貴側に掃引すると、0.1 V 付近（B 点）で酸化ピークが現れ、LSPR 波長が短波長に大きくシフトすることから、金ナノ粒子表面の銀が酸化されて溶出したことが分かる。その後 0.7 V（C 点）まで掃引すると LSPR が長波長シフトし、電位を卑側に戻していくと、−0.05 V 付近（D 点）で再び短波長シフトする。B→C→D における LSPR 波長の変化は、金ナノ粒子の電子密度の変化に起因すると考えられる。この結果から、−0.2 V（A 点）で銀イオンを還元して銀を析出させる代わりに、−0.05 V（D 点）において光照射して銀ナノ構造を形成し、B 点を超える電位まで掃引して作製した構造を消去し、再び D 点に戻して銀ナノ構造を再構築することが可能であると考察した。実際にこのプロセスにより、レーザー描画による任意の銀ナノ構造パターンの作製と消去を、繰り返し実施することに成功した。

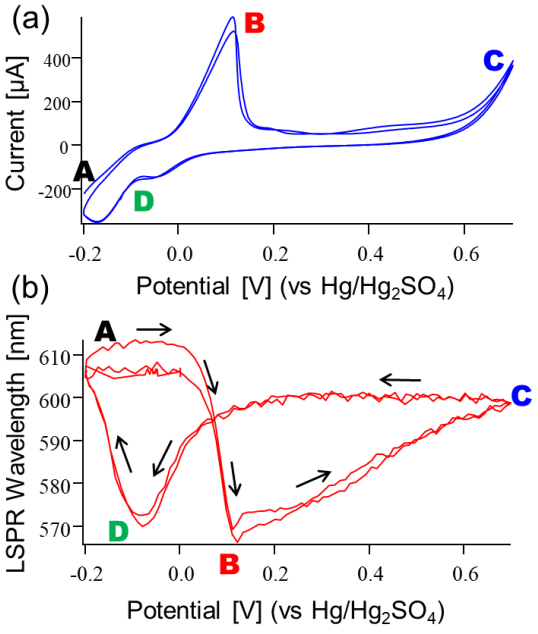


図 1　金ナノ粒子/ITO 電極の(a)サイクリックボルタモグラムと(b)同時に測定した LSPR 波長の電極電位依存性

1) H. Yoshikawa, A. Hironou, ZJ. Shen, E. Tamiya, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 23932, (2016)
2) H. Yoshikawa, K. Hieda, K. Ikeda, E. Tamiya, *Analytical Methods*, **11**, 2991 (2019)
謝辞：本研究は科研費（20K05564）の助成を受けたものである

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q14

プラズモンセンサ実装の電気化学セルを用いた電解液分解反応の in-situ SERS 測定

○國本雅宏[1]，東海林輝[1]，柳沢雅広[2]，本間敬之[1,2]（早大先進理工[1]，早大ナノ・ライフ[2]）

In-situ SERS Measurement of Electrolyte Decomposition Processes using Plasmonic-Sensor-Attached Spectro-Electrochemical Cells

Masahiro Kunimoto,[1] Hikaru Shoji,[1] Masahiro Yanagisawa,[2] and Takayuki Homma[1,2] (Waseda Univ. Adv. Sci. Eng.,[1] Waseda Univ. Nano&Life[2])

１．目的

次世代二次電池を構成する耐久性の高い電極やその劣化を防ぐ電解液の新規開発が必要とされる中，それに資する基礎的知見を得るための，電解中における電極界面の in-situ 計測の重要性が近年増々高まっている．我々は従来から，Ag や Au などプラズモン活性の高い金属から成る数十 nm サイズのナノ粒子をその表面に修飾させた光透過性材料素子，“プラズモンセンサ”，を用いた表面増強ラマン散乱（surface enhanced Raman scattering: SERS）法に着目し，界面におけるラマンスペクトルを高感度に取得する方法を独自に開発，適用してきた[1,2]．本検討では，電解中における固液界面反応系の in-situ 測定にプラズモンセンサを適用可能とする，新規な分光電解セルを開発し，リチウムイオン二次電池系における負極反応の計測をケーススタディに選択してその実用性を評価した．

２．実験

本検討におけるプラズモンセンサは，無電解析出によって Ag ナノ粒子を表面上に修飾させた約 200 μm 厚みの平板ガラスとした．このセンサを Fig. 1 に示す方式の分光電解セルに実装した．作用極には，モデル電極として Cu を用い，対極に，作用極と比較して広い面積を確保した $LiCoO_2$，参照極に Lithiation させた Al ワイヤーをそれぞれ用いた．電解液は，1.0 M $LiPF_6$ を含んだ EC/EMC（体積比 1:1）の有機電解液を用い，リチウムイオン二次電池のモデル電解系とした．SERS スペクトル測定では，励起波長を 532 nm，レンズ倍率を 50 倍（NA = 0.5）とし，またピンホール径を 50μm とした共焦点顕微鏡を用いた．露光時間は 10 s とした．

３．結果および考察

プラズモンセンサを用いた界面 SERS 測定では，センサの表面にナノ粒子が修飾されているため，それを測定対象表面へ接触させ，その接触点に励起光を照射することでスペクトルを得る．このため電極反応の in-situ SERS 測定においても，窓材の役割を兼ねた平板ガラスセンサと作用極表面が接触することから，反応種の物質移動が阻害され反応の再現性が低下するという課題がある．これに対して今回のセル（Fig. 1）では，作用極となる Cu 負極を湾曲させて平板に接触させることでこの課題を克服した．

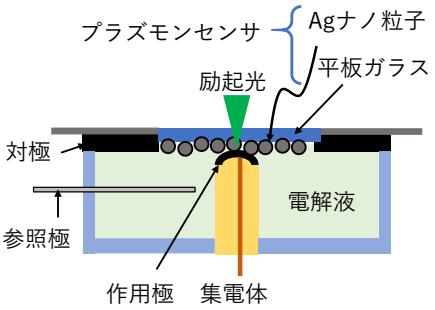


Fig. 1. Schematic illustration of the plasmonic-sensor-attached spectro-electrochemical cell developed in this study.

このセルを利用して，電解中における負極反応の SERS 測定を行った．作用極の電位（vs Lithiated Al）を，100 mV ずつ自然電位から卑にシフトさせながらそれぞれの電位における SERS スペクトルを測定したところ，Li 析出の開始する電位であると見られる -0.4 V vs Lithiated Al 付近において，電解液分解生成物 Li_2C_2 由来と考えられるピークが 1850 cm^{-1} 付近に検出され，電解液分解反応の in-situ 測定に成功した．この Li_2C_2 は，Li^+のカソード反応に伴う電解液成分 EC の分解反応によって得られる Li_2CO_3 が中間体となり，それがさらなるカソード反応を進行させることで生じる生成物であると考えられる[3]．

(1) M. Yanagisawa, M. Saito, M. Kunimoto, and T. Homma, *Appl. Phys. Express*, **9**, 122002 (2016).
(2) M. Kunimoto, M. Yanagisawa, and T. Homma, *ECS Meet. Abstr.*, **MA2018-02**, 827 (2018).
(3) N. Tian, C. Hua, Z. Wang, and L. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 14173 (2015).

本研究の一部は NEDO 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING 2）事業の助成を受け実施した．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q15

水溶液電解析出法による(111)-NiO 膜の形成

○品川　勉[1,2]，高橋 雅也[1]，千金 正也[1]（大阪技術研[1]，豊橋技科大[2]）

Preparation of (111)-oriented NiO films by electrodeposition

Tsutomu Shinagawa,[1,2] Masanari Takahshi,[1] and Masaya Chigane[1] (ORIST,[1] TUT[2])

１．目的

ナノ構造の集積化による特異な物性発現はエレクトロニクスやフォトニクス，触媒などの分野で注目されており，集積体を作製するために，界面活性剤やテンプレートを用いる手法や，自己組織的に構造制御する手法が研究されている．組成式 $M^{II}(OH)_{2-mx}A_x^{m-}\cdot nH_2O$ (M = Mg, Ni, Zn など)で表される層状水酸化物塩(layered hydroxide salts; LHSs)は加熱分解により自発的にナノ～マイクロサイズの酸化物粒子集合体に変換されるが，その際に元の結晶形と結晶配向が見かけ上維持された「トポタクティックな仮晶」様式を経る例が報告されている．このため，LHSs は酸化物粒子の規則配列構造を簡便に形成可能な前駆体として利用できる[1, 2]．

酸化ニッケル(NiO)は p 型ワイドバンドギャップ(Eg = 3.6～4.0 eV)酸化物であり，透明 p 型半導体として，光触媒や太陽電池をはじめ，エレクトロニクス分野での応用研究が進んでいる．層状ニッケル水酸化物の加熱分解で「トポタクティックな仮晶」を経る報告例があることから[3]，層状ニッケル水酸化物を基板に配向成膜できれば，結晶方位の揃った酸化ニッケル粒子集合体の形成が期待できる．そこで本研究では，水溶液電解法によるニッケル水酸化物の成膜を検討し，加熱分解して得られた NiO 層の構造と物性を調べた．

２．実験

ニッケル水酸化物の電析 : $Ni(NO_3)_2$ 水溶液を電解液とし，F-SnO_2 膜付きガラス基板(FTO 基板)を作用極（カソード），対極に Ni 板を用いた定電流電解(0.5～10 mA cm^{-2})を室温で実施した．NiO への熱的変換：得られた析出物を大気中 350～550 °C で 1 時間加熱処理し，酸化物に変換した．評価：加熱前後の析出物の析出形態，結晶構造，化学状態を走査電子顕微鏡(FESEM)，X 線回折(XRD)，フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)，X 線光電子分光法(XPS)で評価し，光学・電気的物性を紫外-可視分光光度計，Hall 効果測定装置で評価した．

３．結果および考察

硝酸ニッケル水溶液を用いた定電流電解析出により無色で平滑な薄膜（膜厚 0.6 μm）を FTO 基板上に得た．350 °C および 550 °C の加熱処理で得られた薄膜の外観はそれぞれこげ茶，無色であった．

加熱処理前後のサンプルの XRD パターンを Fig. 1 に示す．加熱前のサンプルの場合(a)は基板以外の目立ったピークは観測されず，得られた薄膜は非晶質～低結晶性であることが示唆された．350 °C の加熱処理により(b)，111 NiO に帰属可能なブロードで弱いピークが 2θ = 37.2°に観測され，550 °C の加熱処理(c)でピーク強度が増大した．111 回折線以外の NiO ピークは観測されず，得られたサンプルは⟨111⟩方位に単配向していることがわかった．

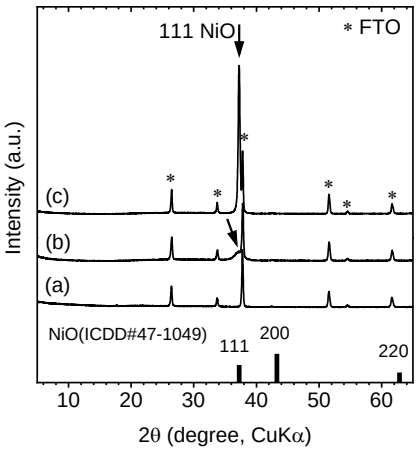


Fig. 1. XRD patterns of deposits galvanostatically electrodeposited on FTO substrates from a $Ni(NO_3)_2$ aqueous solution at r.t.: (a) as-deposited, annealed at (b) 350 °C and (c) 550 °C.

参考文献

1. T. Shinagawa, M. Watanabe, J.-i. Tani, and M. Chigane, *Cryst. Growth Des.*, **17**, 3826 (2017).
2. T. Shinagawa, M. Chigane, and M. Izaki, *ACS Omega*, **6**, 2312 (2021).
3. M. Figlarz, B. Gérand, A. Delahaye-Vidal, B. Dumont, F. Harb, A. Coucou, and F. Fievet, *Solid State Ionics*, **43**, 143 (1990).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q16 酸素官能基を制御した酸化グラフェン膜のイオン透過現象

○鯉沼 陸央、大堀 慶、田中 貴大、津川 樹、畠山 一翔、伊田 進太郎（熊本大学）

Ion permeation of graphene oxide membrane with controlled oxygen functional groups

Michio Koinuma, Kei Ohori, Takahiro Tanaka, Tatsuki Tsugawa, Kazuto Hatakeyama and Shintaro Ida
(Kumamoto Univ.)

１．目的

酸化グラフェン（GO）は、作製時の酸化方法や作製後の還元方法で様々な酸素官能基をもたせることができる。しかしながら、一般的な GO の作製方法である Hummers 法では、層間に水分子を整列させることで、Grötthuss 機構によるプロトン伝導に関与するエポキシ基と陽イオンの吸着・伝搬サイトとして作用するカルボキシル基の両方が存在する。一方、Brodie 法で作製した GO の酸素官能基は、エポキシ基のみになる。しかしながら、これまでエポキシ基だけの GO を厚さが 1nm 程度の単一層であるナノシート化することは、かなり困難であった。そのため、Brodie 法で作製した GO の分散液を吸引ろ過することで生成する GO 自立膜を作製することはできなかった。

また、酸化グラフェン(GO)膜は、水溶液中の種々の分子やイオンに対して優れた分離性能を示し、その選択性は、GO 膜の層間隔に依存するが [1]、特に水分子を高速で透過させ、遷移金属イオンだけでなく、Na+や Li+などのアルカリ金属イオンに対しても優れた選択性をもつ [2]。本研究では、B-GO を NH_3 を用いて剥離させ、大量にナノシートを得ることに成功した。異なる合成法による GO の酸素官能基制御を行った。また水溶液中で GO とは対の電荷をもつ無機ナノシートを GO 膜に堆積させることで従来の GO 膜に比べ、より水選択性の高い GO 膜の開発を行い、透過メカニズムについて検討した。

２．実験

Hummer 法と Brodie 法により作製した酸化グラファイトをそれぞれ水中と NH_3 中で超音波処理することによって GO 分散液を得た。GO 分散液を吸引濾過することによって GO 膜を作製した。GO 膜は、走査型顕微鏡（SEM）、原子間力顕微鏡(AFM)、X 線回折(XRD)、X 線光電子分光(XPS)と、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)によって分析した。金属イオンの透過実験は、H 字型のガラスセルを用いて、2 つの区画を酸化グラフェン膜で隔て、金属イオン供給側と透過側とした。水の透過実験でも同様の H 字型ガラスセルを用いるが、透過側に塩化カルシウムを静置し密閉することで、透過実験前後の重量差から水の透過速度を算出した。

３．結果および考察

Fig.1 は Brodie 法で作製した GO 膜(B-GO)および Hummers 法で作製した GO 膜(H-GO)の XPS の結果である。B-GO の XPS スペクトルでは、酸素官能基としては 287.1 eV 付近のエポキシ基(C-O-C)に対応するピークのみが検出された。一方、hummers 法で作製した GO 膜(H-GO)には、エポキシ基に加えて、288.8eV 付近のカルボキシル基のピークが出現した。また、FT-IR スペクトルも 1075 (C-O-C) cm^{-1}, 1246 (C-O) cm^{-1}, and 1391(C-O) cm^{-1} のエポキシ基由来のピークが強く出現したのに対して、カルボキシル基に対応する 1632 cm^{-1} のピークは出現しなかった。一方、H-GO では、XPS と FT-IR の結果ともに、ヒドロキシル基およびカルボキシル基が存在した。また、XRD の結果から、B-GO より H-GO の方が層間隔が広く、ともに、湿潤条件では層間隔が広がることが分かった。これらの結果は、カルボキシル基あるいはヒドロキシル基が存在すると層間に水が多く取り込まれることを示している。現在、官能基の違いによる透過実験を実施中であり、詳細については、当日紹介するが、H-GO の方が Na+イオンも水も速く透過するが、B-GO の方が水の選択性が高いことが分かった。

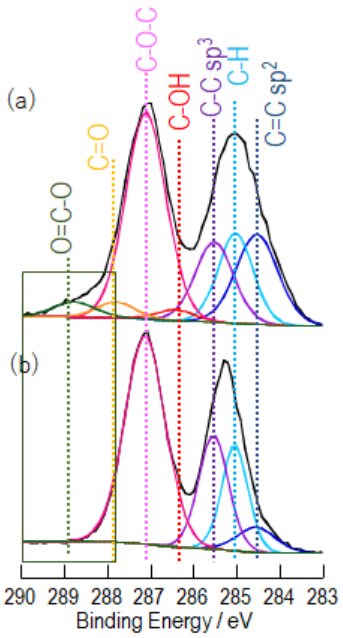


Fig.1 GO膜のXPS C1sスペクトル
(a) Hummers GO, (b) Brodie GO

1. H.Hatakeyama et.al. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 292.
2. T. Mizoguchi et al. *Chem. Lett.* **2020,** 49, 376.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q17

ソルボサーマル法によるスピネル型複合酸化物超微粒子の合成と酸素発生に対する触媒活性

○多郎畑匠[1]，辻悦司[1]，菅沼学史[1]，片田直伸[1] (鳥取大[1])

Synthesis of Ultrasmall Particles of Spinel-type Metal Oxide Solid Solution by Solvothermal Method and Its Catalytic Activity for Oxygen Evolution Reaction

Takumi Tarohata,[1] Etsushi Tsuji,[1] Satoshi Suganuma,[1] and Naonobu Katada[1] (Tottori Univ.[1])

１．目的

アルカリ水電解は，化学製品の製造や燃料電池に利用される水素のクリーンな製造方法として注目されている．しかし実用化には至っておらず，水素生成の対反応である酸素生成反応 (OER) の過電圧が大きいことがその原因の１つである．ペロブスカイト型やスピネル型複合酸化物はOER活性を持つことが知られている．報告例の多くでは複合酸化物を固相法や液相ゲル化法で合成しており，粒子径は数百～数十 nm である．一方，酸化物を粒子径数 nm の超微粒子にすると量子サイズ効果により電気化学的性質が変化する例が知られており，バルクとは異なる触媒活性を示すことが期待される．そこで本研究では OER 活性を持つスピネル型 $NiFe_2O_4$ [1]について，結晶子径の OER 活性への影響を知ることを目的として，ソルボサーマル合成 (SS) 法[2]で数 nm の超微粒子を合成した．

２．実験

Ni : Fe = 1 : 2 のモル比となるように $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ と $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ を 20 ml の溶媒 (脱イオン水 : プロピレングリコール体積比＝1 : 1) に溶解させた (0.15 mol_{Ni+Fe} dm^{-3})．攪拌しながらジエタノールアミンを滴下，攪拌を 30 min 続けた後，得られた懸濁液をテフロン容器に移した．オートクレーブに入れて，送風定温恒温機内で 165 ~ 190°C，3 時間保持した．その後，8500 rpm で 10 分間遠心分離し，沈殿物を脱イオン水とエタノールで 3 回ずつ洗浄，乾燥させた．このようにして合成した試料を以後 NFO-*T* (*T*: 合成温度/°C) で示す．溶液の濃度を上記の 2 倍とした条件で合成した試料を NFO-*T*-c と示し，比較のために液相ゲル化法で試料を合成し，NFO (SG)と示す．構造解析には粉末 X 線回折 (XRD) を用いた．電気化学測定には三電極式セルを用いた．グラッシーカーボン電極に硝酸処理 Acetylene carbon black と触媒 (0.2 mg cm^{-2}) 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，電解液を 4 mol dm^{-3} KOH aq.とした．

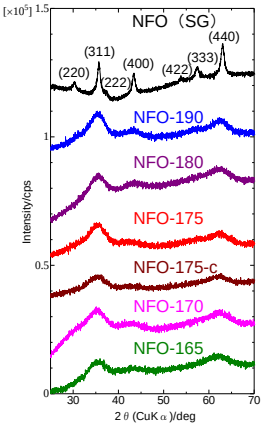


Fig. 1. XRD.

３．結果および考察

合成した NFO には，ブロードであるがスピネル型 $NiFe_2O_4$ の (311), (400), (440) 面に帰属される XRD パターンが観察された (Fig. 1)．シェラーの式より (311), (440) 面から算出した NFO の結晶子径は，NFO (SG) では 14 nm であったのに対し，NFO-165 : 0.6 nm，-170 : 1.1 nm，-175 : 2.7 nm，-175-c : 2.4 nm，-180 : 3.4 nm，-190 : 3.4 nm で，SS 法により超微粒子が形成されたことがわかった．また合成温度の上昇に伴い粒子が大きくなった．

Fig. 2 に NFO の電流-電圧曲線を示す．SS 法で合成したいずれの NFO も，NFO (SG) と比較して高い電流密度と低い過電圧を示した．同じ濃度で合成した NFO の間では NFO-175 が最も高い活性を示した．溶液の濃度を 2 倍にした NFO-175-c が最も電流密度を示した．これらのことから結晶子径 2.4 nm 程度のときに OER 活性が最大となることがわかった．

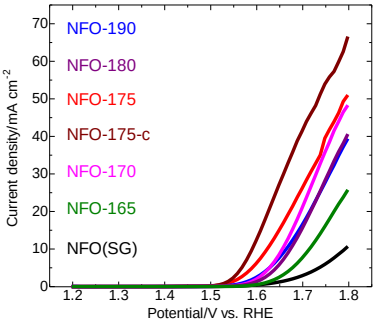


Fig. 2. Current density vs. potential curves of NFO.

(1) JL. Liu et al., *Nano Energy*, **2017**, *40*, 264.
(2) Y. F. Xu et al., *Adv. Funct. Mater*., **2016**, *26*, 4414.

(謝辞)　本研究の一部は，JSPS 科研費(18K2527500) および(公財)中国電力技術研究財団の助成を受けた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15.クロモジェニック材料の新展開

【クロモジェニック材料の新展開】

セッション1（特別講演）

座長:田嶌 一樹(国立研究開発法人産業技術総合研究所)

2021年3月22日(月) 13:15 〜 13:45 S15会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：クロモジェニック研究会

[1R01(特別講演)] 遷移金属酸化物のエレクトロクロミック特性とそのデバイスへの応用

○阿部 良夫[1]（1. 北見工業大学）

13:15 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

1R01

遷移金属酸化物のエレクトロクロミック特性とそのデバイスへの応用

○阿部良夫（北見工大）

Electrochromic properties of transition metal oxides and their device application

Yoshio Abe (Kitami Inst. Technol.)

１．目的

酸化タングステンや酸化ニッケルなど多くの遷移金属酸化物が，電気化学的な酸化還元反応により色が変化するエレクトロクロミック（EC）現象を示すことが知られている．この EC 現象を利用することで，自動車の防眩ミラーやスマートウィンドウなどのデバイス応用が進められている．本講演では，各種遷移金属酸化物の EC 特性の特徴，薄膜作製技術，EC デバイスへの応用について，我々の研究室で得られた研究成果を中心に報告する．

２．実験

遷移金属酸化物の薄膜試料は，代表的なドライプロセス技術の一つであるスパッタリング法を用いて，酸素，あるいは水蒸気雰囲気中で作製した．また，遷移金属酸化物薄膜とプロトン伝導性の Nafion 電解質を組み合わせて EC デバイスを作製し，その可視から近赤外線領域での光学特性を調べた．

３．結果および考察

各種遷移金属酸化物の EC 特性を比較検討した結果，還元着色型では酸化タングステン（WO_3），酸化着色型では酸化ニッケル（NiO_x）と酸化イリジウム（IrO_x）が，脱色時の透過率が高く透明で，着色効率も高いことから，スマートウィンドウへの応用に好適であることを確認した．そこで，膜厚が 200 nm の WO_3 薄膜と NiO_x 薄膜を EC 層に用いて，ガラス/ITO 透明電極/Nafion 電解質/EC 層/ITO 透明電極/ガラス構造の EC デバイスを作製し，その透過スペクトルを測定した．対極を省略した構造のため，サイクル耐久性は低いが，EC 材料の特徴を比較するのに便利である．Fig. 1 は，各デバイスの着脱色時の写真と透過スペクトルであり，WO_3 は青色に着色し，近赤外線領域の透過率変化が大きいことがわかる．これに対し，NiO_x は褐色に着色し，可視領域の透過率変化が大きいことがわかる．Fig. 2 は，これらのデバイスを積層したスタック型 EC デバイスの写真と透過スペクトルであり，WO_3 と NiO_x をそれぞれ独立に着脱色させることで，4 通りの状態を実現できることを確認した．可視光と近赤外線を独立に制御することで，省エネルギー性能の向上と居住者の快適性改善が期待される．なお，波長 1200 nm 以上で透過率が低下しているのは， ITO 透明電極の赤外線領域での反射率が高いためである．

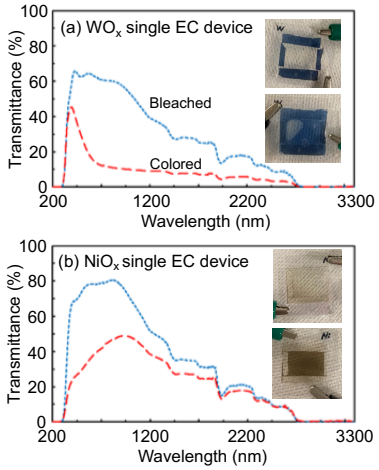


Fig. 1 Transmittance spectra of (a) WO_3 and (b) NiO_x single EC devices.

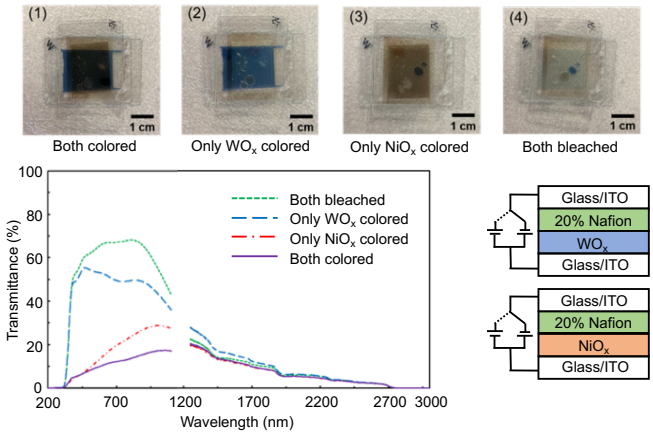


Fig. 2 Structure, photos and transmittance spectra of a stack-type EC device with WO_3 and NiO_x.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15.クロモジェニック材料の新展開

セッション2（一般講演/学生講演）

座長:小林 範久(千葉大学)

2021年3月22日(月) 13:45 ～ 14:45 S15会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：クロモジェニック研究会

[1R02(学生講演)] 表面処理方法の検討による PBナノ粒子分散インクの濡れ性向上とEC特性評価

○JEONG CHANYANG[1,2]、田嶌 一樹[1]、渡邊 浩[1]、秋山 晴久[1]、福井 理晃[3]、亀井 理祥[3]

（1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 国立大学法人北見工業大学、3. 林テレンプ株式会社）

13:45 ～ 14:00

[1R03(一般講演)] ATOナノ粒子エレクトロクロミック電極の応答特性の粒子サイズ依存性

○渡邉 雄一[1]、金澤 賢司[1]、駒﨑 友亮[1]、延島 大樹[1]、植村 聖[1] （1. 産業技術総合研究所）

14:00 ～ 14:15

[1R04(学生講演)] 調光銀ミラーデバイスのための銀ナノワイヤ半透明対極の検討

○相良 奈里美[1]、青木 純[2] （1. 名古屋工業大学、2. 名古屋工業大学大学院）

14:15 ～ 14:30

[1R05(学生講演)] 調光銀ミラーデバイス電解質溶液のゲル化とその特性評価

○古川 智貴[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1R02

表面処理方法の検討による PB ナノ粒子分散インクの濡れ性向上と EC 特性評価

○チョンチャンヤン [1,2]，田嶌一樹 [1]，渡邊浩 [1]，秋山晴久 [1]，福井理晃 [3]，亀井理祥 [3]
（産総研 [1]，北見工大 [2]，林テレンプ [3]）

Improvement of wettability of PB nanoparticle dispersion ink on ITO/glass substrate by surface treatment, and its EC properties

Chan Yang Jeong[1], Kazuki Tajima[1], Hiroshi Watanabe[1], Haruhisa Akiyama[1], Michiaki Fukui [3], and Kamei Tadayoshi [3]
(AIST[1], Kitami Institute of Technology[2], HAYASHI TELEMPU Co.[3])

1. 目的

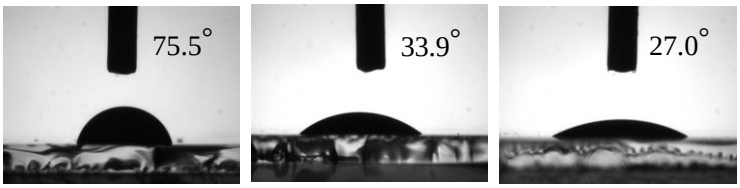
エレクトロクロミック（EC）特性を示す材料には、酸化物ニッケル（NiO_x）や酸化タングステン（WO_3）などの遷移金属酸化物があり、電気化学的な酸化還元反応により色変化が生じる。これら酸化物系 EC 材料を用いた応用製品としてスマートウインドウや防眩ミラーなどが挙げられる。当研究グループでは、配位高分子の一つであるプルシアンブルー（PB, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$）及びその類似体の錯体ナノ粒子、および酸化タングステン（WO_3）ナノ粒子を用いた塗布型エレクトロクロミック素子（ECD）の研究開発を進めている。現在、企業連携により、これらナノ粒子を水系溶媒に分散したインクを用いてスリットコート法により EC 薄膜を成膜している。当該インクは水溶液であるため、基材表面の親水化処理として、成膜前に大気圧プラズマなどを用いてプラズマ処理を行っている。一方、エネルギー密度の高いプラズマ処理の場合、処理条件に依存して基材表面分子間の化学結合が切断されるなどダメージが残る可能性もあり、より利便性の高い表面処理方法が求められている。本研究では、ラボレベルの基礎検討として、よりマイルドな表面改質が示唆されている紫外線（UV）照射方法を用いて、基材表面を処理することで、接触角に与える影響について検討を行った。さらに、表面処理を行った基材表面に、実際に PB 薄膜の成膜を行い、EC 特性の評価により UV 処理の効果を検証した。

2．実験

本研究では、UV 処理条件の検討のため、基材として ITO/ガラスを用いた。基材表面を UV 照射器により UV 処理を行うことで、UV 照射条件の親水性に与える影響について検討を行った。また、対照試験として、従来用いている表面処理法であるプラズマクリーナーを用いた真空プラズマ処理により、UV 処理による優位性を把握した。各基材表面の水接触角、ならびに PB インクを用いた PB 接触角は、接触角測定装置を用いて評価した。各液剤を基材上に 10 ヶ所滴下し、その平均値を接触角とした。基材表面の親水化はコンタミとの相関もあるため、各条件で処理を行った基材に関して、X 線光電子分光法（XPS）を用いて分析を行うことで、化学結合状態の差異について把握した。PB 薄膜は、スピンコーター法を用い、表面処理した各基材上に PB インクを滴下し、500 rpm/10s、1000 rpm/10s の一定の回転条件下で成膜することで得た。これら PB 薄膜について、カウンター電極として Pt、参照電極として Ag/AgCl を用いて三電極法により電気化学特性とそれに伴う光学スペクトル変化を同時測定した。

3．結果および考察

図 1 は (a)未処理、(b)UV 処理、(c)プラズマ処理した ITO/ガラス基材上に PB ナノ粒子分散インク滴下後の接触角を示す。未処理では 75.5º であったが、UV 処理を行うことで 33.9º に低下し、プラズマ処理(27.0º)と同程度の接触角が得られた。この結果により、UV 処理を行うことで親水化効果があることが分かった。本講演では、表面処理条件と表面の化学結合状態の差異、ならびにスピンコーター法によりそれらの基材上に作製した PB 薄膜の EC 特性についてより詳細に議論する。



(a) untreated (b) UV treatment (c) plasma treatment

Fig. 1 The contact angle of PB ink on ITO/glass substrates by (a) untreated, (b) UV treatment, and (c) plasma treatment.

【謝辞】本研究成果の一部は、科学技術振興機構事業研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 産学共同 JPMJTR203D の支援を受けたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R03

ATO ナノ粒子エレクトロクロミック電極の応答特性の粒子サイズ依存性

○渡邉雄一[1]，金澤賢司[1]，駒﨑友亮[1]，延島大樹[1]，植村　聖[1]（産総研[1]）

Particle size-dependent response characteristics of antimony tin oxide nanoparticle-based electrochromic electrode
Yuichi Watanabe,[1] Kenji Kanazawa,[1] Yusuke Komazaki,[1] Taiki Nobeshima,[1] and Sei Uemura[1] (AIST[1])

１．目的

我々はエレクトロクロミック（EC）素子の応答速度向上を目的として，低抵抗透明多孔質 EC 電極について研究している．これまでに透明導電性酸化物（TCO）ナノ粒子を用いた多孔質 EC 電極について検討し，その応答特性が素子構成条件によって大きく変動することを見出してきた．今回は，粒子径によって変動するアンチモンドープ酸化スズ（ATO）ナノ粒子多孔質 EC 電極の応答特性について報告する[1]．

２．実験

粒径の異なる ATO ナノ粒子分散液 3 種を洗浄処理したフッ素ドープ酸化スズ透明導電膜ガラス基板上にスピンコートし，大気下 450 °C で 1 時間焼成して ATO ナノ粒子多孔質電極を作製した．片末端にホスホン酸基を有するベンジルビオロゲン誘導体（VD）1 mM 水溶液に各多孔質電極を 12 時間以上浸漬し，VD 修飾多孔質 EC 電極を作製した．各多孔質 EC 電極を作用極，白金線を対極，Ag/AgCl を参照電極とし，$LiClO_4$ 100 mM γ-ブチロラクトン電解液中で−0.6 V の定電位を 30 秒間印加し，VD の吸収ピークである 610 nm の吸光度変化と電流応答を測定した．

３．結果および考察

各多孔質電極の粒子サイズは，（1）約 50 nm の球形，（2）短軸約 20 nm の棒状，（3）約 20 nm の球形となっており，比表面積測定結果からも粒子サイズが（1）から（3）の順に小さくなることを確認している．Fig. 1 に各多孔質 EC 電極に電位を印加した際の吸光度変化と電流応答測定結果を示す．電流応答では，粒子サイズが大きい（1）の電流減衰曲線に対し，粒子サイズが小さい（2）と（3）は電位印加直後の電流値が低く，電流減衰も遅くなる傾向が見られた．また吸光度変化では（1）と比較して，（2）は吸光度の立ち上がりが約 1 秒遅れ，（3）は 10 秒付近から 2 段階目の上昇挙動が見られた．

これらの結果には，多孔質電極の電気二重層（EDL）充電挙動が大きく関係している．多孔質電極を構成する粒子サイズが小さくなると，多孔質電極の表面積が増加，すなわち EDL 容量が増加する．EDL 容量が増加すると EDL 形成に必要なイオンの量も増加するため，反応時には多孔質電極内に多くのイオンを取り込む必要がある．電解液中のイオンが流路の狭い多孔質電極内に拡散供給されるのは時間がかかるため，粒子サイズが小さくなると EDL の充電に時間がかかるようになり電流減衰が遅くなる．（2）の吸光度の立ち上がりに遅れが見られたのも，吸着 VD の EC 反応が多孔質電極の EDL 充電完了後に起こる反応のためである．（3）の 2 段階の吸光度変化はスペクトル観察の結果，1 段階目が ATO 多孔質電極自身の EDL 充電に伴う吸収変化，2 段階目が吸着 VD の EC 反応によるものであった．TCO はキャリア濃度によって導電性と吸収スペクトルが変化するが，表面に EDL が形成される際は EDL と対になる電荷が電源から表面に供給され，表面近傍で局所的にキャリア濃度が変化し吸収特性も変化する．この吸収変化は，通常の薄膜 TCO 電極では機械でも検出困難な微小変化だが，粒子サイズが小さい TCO 多孔質電極では粒子体積に対して表面積の比率が増加すること，粒子表面が多孔質電極内で多数積層されることから，目視でも判別可能な吸収変化が起こるようになる．発表では，詳細について報告する．

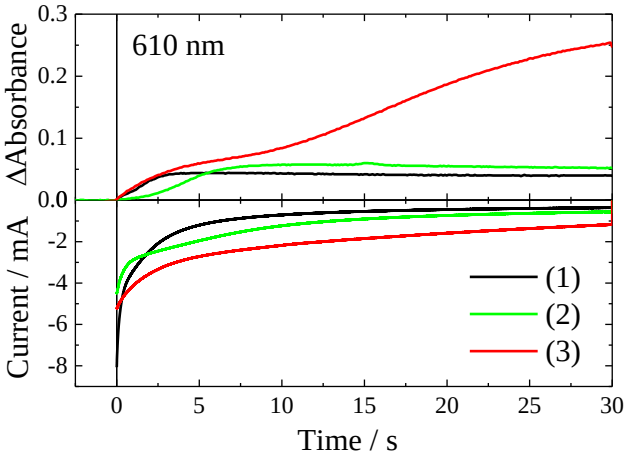


Fig. 1 Change in absorbance (top) and current response (bottom) of VD-modified ATO porous electrodes under the application of –0.6 V.

(1) Y. Watanabe, K. Kanazawa, Y. Komazaki, T. Nobeshima, S. Uemura, *AIP Advances* **10**, 035226 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R04

調光銀ミラーデバイスのための銀ナノワイヤ半透明対極の検討

○相良奈里美、青木　純（名工大院工）

Semitransparent counter electrode using Ag nanowire for switchable silver mirror
Sagara Narimi, Atsushi Aoki (Nagoya Inst. of Tech.)

１．目的

調光銀ミラーは鏡状態と透明状態を可逆的に切り替えられる新規のデバイスであり、内部に熱を放出することなく光を遮蔽でき、調光ガラスの代わりとして期待されている。当研究室では ITO 電極への可逆的な電解銀めっきに基づいた調光銀ミラーが実現されている。従来の調光銀ミラーは対極に銀メッシュを用いるため、デバイス全体の透過率の低さや銀メッシュを視認してしまうことが課題であった。そこで本研究では、銀メッシュ対極の代わりにスプレーコート法で透過率を制御しながら銀ナノワイヤ(AgNW)を成膜したガラス基板で代用し、透過率と対極の非視認性の向上を図った。また、対極として可逆的な切り替えが可能か確かめた。

２．実験

AgNW の合成はポリオール還元法により以下のように行った。エチレングリコールにポリビニルピロリドンと硝酸銀を溶解し、$FeCl_3$ 塩溶液を添加し撹拌した。130 ℃の丸底フラスコに移し、静置下 5 時間成長させた。粗熱を除いてエタノールで洗浄、置換した。メッキ浴はアセトニトリルにクエン酸一水和物と硝酸銀を溶解し、その後アセトニトリルと同量の 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを加えることで調製した。AgNW 半透明電極は 33 mm 角の ITO 基板の中央に 11 mm 角にエッチングしたガラス窓に、透過率 90 %になるよう AgNW をスプレーコートし、200 ℃で 20 分間加熱して表面抵抗 35 Ω/sq のものを作製した。表面抵抗の低減と補償用銀を電解メッキするため、これを作用極とし、銀メッシュ対極の間に中央に 10 mm 角の窓のあるスペーサーを挟んで重ね合わせ、内部に銀メッキ浴を注入してサンドイッチセルを作製した。初めに定電流-0.5 mA を計 80 s 間印加して-40 mC メッキした後、+0.5 mA を 20 s 間印加して+10 mC 溶出し、その後-0.5 mA を 20 s 間印加して-10 mC メッキした。この溶出-メッキ反応を 5 回ずつ計 15 回行い、AgNW 電極がメッキ-溶出反応の対極として利用可能か確かめた。

３．結果と考察

図 1 に溶出-メッキサイクル中の電圧変化を示した。10 回までは初めにメッキした-40 mC の内±10 mC 分が可逆的に溶出・メッキしていることがわかる。しかし、11 回目以降は電圧が上昇したため、繰り返し反応を 15 回で止め、デバイスを解体して基板の様子を観察した。図 2 に 5 回ごとに測定した透過率スペクトルを示した。回数を重ねるごとに、初めに 40 mC メッキした時の透過率 26.5 %から徐々に上がっている。また、図 3 より 15 回後の基板の様子を観察すると、窓の下部に銀が濃く付着していた。これらは AgNW 窓内で抵抗に差があり、均一にメッキ-溶出反応が起きていないためと考えた。

以上より、-40 mC のメッキ量に対して 10 回程度の溶出・メッキ反応の繰り返しが可能であることがわかった。今後は、初めのメッキ量を増やすことで AgNW 窓内の抵抗の差を小さくし、均一に溶出-メッキするように検討していく予定である。

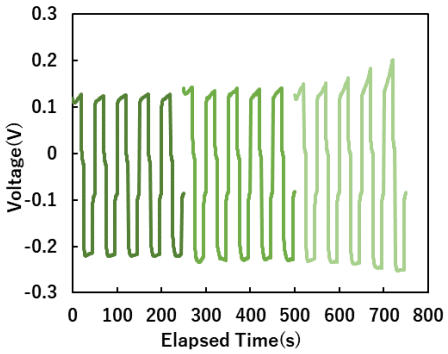


Fig. 1. Voltage change while +0.5 mA and -0.5 mA was applied for 20 sec every 15 cycles.

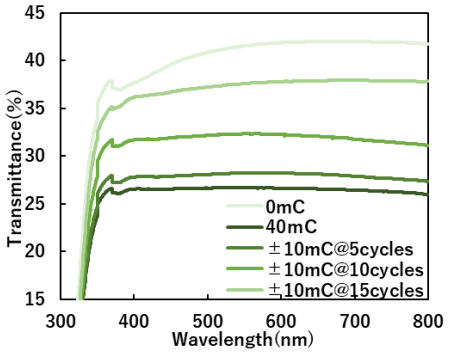


Fig. 2. Transmittance change at 300 nm-800 nm through the device.

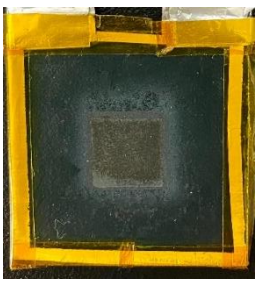


Fig. 3. AgNW electrode after 15 cycles application.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R05

調光銀ミラーデバイス電解質溶液のゲル化とその特性評価

○古川智貴，青木　純（名工大院工）

Gelation of electrolyte solution for smart silver mirror and its characterization

Tomoki Furukawa, Atsushi Aoki (Nagoya Inst. of Tech.)

１．目的

着色状態と透明状態が切り替えられる調光ガラスは、着色部分が熱を吸収して内部に放出してしまう欠点がある。一方、調光銀ミラーは鏡状態と透明状態を可逆的に切り替えられる新規のデバイスであり、反射により透過率を調整するため、内部に熱を放出することなく光を遮蔽できる。この点から、調光ミラーは調光ガラスの代わりとして期待されており、当研究室では電解メッキによる調光ミラー系のひとつを提案している。実用化を目指し、本系の浴のゲル化により、デバイスの液漏れの可能性を排除できる。本報告ではPMMA(ポリメタクリル酸メチル)の末端に修飾したカルボン酸とコポリマー中のオキサゾリン基とのカップリング反応を利用した電解質溶液のゲル化と電解質ゲルを用いた調光銀ミラーデバイスの特性評価を行った。

２．実験

イオン液体（1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide）中に、重合・合成した両末端カルボン酸 PMMA、オキサゾリン基含有コポリマーを加え、加熱架橋によりイオン液体ゲルを作製した。各ポリマーは ^{1}H-NMR、GPC（ゲル透過クロマトグラフィー）により、合成確認を行った。電解質ゲルは、イオン液体ゲルに、イオン液体と同体積のアセトニトリル（硝酸銀 0.2M、クエン酸一水和物 0.08M を含有）を浸透させて作製した。実験は作用電極にパラジウムナノ微粒子を修飾した ITO 基板、対極に銀メッシュを用いて電解質ゲルを挟んだ二電極系で行った。メッキおよび溶出後の透過率を測定し、ゲル化前の電解質溶液との違いを比較した。さらにコットレルプロットから電解質ゲル中の拡散係数の算出、比較も行った。

３．結果および考察

イオン液体に対して 0.05g/mL のオキサゾリン基含有ポリマーと、オキサゾリン基に対してカルボン酸の割合が 1/50 になるよう電解質ゲルを作製した。この電解質ゲルを用いて、-0.25V の定電圧を印加し、電解メッキを行った。溶出では+0.25V の定電圧を印加した。この時の電流密度変化と、基板の写真を Fig.1(a)(b)に示す。電圧の印加に伴い、電流密度は緩やかに-2.5mA/cm² 付近に達した。電解質溶液と比較して電解質ゲルの電流値は小さくなったのは、ゲル化したことでイオン移動がしづらくなったためと考えられる。Fig.1(a)の挿入写真から、犬の置物が映り込んでおり、電解質溶液と同様に電解質ゲルでも鏡面が形成されていることがわかる。この時の可視光領域の平均透過率はメッキ前の 37.5%から 1.01%まで低下した。また、溶出操作後の可視光領域の平均透過率は 37.4%であり、メッキ前の基板の透過率 37.5%と同程度まで回復した。一方、溶出過程では、Fig.1(b)からも後ろの校章が確認できるほどの透明状態に戻ったとわかる。次に、ゲル中の拡散係数を調べた。コットレルプロットを Fig.2 の赤色と青色の実線部分に示す。傾きより拡散係数は電解質ゲルでは 5.3×10^{-9} cm²/s、電解質溶液では 4.3×10^{-6} cm²/s となり、ゲル化したことで拡散係数が 1000 倍小さくなった。この拡散係数の差により、電流が流れにくくなった、定電圧±0.25V の駆動では、液漏れ封止をせずにメッキ/溶出が行えることがわかった。

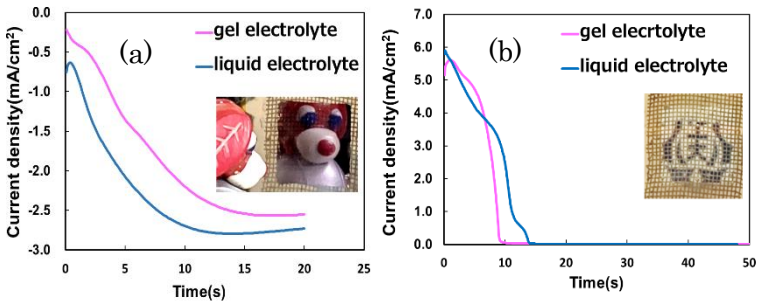


Fig.1. Current change and photograph of ITO glass during (a) plating and (b) stripping

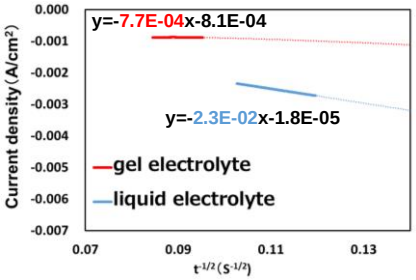


Fig.2. Cottrell plot (red and blue continuous line)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15.クロモジェニック材料の新展開

セッション3（一般講演/学生講演）

座長:渡邉 雄一(産業技術総合研究所)

2021年3月22日(月) 15:15 ～ 16:30 S15会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：クロモジェニック研究会

[1R06(学生講演)] 調光銀ミラーデバイスのサイクル特性向上に向けた駆動条件の検討

○森田 久也[1]、青木 純[1]（1. 名古屋工業大学大学院）

15:15 ～ 15:30

[1R07(学生講演)] MnO_2を対極反応層に用いた銀析出型 EC素子の発消色特性。

○若月 洸[1]、木村 俊輔[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1]（1. 千葉大学）

15:30 ～ 15:45

[1R08(一般講演)] 光機能性物質間のエネルギー移動制御に基づくエレクトロフルオロクロミズム

○中村 一希[1]、柳川 菜美子[1]、小林 範久[1]（1. 千葉大学）

15:45 ～ 16:00

[1R09(学生講演)] 銀析出型マルチカラー ECと青色電気化学発光を発現できる反射・発光表示素子

○古川 慶太[1]（1. 千葉大学）

16:00 ～ 16:15

[1R10(学生講演)] 電気化学発光素子のための青色発光材料の検討とその性能評価

○岩井 一真[1]、青木 純[1]（1. 名古屋工業大学院）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1R06

調光銀ミラーデバイスのサイクル特性向上に向けた駆動条件の検討

○森田久也，青木　純（名工大院工）

Driving condition for higher cycle stability of smart Ag mirror devices

Hisaya Morita, and Atsushi Aoki (Nagoya Institute of Technology)

１．目的

調光ガラスは着色状態と透明状態の間で透過光量を制御可能なデバイスであるが、着色時には光吸収により昇温し、内部空間に熱を放射してしまう。一方、鏡状態と透明状態を切り替える調光ミラーは、鏡面反射を利用するために熱放射がなく、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 電極への可逆的な電解銀めっきに基づいた調光銀ミラーが実現されている。本系は、2 極デバイスの駆動のために核生成サイトとして Pd 触媒を必要とする。本研究ではデバイスのサイクル特性を向上させるため、駆動パターンや印加電圧を含めた駆動条件を変化させ、析出した銀結晶を残留なく溶出することを試みた。

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、作用電極に ITO 基板、対極に白金コイル、参照電極に銀線を用いた三電極系で-20 mA/cm^2 定電流を印加した。

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）の混合溶液中にクエン酸一水和物と硝酸銀を添加して調製した。

2 極デバイスは，Pd ストライクめっき ITO 作用電極と銀メッシュ対極の間にスペーサーを挟んで重ね合わせ、内部に銀めっき浴を注入して作製した。-0.3 V を 8 s 印加して銀めっきを行い、開回路(5 s)の後に+0.25 V(4 s)、+0.275 V(4 s)、+0.325 V(19 s)と段階的に定電圧を印加して溶出する操作を繰り返してデバイスを駆動させた。同時に、波長 500 nm における透過率変化を測定した。

３．結果および考察

波長 500 nm におけるサイクル駆動中の透過率変化を Fig. 1a に示す。透明状態の透過率が減少したことから、駆動中に残留物が堆積していくことが分かる。400 サイクル駆動後の ITO 作用電極を SEM-EDS 分析すると、凝集銀結晶の存在が明らかになった(Fig. 1b, 1c)。以上より、銀めっき・溶出のサイクルを繰り返す中で溶出が難しい銀結晶が成長することが示唆された。そこで，一定サイクル経過毎に正電圧を印加し、残留銀結晶を十分に溶出する駆動パターンを試みた。銀めっきから溶出の第 2 段階までは同一駆動条件で、溶出の第 3 段階は+0.325 V(19s→29 s)とした。この操作を繰り返し、50 サイクル経過毎に+0.325 V を 30 分印加した。本パターンで駆動した際の透過率変化を Fig. 2 に示す。サイクル数は 2000 回以上駆動できたが、透明状態の透過率が上昇する逆の問題が発生した。これは銀に加えて下地の Pd 触媒が溶出するためである。以上の結果から、溶出し難い銀結晶を十分に溶出することでデバイスのサイクル特性が向上できたが、次に Pd 触媒の溶出を抑える工夫が必要なことが分かった。

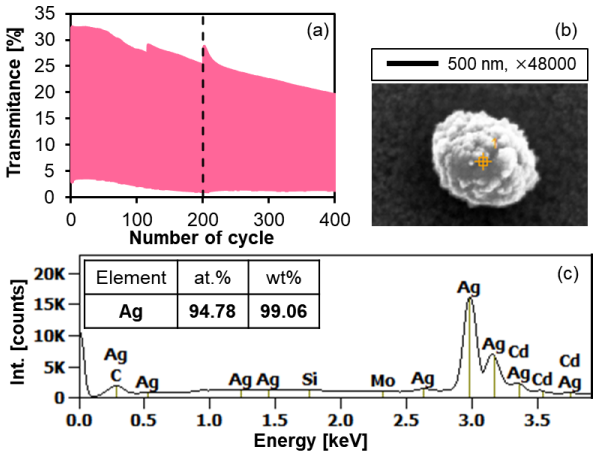


Fig. 1. (a) Transmittance change at 500 nm through the device between transparent and mirror states. (b) SEM image, (c) EDS spectra of residual crystal on the ITO working electrode.

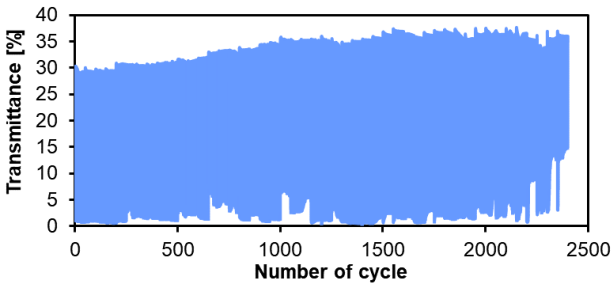


Fig. 2. Transmittance change at 500 nm through the device. +0.325 V was applied for 30 min every 50 cycles.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R07

MnO_2 を対極反応層に用いた銀析出型 EC 素子の発消色特性

○若月 洸，木村 俊輔，中村 一希，小林 範久（千葉大学院工）

Coloration Properties of Ag Deposition-based Electrochromic Device Utilizing MnO_2 as Counter Redox Layer
Hikaru Wakatsuki, Shunsuke Kimura, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi, (Chiba Univ.)

１．目的

エレクトロクロミズム(EC)とは電気化学的な酸化還元反応により可逆的な色調変化を引き起こす現象である。我々はこれまで、銀ナノ粒子の電解析出を用いて、透明状態から鏡状態や黒、CMY 三原色などの様々な光学状態が発現可能なマルチカラーEC 素子を報告してきた[1]。しかし、この素子は銀の対極反応材料の役割を持つ $CuCl_2$ の影響で、銀析出後の開回路状態における発色保持が困難であった。これらの課題解決のため、対向電極上に電気化学活性層を固定することで発色保持特性が向上することも見出した[2]。本報では、電極上で固定可能な対極反応物質として、高い電気化学容量を持ち、安定性に優れた酸化発色材料である酸化マンガン(MnO_2)を対極反応材料として用いた銀析出型 EC 素子を構築し、その基礎特性を評価した。

２．実験

MnO_2 膜は定電流電着法により ITO 電極上に作製した。EC 材料として 100 mM の $AgNO_3$、支持電解質として 500 mM の LiCl、ゲル化剤として 10 wt% の PVB を溶解させた DMSO 溶液を調製した。作用極に ITO 電極、対極に先述の MnO_2 修飾電極で EC 溶液を挟み、2 極型 EC 素子を構築した。まず、同 EC 素子のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。次に-1.8 V の銀析出電圧を印加し、消色の電圧として+0.3 V を 30 秒印加後、+1.0 V まで掃引した際の発消色変化を観察した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、素子の CV 曲線と 550 nm の透過率変化を示す。電圧を負に掃引すると、-0.7 V から反応電流が流れ、透過率が減少した。素子構成材料それぞれの 3 極 CV より、この反応は、作用極上での銀の還元析出と、それに伴う対極での MnO_2 の酸化反応によるものである。その後、電圧を正に掃引することで、銀の酸化溶解および MnO_2 の還元が起き、透過率が上昇した。

次に、同素子に発消色に必要な電圧を印加し、その際の透過スペクトル変化を測定した(Fig. 2)。銀析出に伴い、可視域全体の透過率が 10 %程度まで減少した(赤線)。その際、析出銀は金属反射を有する鏡状態を示した(Fig. 2 inset)。銀の溶解電圧を印加すると、銀の酸化溶解と MnO_2 の還元が進み、透過率が上昇することで、透明状態となった。

以上の結果より MnO_2 の酸化還元反応は銀析出型 EC 素子における鏡状態発現の反応を相補的にまかなう対極反応の役割を担うことを明らかとした。

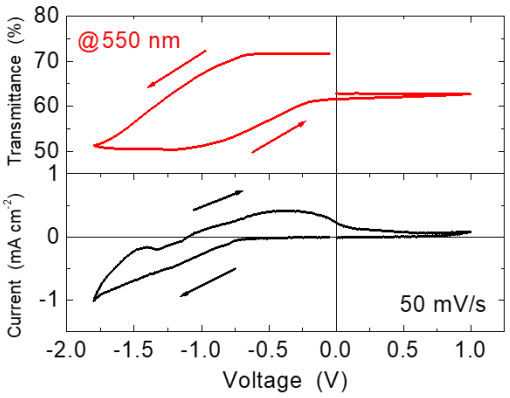


Fig. 1 Cyclic voltammogram (bottom) and change in the transmittance at 550 nm (top) of the EC device.

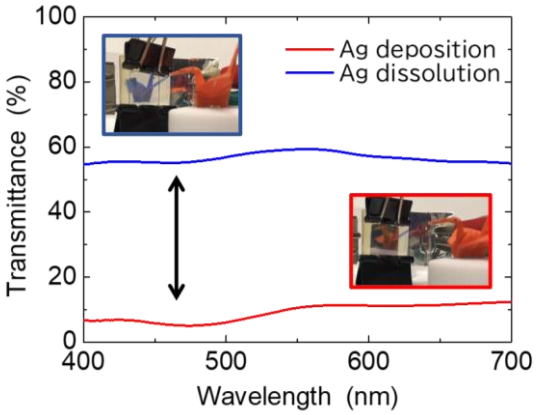


Fig. 2 Transmission spectra of colored state (red) and bleached state (blue) of the EC device. Inset: photographs of the EC devices.

(1) A. Tsuboi, N.Kobayashi et. al., *Chem. Mater.*, **26**, 6477 (2014).
(2) S. Kimura, N.Kobayashi et. al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **205**, 110247 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R08

光機能性物質間のエネルギー移動制御に基づくエレクトロフルオロクロミズム

◯中村一希，柳川菜美子，小林範久（千葉大院工）

Electrofluorochromism Based on Excited Energy Transfer Between Photo-functional Materials

Kazuki Nakamura, Namiko Yanagawa, Norihisa Kobayashi (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

１．目的

エレクトロクロミック（EC）材料と発光材料を組み合わせることで，電気化学的刺激により吸収や発光特性が多様に変化する光電機能材料を構築できる[1]。これらの光学特性変化は，発光分子から着色状態 EC 分子への励起エネルギー移動を電気化学反応によって制御することによって引き起こされる。本研究では、EC 反応を示す発光性ロイコ色素[2]と他種発光材料を組み合わせることで，電気化学的刺激により吸収や発光特性が多様に変化する電気化学セルの構築を目的とした。

２．実験

EC 反応を示すロイコ色素として Yellow-1 を，青色発光分子として 2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol- 2-yl)thiophene（BBT）を用いた（Fig.1）。2 電極系の電気化学素子における対極での反応電荷補償材料として 1,4-benzoquinone（BQ）を，支持電解質として過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムを用いた。2 電極電気化学セルは, 75 mm のスペーサーを介して 2 枚の平滑 ITO 電極間に EC 溶液を挟みこむことで作製した。この電気化学素子を用いて各種電気化学特性，光物理特性の測定を行った。

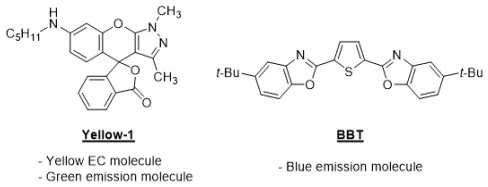


Fig. 1 Chemical structures of photo-functional compounds.

３．結果および考察

作製した電気化学素子中の Yellow-1 の着消色挙動を検討した（Fig. 2）。着色電圧印加前は，素子は可視波長域に吸収を示さず無色透明であった。一方，着色電圧（1.6 V）を印加すると，波長 465 nm 付近に新たな吸収帯が現れ，素子は鮮やかな黄色に色変化を示した。この変化は，Yellow-1 の酸化および対極での BQ の還元によって引き起こされている。次に，同素子の発光特性について検討した。電圧印加前後の発光スペクトルおよび励起光下（波長 375 nm）での写真を Fig. 3 に示す。電圧未印加時は，波長 435 nm をピークとする BBT 由来の発光が観測され，素子は青色の発光を示した。一方着色電圧を印加すると，BBT からの発光が大きく減少するとともに，波長 530 nm をピークとする新たな発光帯が現れ，素子の発光色は緑に変化した。この新しい発光帯は電気化学的に酸化された Yellow-1 由来の発光である。このように BBT と Yellow-1 との混合溶液を用いた電気化学素子の発光色は，Yellow-1 の電気化学的酸化還元反応によって変化させることが可能であることが明らかとなった。

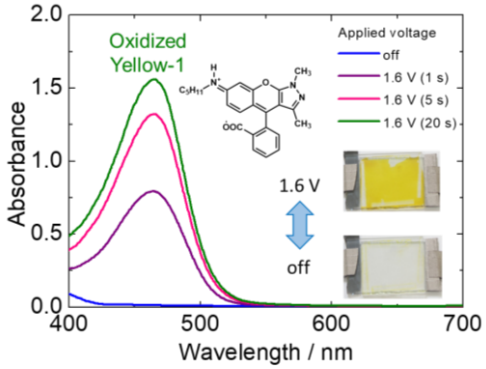


Fig. 2 Change of absorption spectra of the electrochemical cell during voltage application.

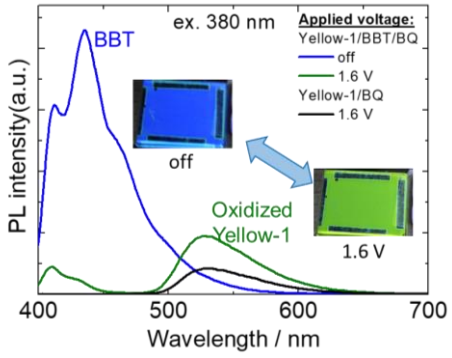


Fig. 3 Change of photo-luminescence spectra of the electrochemical cells during voltage application.

(1) K. Kanazawa, K. Nakamura, and N. Kobayashi, *Chem. Select.*, **3**, 9672 (2018); K. Kanazawa, Y. Komiya, K. Nakamura, and N. Kobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 16979 (2017), etc.
(2) K. Kanazawa, K. Nakamura, and N. Kobayashi, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 6026 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R09

銀析出型マルチカラーEC と青色電気化学発光を発現できる反射・発光表示素子

○古川慶太，榎本光臣，中村一希，小林範久（千葉大院工）

Reflective and Emissive Displaying Device based on Silver-deposited Multicolor EC and Blue Electrochemiluminescence

Keita Furukawa, Koshin Enomoto, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayashi (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

１．目的

表示素子への展開が期待されている電気化学反応として、着色反応であるエレクトロクロミズム(EC)と発光反応である電気化学発光(ECL)が知られている。これまでに我々は、単一素子内にこの 2 つの反応機構を組み込むことで着色と発光の切り替えが制御可能であることを報告してきた[1]。本報では、銀析出型マルチカラーEC[2] と、交流駆動型青色 ECL を融合させた反射・発光表示素子について検討を行った。

２．実験

ECL 材料として 9,10-diphenyl anthracene(DPA)を 10 mmol L^{-1}、EC 材料として $AgNO_3$ を 10 mmol L^{-1}、メディエータとして $CuCl_2$ を 10 mmol L^{-1}、支持電解質として Tetra-n-buthylammonium chloride(TBACl) を 100 mmol L^{-1}、ゲル化剤として polyvinyl butyral(PVB)を 10 wt.%含む N,N-dimethylformamide(DMF)溶液を調製した。この電解液を 300 μm のシリコーンスペーサを介して ITO 電極で挟み込み 2 極型電気化学素子を作製した。同素子を用いて反応電荷量が 120 mC となるまで−2.9 V、または−3.5 V の直流電圧(DC)を素子に印加することで EC 特性を、±3.5 V, 50 Hz の矩形波交流電圧(AC)を印加することで ECL 特性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、作製した素子に対し直流電圧(DC)を印加した際の素子の外観を示す。電圧を印加していない初期状態では、素子は無色透明(Fig, 1(a))であったのに対し DC−2.8 V を印加すると、銀の析出により鏡面状態となった(Fig, 1(b))。同素子にさらに高い DC−3.5 V を印加すると黒色状態が発現し、定電圧ではなくステップ電圧を印加することで有彩色が発現した(Fig, 1(c)(d))。このような多様な EC 特性について電気化学的な解析や析出銀状態の観察から検討を行った。DC−2.8 V 印加時は式(1)に示すような Ag^+の直接的な還元反応のみ起こり、比較的粒径の揃った銀ナノ粒子が電極上に均一に分布することで鏡状態になることが分かった。一方、DC–3.5 V 印加時では、式(1)に加え式(2)に示すような DPA の還元反応や式(3)に示す $DPA^{\cdot -}$と Ag^+間の電子移動が協奏的に起きることで、銀ナノ粒子が電極に対し垂直方向にも生成し、多孔質な構造を形成したため、黒色状態を発現した。またステップ電圧により、析出銀粒子密度や粒子形状を制御することで有彩色が発現できたと考えられる[2]。

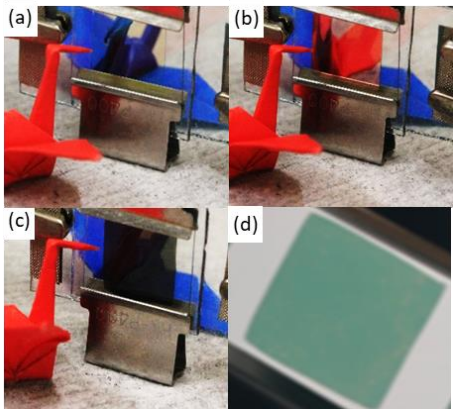


Fig. 1 Photographs of the electrochemical device (a) at initial state, (b) DC −2.8 V (c) DC −3.5 V, and (d) V_1 = –4.0 V, t_1 = 20 ms; the second voltage V_2 = −2.0 V, t_2 = 20 s.

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag \quad (1)$$

$$DPA + e^- \rightarrow DPA^{\cdot -} \quad (2)$$

$$DPA^{\cdot -} + Ag^+ \rightarrow DPA + Ag \quad (3)$$

Fig. 2 に、作製した素子に対し AC±3.5 V, 50 Hz の矩形波交流電圧を印加した際の ECL スペクトルを示す。DPA と支持電解質のみを含む電解液では、430 nm をピークに持つ DPA 由来の青色 ECL が観測された。それらに加え Ag^+および Cu^{2+}を溶解させた素子においても(赤線)、DPA 単体の場合と同様の青色 ECL が観測された。これより、Ag^+および Cu^{2+}共存下でも、DPA 由来の青色 ECL が発現可能であることが明らかとなった。

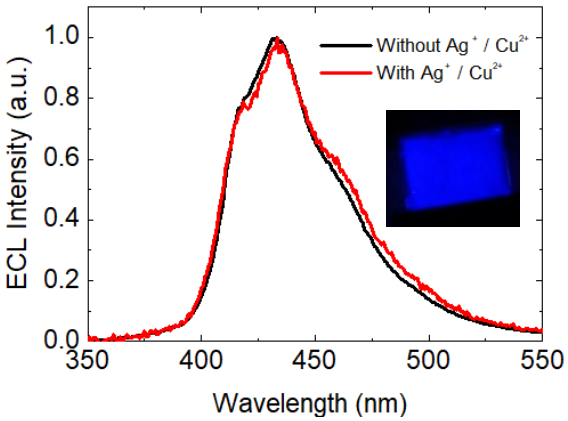


Fig. 2 Normalized ECL intensity of ECL devices (black line; DPA and TBACl solution, red line; DPA, TBACl, $AgNO_3$ and $CuCl_2$ solution).

以上、単一素子において透明状態から銀電解析出型 EC によるマルチカラー発色と DPA 由来の交流駆動青色 ECL の両方を発現可能な新規表示素子を構築した。

(1) S. Tsuneyasu et al., *Adv. Mater. Technol.*, 6, 2000881 (2021).
(2) A. Tsuboi et al., *Adv. Mater.*, **25**, 3197 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R10

電気化学発光素子のための青色発光材料の検討とその性能評価

○岩井一真，青木　純（名工大院工）

Blue luminescent materials for light emitting electrochemical cells and their performance evaluation.

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。イリジウム錯体を用い、その配位子を変えることで赤、緑、青と光の三原色すべてを発光させることができる。しかし、青色発光については他の色と比較して高性能なものは開発されていない課題がある。本研究では 2 種類の配位子 dphtz と phpzpy、それを用いた Ir 錯体 $Ir(dphtz)_2(phpzpy)(TFSI)$を合成した。この錯体を発光層に用いた青色 LEC と典型的な発光材料である $Ir(ppy)_2(bpy)(TFSI)$を発光層に用いた黄色 LEC の性能を比較することで、青色 LEC の性能が低い原因の解明を目指した。そのために新たな性能評価方法の検討を行った。

２．実験

デバイスの作製法として透明導電膜のパターン化 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 Ir 錯体と PMMA(ポリメタクリル酸メチル)とイオン液体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 の性能を評価には、定電流駆動を採用した。定電流駆動ではデバイス内での電気二重層の形成とともに印加電圧が減少するため、最低限の印加電圧で駆動でき、定電圧駆動と比較して優位性があると考えられる。

３．結果および考察

青色 LEC と黄色 LEC の二種類を定電流 2 mA で駆動した際の電圧、輝度応答を測定し、Fig.1 に示した。電圧応答のグラフを見ると、2 種類の LEC とも素子への過剰電圧を避けるため設定した上限電圧 4.5V が 60 秒あたりから下がった。これは電極近傍で電気二重層を形成しており、注入障壁を下げていることを示している。青色発光の方が黄色発光よりも高エネルギー発光であることから、青色 LEC の発光材料の $Ir(dphtz)_2(phpzpy)(TFSI)$は黄色 LEC の $Ir(ppy)_2(bpy)(TFSI)$よりもバンドギャップの大きい錯体を用いている。そのため 180 秒後の電圧値は青色 LEC の方が高い値を示している。輝度応答図を見ると、黄色 LEC では最大輝度約 700 cd/m^2 を 180 秒後まで維持していることがわかる。一方、青色 LEC では最大輝度約 70 cd/m^2 を示し、その後輝度は下がっていくことがわかり、青色 LEC と黄色 LEC の性能の違いが明らかとなった。この原因として、定電流 2.0 mA 駆動では青色発光材料 $Ir(dphtz)_2(phpzpy)(TFSI)$が分解している可能性があげられる。

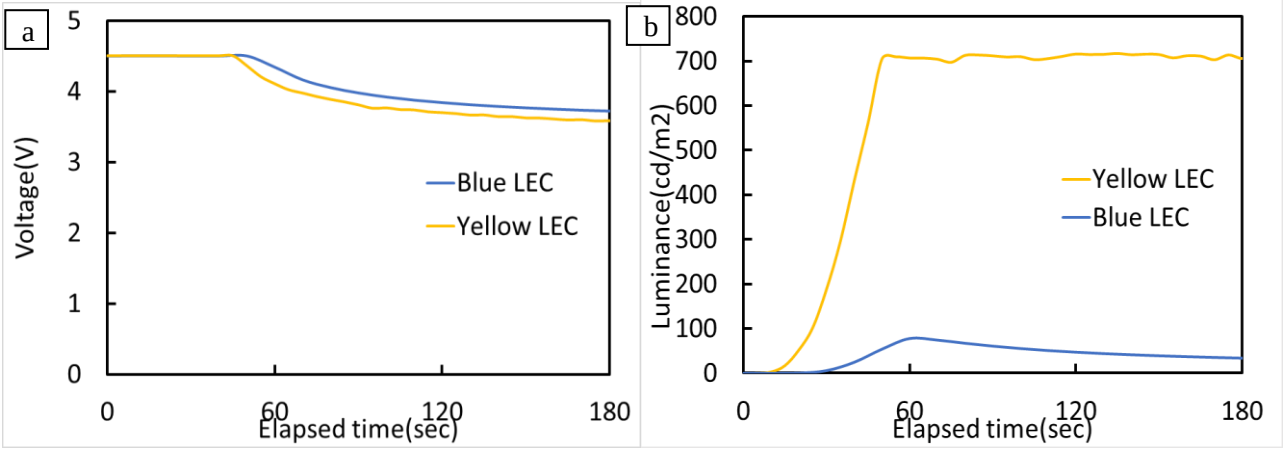


Fig.1 Plots of luminance and voltage obtained from two kind LECs vs. time under the driving constant current with upper limited voltage of 4.5 V. (a: Voltage graph b: luminance graph)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション1（一般講演）

座長:南本 大穂(北海道大学)

2021年3月22日(月) 09:00 ～ 10:00 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1S01(一般講演)] イオン液体／金属スパッタリングによる固溶型 AuRh合金ナノ粒子の合成と酸素還元反応に対する電極触媒活性

○秋吉 一孝[1,2]、渡辺 夢三[1]、亀山 達矢[1]、川脇 徳久[3]、桑畑 進[4]、鳥本 司[1,2] （1. 名古屋大学、2. 名古屋大学VBL、3. 東京理科大学、4. 大阪大学）

09:00 ～ 09:15

[1S02(一般講演)] 疎水性金属ポルフィリン錯体を内包したミセル型カプセルの電気化学挙動

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

09:15 ～ 09:30

[1S03(一般講演)] アルカリ溶液中での Pd基本指数面および高指数面の ORR活性における面・カチオン依存性

○木口 史也[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大学）

09:30 ～ 09:45

[1S04(一般講演)] Electrocatalytic nitrate reduction on Pt-Pd nanoparticle-modified FTO electrodes

○Sarker Abinash Chandro[1]、加藤 優[1]、八木 一三[1] （1. 北海道大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

1S01

イオン液体／金属スパッタリングによる固溶型 AuRh 合金ナノ粒子の合成と酸素還元反応に対する電極触媒活性

○秋吉一孝[1,2]，渡辺 夢三[1]，亀山 達矢[1]，川脇徳久[3]，桑畑 進[4]，鳥本 司[1,2]
（名大院工[1]，名大 VBL[2]，東理院理[3]，阪大院工[4]）

Synthesis and electrocatalytic reactivity of AuRh alloy nanoparticles by ionic liquid/metal sputtering
Kazutaka Akiyoshi[1,2], Yumezo Watanabe[1], Tatsuya Kameyama[1], Tokuhisa Kawawaki,[3] Susumu Kuwabata[4] and Tsukasa Torimoto[1,2] (Nagoya Univ.,[1] Nagoya Univ. VBL,[2] Tokyo Univ. of Science,[3] Osaka Univ.[4])

１．目的

Pt は燃料電池の電極触媒として、室温下で高い反応活性を示すことから実用化もされているが高価なため、Pt 使用量の低減や Pt フリーな代替金属材料の開発が急がれている。これまでに私たちは、減圧下でイオン液体に対して金属スパッタリングを施す手法（イオン液体／金属スパッタリング法）[1] により、AuPt[2] や AuPd[3] などの合金ナノ粒子を数 nm サイズで簡便に作製することに成功した。これら粒子は、安定化のための保護剤が不要で、表面が未修飾な粒子が得られるため、高活性な電極触媒としての応用が期待できる。本研究では、バルクでは全率固溶しない Au と Rh を対象とし、イオン液体／金属スパッタリング法により Au と Rh を同時スパッタリングして AuRh 合金ナノ粒子を作製した。さらに、それをカーボンブラック（CB）に担持して電極触媒とし、酸素還元反応（ORR）に対する電極触媒活性を評価した。

２．実験

イオン液体である N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム テトラフルオロボレートに対し、スパッタ電流値 20 mA、Ar ガス圧 3.0 Pa の条件で、Au 表面割合の異なる Au-Rh 交互配列ターゲットをスパッタリングすることで、様々な組成の AuRh ナノ粒子を得た。得られたナノ粒子分散イオン液体に CB 粉末を添加し、300℃の温度条件で 30 分加熱することで、CB 担体表面に AuRh ナノ粒子を担持した（AuRh/CB）。

３．結果および考察

Au : Rh = 44 : 56 の組成を持つ AuRh/C の TEM 像を Fig. 1 に示す。粒径が約 2.4 nm の球状 AuRh ナノ粒子が CB 粒子表面上に担持されたことがわかる。AuRh ナノ粒子は Au と Rh の組成比に応じてサイズが変化し、粒子中の Au 含有率が増大するにつれて粒径は 1.9 nm から 8.8 nm へと増加した。AuRh/CB の XRD パターンを Fig. 2 に示す。いずれの組成の AuRh 粒子も fcc 構造を持ち、各回折ピークは、Au および Rh からの対応する回折ピークの中間に位置した。さらにその位置は、Rh 含有率が増大するにつれて高角度側へシフトした。XRD 測定より格子定数を求めると、粒子組成に対して直線的に変化して Vegard 則によく一致した挙動を示し、担持された粒子が AuRh 合金からなることが示唆された。また、XAFS 測定からも、ナノ粒子中での Au と Rh の均一な合金形成が確認され、バルク結晶とは大きく異なるものとなった。

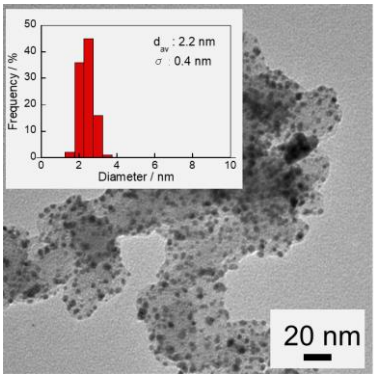


Fig. 1. A TEM image of AuRh/CB (Au : Rh = 44 : 56).

AuRh/CB を回転リング・ディスク電極上に担持し、0.5 M KOH 水溶液中で ORR に対する触媒活性を評価した。0.85 V vs. RHE よりも負電位側で観察されたカソード電流の値は Au/CB あるいは Rh/CB よりも大きくなり、Au と Rh の合金化により ORR 電極触媒活性が向上したことがわかった。

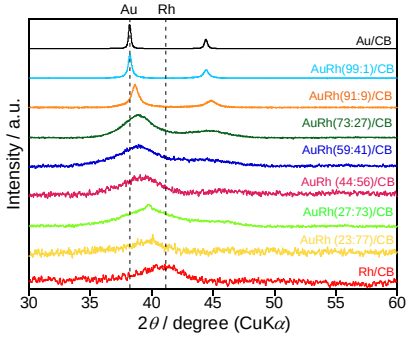


Fig. 2. XRD patterns of AuRh/CB.

(1) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, and S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett*., **89**, 243117 (2006).
(2) S. Suzuki, T. Suzuki, Y. Tomita, M. Hirano, K. Okazaki, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *CrystEngComm*, **14,** 4922 (2012).
(3) M. Hirano, K. Enokida, K. Okazaki, S. Kuwabata, H. Yoshida, and T. Torimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15,** 7286 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1S02

疎水性金属ポルフィリン錯体を内包したミセル型カプセルの電気化学挙動

丸山雪菜[1]，織口 咲[1]，吉沢道人[2]，○吉本惣一郎[1]（熊本大学[1],東京工業大学[2]）

Electrochemical Behavior of Micelle Capsules Containing Water-insoluble Metalloporphyrins

Y. Maruyama[1], S. Origuchi[1], M. Yoshizawa[2], S. Yoshimoto[1]
(Kumamoto Univ.[1] TokyoTech[2])

１．目的　近年，空隙を有する分子カプセルに関する研究が注目を集めている。Fig. 1a に示す両親媒性の V 字型アントラセン分子 **1** は水中で自己集合してミセルを形成し，種々の難溶性化合物の可溶化を達成している[1)]。本研究では，ゲスト分子として疎水性の鉄ポルフィリン錯体および鉄フタロシアニンに着目し，その電気化学測定をおこなうことで内包ゲスト分子が芳香環ミセル型カプセルの特性に及ぼす影響を調査した。

２．実験　ゲスト分子として，クロライドが配位した鉄テトラフェニルポルフィン（FeClTPP），同じくテトラ(4-ブロモフェニル)ポルフィン（FeClTBrPP），および鉄フタロシアニン（FePc）を用いた。ホスト分子とゲスト分子を 2:1 の割合でグライディングした後，超純水を加えホスト濃度 0.5 mM のゲスト内包溶液を調製した。この内包溶液の支持電解質（0.1 M H_2SO_4, 0.1 M Na_2SO_4, 0.1 M NaOH）中での UV-vis スペクトルを測定し，溶存溶液および時間経過による内包状態の変化を追跡した。また、作用極にマイカ上に蒸着した Au 電極を用いて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おこなった。さらに，原子間力顕微鏡（AFM）による表面観察も行った。

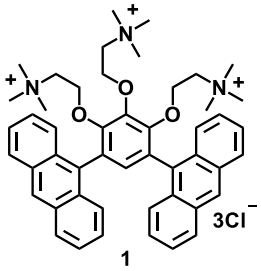


Fig. 1 Chemical structure of bent polyaromatic amphiphiles **1**.

３．結果および考察　各ゲスト分子を内包したミセル型カプセルの UV-vis スペクトル測定を行なった。$(\mathbf{1})_n$ のスペクトルは過去の報告[1)]と一致しており 420 nm 付近及び 653 nm 付近に各ゲスト由来の新しい吸収帯が出現していることから，ゲスト分子がミセル型カプセル中に内包されていることを示唆している。FePc に関しては吸収帯がブロードになっていることから会合体の形成が示唆された。さらに，支持電解質溶液中におけるミセル型カプセルの安定性について調査を行なった。酸性，中性，アルカリ性ともに電解質の添加によってポルフィリンあるいはフタロシアニンに由来する吸収帯が時間ともに減少した。内包される分子の構造にもよるが，金属ポルフィリンやフタロシアニンはアルカリ溶液中での吸収帯の減少がやや早い傾向があった。

硫酸溶液中における酸素還元反応のボルタモグラムを Fig. 2 に示した。鉄ポルフィリン内包ミセルカプセルよりも FePc 内包ミセル型カプセルの酸素還元活性はゲスト単体の吸着系よりも優れていた。電極表面に吸着した FePc は酸素から過酸化水素への 2 電子還元反応を示すが，Fig. 2 より FePc 内包ミセル溶存溶液の還元電位はゲスト単体の還元電位よりもおよそ 0.35 V ポジティブ側にシフトすることから，ミセル型カプセル内で酸素還元反応が生じており，ミセル型カプセルに内包された FePc はナノリアクターとして効果的に作用する可能性を示している。

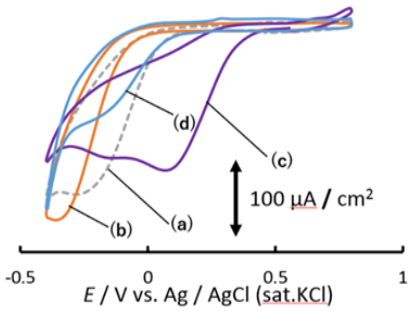


Fig. 2 CV profiles of Au / mica in 0.1 M H_2SO_4 in the absence (a) and presence of (b) $(\mathbf{1})_n$, (c) $(\mathbf{1})_n \supset$FePc, (d) FePc-modified Au(111) electrode under O_2 atmosphere. Scan rate was 50 mV s^{-1}.

以上の結果から，ゲスト内包ミセル型カプセルの安定性はゲスト分子の構造に依存すること，またミセル型カプセルは酸素分子が入る空隙を有している，あるいは酸素のミセルカプセル内部への進入を可能にするミセルの組み替えが生じていることが示された。

【参考文献】

(1) K. Kondo, M. Yoshizawa *et al. Chem.-Eur. J.*, **2015**, *21*, 12741. & *Chem.-Eur. J.*, **2017**, *23*, 16710 (Minireview).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1S03

アルカリ溶液中での Pd 基本指数面および高指数面の ORR 活性における面・カチオン依存性

○木口史也，中村将志，星　永宏（千葉大）

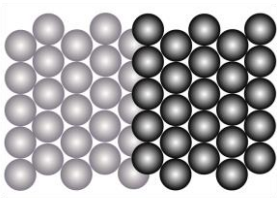
Structural and cation dependence of the ORR activity on the low and high index planes of Pd in alkaline solutions

Fumiya Kiguchi, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

燃料電池の普及のためにはPtに代わる酸素還元反応(ORR)が高活性な電極触媒が求められている。0.1 M $HClO_4$中において、Pd(100)は、Ptで最高活性を示すPt(110)より3倍ORR活性が高い[1,2]。Pd高指数面を用いたORR活性の表面構造依存性の研究は0.1 M $HClO_4$中で行われており、(100)テラスが(111)テラスよりORRを活性化することが分かっている[3]。またアルカリ金属カチオンはPt(111)のORR活性に影響を与えることが知られている[4]。しかし、Pd高指数面を用いてアルカリ溶液中でのORR活性を系統的に研究した例は皆無である。

本研究ではアルカリ溶液中でPd基本指数面および高指数面を用いてORR活性に対する面依存性およびカチオン依存性を系統的に調査した。Fig. 1にPd(553) = 5(111)-(111)の剛体球モデルを高指数面の一例として示す。



(553) = 5(111)-(111)
Fig.1 Hard sphere model of Pd(553).

２．実験

作用極には *n*(111)-(111)系列、*n*(111)-(100)系列、*n*(100)-(111)系列および *n*(100)-(110)系列の *n*=2, 3, 5, 9, ∞電極を用い、参照極には RHE を使用した。酸素飽和アルカリ溶液(0.05 M XOH (X = Li, Na, K, Cs))中で回転ディスク電極を用いて、電位走査速度 10 mV / s で 0.2 V(vs. RHE)から 1.0 V(vs. RHE)に正方向に電位を走査した。0.90 V(vs. RHE)での面積比活性(j_K)により ORR 活性評価を行った。

３．結果および考察

Pd 基本指数面((100), (111), (110))のアルカリ溶液中の面積比活性を Fig. 2 に示す。全てのアルカリ溶液において Pd(110) < Pd(100) < Pd(111)の順に活性が増加した。0.1 M $HClO_4$ 中の活性が Pd(110) < Pd(111) < Pd(100)であるため、Pd(111)と Pd(100)の序列が変わっている。さらに Pd(111)は Pt(111)と同様に $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$の順に ORR 活性が増大しておりカチオン依存性が存在するが、Pd(100)と Pd(110)にはカチオンによる影響がほとんどない。

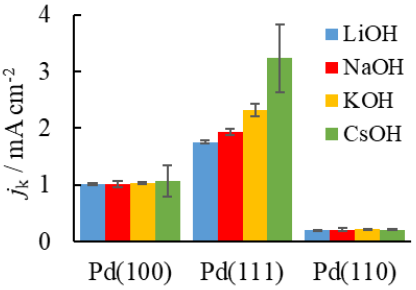


Fig. 2 ORR activity on the low-index planes of Pd in 0.05 M XOH (X = Li, Na, K, Cs)

0.05 M KOH 中で Pd 高指数面を用いて ORR の結晶面依存性を調べた。ORR 活性とテラス原子密度との関係を Fig. 3 に示す。(111)テラスを持つ二つの系列はテラス原子密度に比例して活性が増加しているが、(100)テラスを持つ二つの系列は *n*=5 以上で活性値が頭打ちになっている。また両系列のプロットはほぼ同一直線上にある。これらからアルカリ溶液中の Pd ではステップの構造は活性に関与せず、(111)テラスが活性向上に最も寄与している。0.1 M $HClO_4$ 中では(100)テラスが(111)テラスより ORR を活性化させていたが、アルカリ溶液中では逆の結果となった。

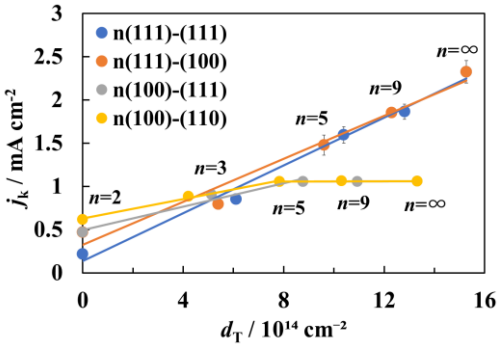


Fig. 3 Relationship between ORR activity and terrace atomic density on the high-index planes of Pd

４．謝辞

本研究の一部は，NEDO「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／先進低白金化技術開発」の委託を受けて実施された．

1. S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, *J. Phys. Chem.* C, **113**, 12625 (2009)
2. N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, **112**, 899 (2013).
3. A. Hitotsuyanagi, S. Kondo, M. Nakamura, N. Hoshi, *J. Electroanal. Chem.*, **657**, 123 (2011).
4. D. Strmcnik, K. Kodama, D. van der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic. *Nat. Chem.* **1**, 466 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1S04

Electrocatalytic nitrate reduction on PtPd nanoparticle-modified FTO electrodes

Abinash Chandro Sarker,[1] Masaru Kato,[1] and Ichizo Yagi[1] (Hokkaido Univ.[1])

1. Purpose

Contamination of nitrate anions (NO_3^-) in groundwater causes health threats including methemoglobinemia (blue baby syndrome) and cancer [1] and environmental issues such as global warming [2]. Nitrate can be removed using electrocatalysts. The modification of noble metals of Pt and Pd with p-block metal adatoms including Sn significantly increases their NO_3^- reduction activity, in which interfaces between noble metals and p-block metal adatoms act as catalytic active sites [3]. In a previous study, Pt/Sn interfaces on Pt nanoparticle (NP)-modified fluorine-doped tin oxide (FTO) electrode (Pt/FTO) were confirmed to be highly efficient active sites for the electrocatalytic NO_3^- reduction reaction (NO_3RR) [4]. However, the role of interfaces between noble metal NPs and Sn in the NO_3RR is still unknown. In this work, to understand the role of PtPd/Sn interface, Pt/FTO, Pd/FTO and PtPd/FTO electrodes were prepared by an Arc-plasma deposition (APD) method and electrochemical reduction of nitrate (NO_3^-) and its intermediates including nitrite (NO_2^-), nitric oxide (NO), and nitrous oxide (N_2O) were studied on them.

2. Experiments

Pt and/or Pd NPs were deposited on FTO substrates using an APD technique and characterized them by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), TEM (transmission electron microscopy) and EDS (energy dispersive spectroscopy) mapping. Cyclic voltammograms (CVs) of the electrodes for NO_3RR were recorded in a 0.1 M $HClO_4$ aqueous solution containing 0.01 M $NaNO_3$ at a sweep rate of 10 mV s^{-1} under Ar. For NO and N_2O reduction CVs were recorded under NO/Ar and N_2O/Ar, respectively.

3. Results and Discussion

Pt and Pd NPs deposited on substrates by the APD were characterized by TEM (Fig.1). APD–Pt/FTO electrodes with Pt coverage (θ_{Pt}) ≈ 0.63 maximized NO_3RR activity: a current density of ca. 1.88 mA cm^{-2} at +0.16 V vs. RHE. This current density was comparable to a previously reported value of 1.2 mA cm^{-2} for APD–Pt/FTO electrode in the same experimental condition [4]. APD–Pd/FTO electrodes with θ_{Pd} ≈ 0.53 showed the highest NO_3RR activity of ca. 0.57 mA cm^{-2} at +0.16 V vs. RHE in the Pd/FTO electrodes. The APD–Pt/FTO electrode with θ_{Pt} ≈ 0.63 showed higher NO_3RR activity than the APD–Pd/FTO electrode with θ_{Pd} ≈ 0.53. The co-deposition of Pt and Pd NPs on FTO electrode (APD–PtPd/FTO) increased NO_3RR activity up to ca. 2.24 mA cm^{-2} at +0.16 V vs. RHE. Because, PtPd NPs on glassy carbon electrode (APD–PtPd/GC) showed almost no activity, PtPd/Sn interfaces are crucial for the electrocatalytic NO_3RR. CVs of APD–PtPd/FTO electrodes were also recorded for electrocatalytic N_2O reduction reaction (N_2ORR). The results indicate that PtPd/Sn interfaces are effective not only in the NO_3RR but also N_2ORR to N_2. To understand electronic effects, XPS of the electrodes was performed. The APD–PtPd/FTO electrode showed positive binding energy shift in the Pt 4f and Pd 3d regions compared with APD–Pt/FTO and APD–Pd/FTO electrodes [5], indicating that the charge transfer occurs from noble metal NPs to FTO.

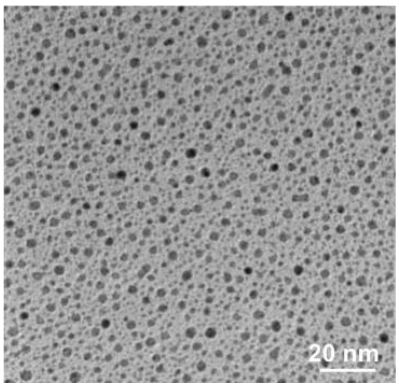


Fig. 1. TEM image of PtPd NPs.

(1) M. Kato, M. Okui, S. Taguchi, and I. Yagi, *J. Electroanal. Chem.* **800,** 46 (2017).
(2) B. Wang, and X. Li, *Anal. Chem.* **70,** 2181(1998).
(3) J. Yang, F. Calle-Vallejo, M. Duca, and M.T.M. Koper, *ChemCatChem* **5,** 1773 (2013).
(4) M. Kato, A. Araki, Y. Hara, S. Taguchi, and I. Yagi, *Electrochem.* **86,** 220 (2018).
(5) D. Dang, H. Zou, Z. Xiong, S. Hou, T. Shu, H. Nan, X. Zeng, J. Zeng, and S. Liao, *ACS Catal.* **5,** 4318 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション2（学生講演）

座長:保田 諭(日本原子力研究開発機構)

2021年3月22日(月) 10:00 ～ 10:30 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1S05(学生講演)] *In situ*赤外分光法による Ni^{2+}-Cu^{2+}共存層状二酸化マンガン上でのアンモニア酸化反応機構解析

○森永 明日香[1]、白井 敬介[1]、名木田 賢治[1]、堤 宏守[1]、中山 雅晴[1]、片山 祐[1] （1. 山口大院創）

10:00 ～ 10:15

[1S06(学生講演)] 単一金属原子触媒が示す窒素電解還元能の第一原理計算を用いた理論的解析

○大橋 圭太郎[1]、杉本 梨乃、原田 隆史[2]、神谷 和秀[1,2]、中西 周次[1,2] （1. 大阪大学大学院基礎工学研究科、2. 太陽エネルギー化学研究センター）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1S05

In situ 赤外分光法による Ni^{2+}-Cu^{2+}共存層状二酸化マンガン上でのアンモニア酸化反応機構解析

○森永明日香，白井敬介，名木田賢治，堤宏守，中山雅晴，片山祐（山口大院創）

Understanding Electrochemical Ammonia Oxidation Reaction on
Ni^{2+}-Cu^{2+} Co-intercalated Layered Manganese Dioxide by *In Situ* Infrared Spectroscopy
Asuka Morinaga, Keisuke Shirai, Kenji Nagita, Hiromori Tsutsumi, Masaharu Nakayama, and Yu Katayama
(Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.)

１．目的

電気化学的アンモニア酸化反応(AOR)は、高効率な NH_3 含有廃水処理法として注目されている。Ni および Cu は、単体では AOR 不活性であるが、Ni-Cu 共存下では NO_x を主生成物とする AOR が進行する [1]。しかし、Ni-Cu 共存下でのみ AOR 活性を示す理由、またその詳細な反応メカニズムは明らかになっていない

本研究では、触媒を単一イオンレベルまで孤立化でき、高い触媒利用効率が報告されている層状マンガン酸化物 [2] (MnO_2)の層間に Ni^{2+}と Cu^{2+}をインターカレートし、新規 Ni^{2+}–Cu^{2+}触媒を開発した。さらに、*in situ* 表面増強赤外分光法(SEIRAS)により、その 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、その反応中間体と NH_4Cl 添加時の拡散過程を SEIRAS より観察した。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。IR の参照スペクトルは、NH_3 非存在下での開回路電位(Fig. 2a)または NH_3 存在下での 1.0 V_{RHE} (Fig. 2b)のものを用いた。

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 非存在下では、1.3–1.4 V_{RHE} で Ni^{2+}酸化ピークと、>1.55 V_{RHE} で酸素発生反応(OER)由来の酸化電流が観測された。一方、NH_3 存在下では 1.4–1.8 V_{RHE} で酸化電流が増加し、Ni^{2+}–Cu^{2+}共存下での AOR の進行が示唆された。

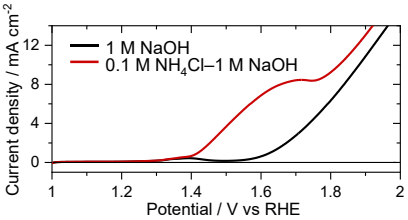


Fig. 1 LSVs of NiCu/MnO_2 in 1 M NaOH with and without 0.1 M NH_4Cl at a scan rate of 10 mV s^{-1}.

Fig. 2a に Ni/MnO_2、Cu/MnO_2 および NiCu/MnO_2 薄膜における NH_4Cl 添加前後の SEIRA スペクトルを示す。Ni/MnO_2 および NiCu/MnO_2 薄膜において、水和 NH_x ピークが 1450 cm^{-1} 付近に観測された [3]。これより、NH_3 は Ni^{2+}と相互作用して AOR の初期ステップである触媒的脱水素化(NH_3→NH_x)が進行することが示唆された。次に、Fig. 1 と同時に測定した SEIRA スペクトルにより、反応中間体を解析した。まず、Ni^{2+}の酸化(1.3–1.4 V_{RHE})と共に、水和 NH_x ピーク(1455 cm^{-1})の強度減少と脱水 NH_x ピーク(1421 cm^{-1})の強度増大が観察された(Fig. 2b)。これより、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。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、NO (1527 cm^{-1})、NO_2 (1337 cm^{-1})および N_2H_4 (1282 cm^{-1})のピーク強度が増大した。高電位領域では、OER との競争により中間体 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 AOR の副反応が進行し、NO および NO_2 が生成したと考えられる。

以上より、Ni^{2+}–Cu^{2+}共存下では、Ni^{2+}近傍で脱水素化された NH_x が、Ni^{2+}の酸化に伴い Cu^{2+}へと移譲され、1.4–1.8 V_{RHE} で Cu^{2+}近傍にて電気化学的に酸化されることが明らかになった。

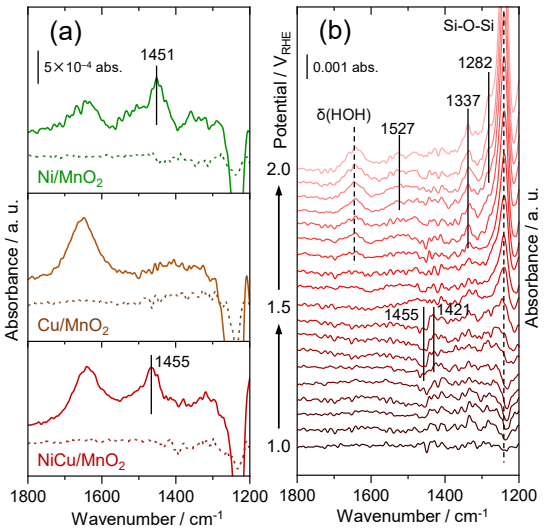


Fig. 2 (a) ATR-SEIRA spectra of Ni/MnO_2, Cu/MnO_2, and NiCu/MnO_2 before (solid line) and after (broken line) 0.1 M NH_4Cl addition. (b) *In situ* ATR-SEIRA spectra of NiCu/MnO_2 acquired simultaneously with the LSV (Fig. 1) in 0.1 M NH_4Cl–1 M NaOH.

(1) W. Xu *et al., Appl. Catal. B*, **237**, 1101–1109 (2018).
(2) M. Nakayama *et al., Electrochem. Commun.*, **105**, 106492 (2019).
(3) Y. Yao *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 1496−1501 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1S06

単一金属原子触媒が示す窒素電解還元能の第一原理計算を用いた理論的解析

○大橋圭太郎，原田隆史，神谷和秀，中西周次（大阪大学）

Rational Design of Electrocatalysts Comprising Single-Atom Modified Covalent Triazine Frameworks for Dinitrogen Reduction Reaction : a First-Principle Study

Keitaro Ohashi, Takashi Harada, Kazuhide Kamiya, and Shuji Nakanishi (Osaka Univ.)

１．目的

窒素分子の電気化学還元(NRR)によるアンモニア合成は、温和な条件で進行することから、オンサイトオンデマンド型の技術としてその発展が強く望まれている。我々は強固な N-N 結合を効率的に活性化することが可能な電極触媒材料として、不均一担体上に単一の金属原子が固定化された単一金属原子触媒(SAC)に着目した。トリアジンを骨格に有する多孔性高分子群である共有結合性トリアジン構造体(CTF)はその孔内に窒素や硫黄などのヘテロ元素を豊富に含有し、凝集しやすい単核金属中心を安定に保持できることから、SAC の基盤材料として好適である．実際に当研究室ではこの M-CTF が酸素還元(ORR)や二酸化炭素還元などに特異な反応性を示す電極触媒として機能することを明らかにしてきた[1]。しかし、NRR に対して最適な金属種や配位構造などは明らかになっていない。そこで本研究では NRR に高い活性を有する M-CTF の設計指針を得ることを目的に、第一原理計算を用いて金属中心とその配位数に対する NRR 中間体の吸着能を体系的に評価した。

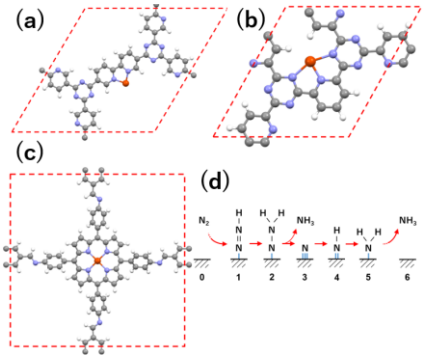


Figure 1. Implemented structures of (a) M-N_2 (b)M-N_3 (c)M-N_4. (d)reaction pathway of Nitrogen reduction reaction

２．実験

DFT 計算コードとして PHASE/0 を採用し、交換相関ポテンシャルには密度勾配近似(GGA-PBE)を，電子状態計算には PAW 法を使用した。電荷密度のカットオフエネルギーは 400Ry を用い、k 点メッシュは 2×2×1 の逆格子空間をサンプリングした。図 1(a)～(c)に示す配位数の異なる M-CTF をモデルに用いて、図 1(d)に示す 0～6 ステップでの NRR 中間体の安定性を評価した。

３．結果および考察

まず、3 配位を有する M-CTF（M-N3）に着目した。律速段階を明らかにするため、-0.49 V vs CHE における NRR の自由エネルギーダイヤグラムを求めた（図 2)。後周期金属(Co,Ni,Cu)では N-N 結合の活性化が必要な 0→1, 1→2、2→3 のいずれかの段階が、前周期金属(V, Cr, Mn)では生成物の脱離過程である 5→6 がそれぞれ律速段階であることが確認された。また、遷移金属の中間の周期に位置する Fe-N_3 はすべての素反応が発エルゴンであることが明らかとなった。

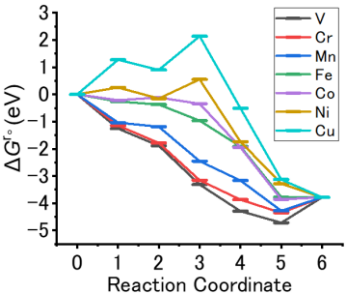


Figure 2 Free energy(Δ*G*) diagram in each reaction pathway for M-N_3

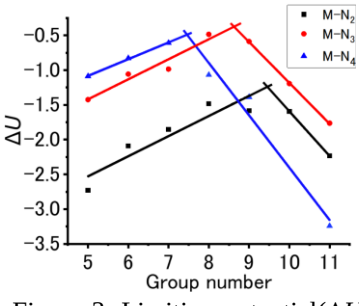


Figure 3. Limiting potential(Δ*U*) for M-N_2, M-N_3 and M-N_4 against d-electron number

次に配位数依存性について明らかにするため、M-N_2,M-N_3,M-N_4 の d 電子数に対して、図 1(d)の全素反応が発エルゴン反応になる電位(Δ*U*)をプロットした（図 3)。Δ*U* が最大になる金属種は、配位数が増えるほど前周期へシフトしているのが確認された。配位数が多い金属中心は、立体障害が大きくかつ相互作用可能な d-軌道が少ない。そのため、中間体の吸着が弱くなった結果、吸着の強い、より前周期へと最適な金属種がシフトしたと考えられる。図 3 より Fe-N_3 が金属種、配位数を共に考慮した場合においても、NRR に対して最も有望な単一金属原子触媒であることが示唆される。

(1) K. Kamiya, *Chem. Sci.*, **11**, 8339–8349 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション3（学生講演）

座長:保田 諭(日本原子力研究開発機構)

2021年3月22日(月) 10:45 ～ 11:15 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1S07(学生講演)] 酸性中における Ni修飾 Au単結晶電極の水素発生反応

○田中 駿乃介[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1] （1. 千葉大学）

10:45 ～ 11:00

[1S08(学生講演)] 酸性溶液中におけるルテニウム三核クラスター薄膜の電気化学挙動と水素発生に及ぼすアニオンの影響

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

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

1S07

酸性中における Ni 修飾 Au 単結晶電極の水素発生反応

○田中 駿乃介[1]，星 永宏[1]，中村 将志[1]（千葉大[1]）

Hydrogen Evolution Reaction of Single Crystal Au Electrodes Modified with Ni in Acid Solution

Syunnosuke Tanaka,[1] Nagahiro Hoshi,[1] and Masashi Nakamura[1] (Chiba Univ.[1])

１．目的

近年，低炭素社会を実現するために水素燃料が注目を浴びているが，現在利用されている水素の多くは化石燃料の改質によるものである[1]. そこで自然エネルギーによる水電解が注目されている. 水素発生反応(HER)は水の電気分解におけるカソード反応であり，用いられる電極触媒は広く研究されている．水電解の電極触媒には貴金属が用いられており，触媒使用量の削減や卑金属電極触媒の開発が求められている．Co などの卑金属との合金触媒は電子構造を変化させ，優れた活性と耐久性を示すことが報告されている[2,3].

AuNi 微粒子は電位サイクルにより AuNi/Au 構造にコアシェル化し, HER に対して Pt 微粒子と同程度の活性と高耐久を持つことが明らかとなった[4]. 単結晶表面上の表面合金は，表面元素の組成や構造を容易に制御できるため，高活性な触媒探索ためのモデル電極となる[5,6]．本研究では，Au 単結晶表面に Ni を修飾後に加熱して作製した AuNi 表面合金を用いて硫酸溶液中で HER 活性を評価し，HER 活性の表面構造依存性を調査した.

２．実験

火炎溶融法(Clavilier 法)[7]により Au 単結晶を作製し，背面反射ラウエ法を用いて面方位を決定した．Ni の修飾は $NiSO_4$ 溶液中での電析または，電極表面に滴下したのち，Ar + H_2 下で乾燥させる方法で行った[5]．表面に AuNi 合金を構築するため，Ar + H_2 下において誘導加熱炉を用いて 10 分間加熱した．電気化学測定には回転ディスク電極を用いた．HER 活性は Ar 飽和した 0.05 M H_2SO_4 中においてボルタモグラムを測定し，還元電流密度で評価した.

３．結果および考察

Au(111)電極表面に $NiSO_4$ を 1.75 nmol 修飾(Ni 原子 10 層分に相当)した電極の HER ボルタモグラムを Fig. 1 示す. AuNi 表面合金化の温度により HER 活性は大きく変わる．150℃加熱の AuNi 表面合金の活性が最も高い．200℃以上では活性が低下し 250℃の AuNi 表面合金の活性は Ni 修飾前と同程度である．150℃および 250℃における AuNi 表面合金のボルタモグラムを Fig. 2 に示す. Ni 修飾前の Au(111)に対して, 150℃で加熱したものは硫酸の吸着による 0.6~0.8 V のピークが減少している．一方で，250℃で加熱した試料は修飾前と一致した．この結果は，150℃で加熱したものは，AuNi 合金層が形成されるが，250℃で加熱すると Ni がバルク中に拡散し最表面が Au 層に戻ることを示唆する.

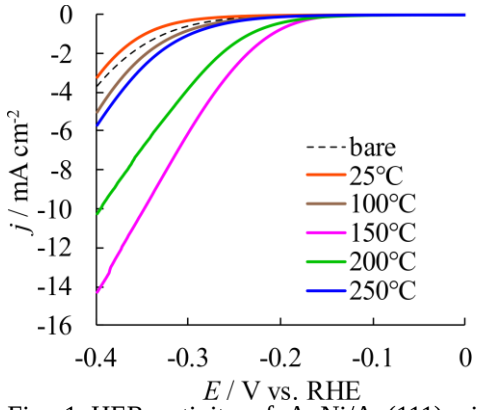


Fig. 1 HER activity of AuNi/Au(111) in 0.05 M H_2SO_4 at scannig rate of 10 mV/s

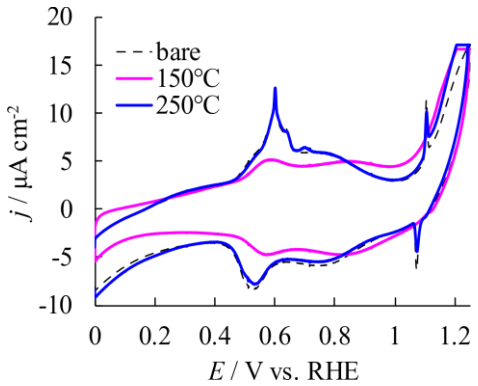


Fig. 2 Voltammograms of AuNi/Au(111) in 0.05 M H_2SO_4 at scanning rate of 50 mV/s

(1) I. Dincer and C. Acar, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 11094 (2014).
(2) T. T. Yang *et al.*, *Chem. Commun.* **52**, 990 (2016).
(3) R. Loukrakpam *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115**, 1682 (2011).
(4) H. Lv *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 5859 (2015).
(5) T. Kumeda *et al.*, *ACS Omega* **2**, 1858 (2017).
(6) G. A. Attard *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **716**, 106 (2014).
(7) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, and R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205 (1980).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1S08

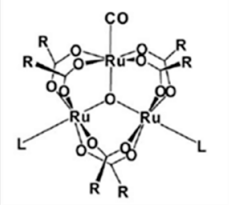
酸性溶液中におけるルテニウム三核クラスター薄膜の電気化学挙動と水素発生に及ぼすアニオンの影響

○湊本 博紀[1], 加藤仁之介[1], 阪本 大貴[1], 西山 勝彦[1], 阿部 正明[2], 吉本惣一郎[1]
（熊本大[1], 兵庫県立大[2]）

Effect on the Anion in Electrolyte Solution for HER on Ru Trinuclear Clusters Thin Film Electrode

Hironori Minamoto[1], Jinnosuke Kato[1], Hiroki Sakamoto[1], Katsuhiko Nishiyama[1], Masaaki Abe[2], Soichiro Yoshimoto[1]
(Kumamoto Univ.[1], Univ. Hyogo[2])

１．目的　ルテニウムイオンを三つ有する三核クラスターは，混合原子価状態を形成する[1]。我々は昨年の春の大会で HOPG 上に形成されたルテニウム三核クラスター薄膜が水素発生反応（HER）の触媒活性を有していること，アルコールを共存させるとさらに HER の過電圧が小さくなることを報告した[2]. 本研究では，前回に引き続きルテニウム三核クラスター **1**（図１）に着目し，その薄膜電極上での HER の触媒機能と電解質アニオンの影響について検討した.



1　R=C_2H_5, L=THF

図１. Ru 三核クラスターの構造式。

２．実験　電気化学測定には，サイクリックボルタンメトリー（CV）あるいはリニアスイープボルタンメトリー（LSV）を用いた. 測定ごとに劈開した高配向性熱分解グラファイト（Highly Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG）を用い，0.5 μM の **1** ジクロロメタンあるいはメタノール溶液をドロップキャストにより修飾したものを作用電極として用いた. 参照電極には，銀／塩化銀電極（Ag/AgCl sat. KCl）または可逆水素電極（RHE），対極には白金プレートを用いた．0.1 Mあるいは0.5 M の硫酸，または過塩素酸中でCV／LSV測定を行った．また，HOPG基板上に吸着した薄膜の構造変化をAFMにより観察した.

３．結果および考察　**1** の薄膜電極は，硫酸中，および過塩素酸中で **1** の Ru^{II}, Ru^{III}, Ru^{III} と Ru^{III}, Ru^{III}, Ru^{III} に由来する可逆な１電子レドックスを 0.70 ～1.10 V vs. RHE 付近に示した．この範囲では，周回を重ねてもレドックス電流は安定であった. 図２に作製された薄膜電極上で観測された HER に伴うリニアスイープボルタモグラムを示す. 清浄な HOPG 電極上では，水素発生に伴う電流密度–10 mA/cm^2 に到達する電位は–1.2 V vs. RHE であったのに対し，**1** の薄膜 HOPG 電極は 10 mA/cm^2 に到達する電位が 0.5 M 硫酸中で約–0.5 V，過塩素酸中では，–0.4 V 付近となった．清浄な HOPG 電極に対して過塩素酸中では約 0.7 V，硫酸中ではさらに 0.1 V ほど低い過電圧を示し，HER 電位がポジティブ側へシフトすることが判明した．**1** の薄膜の構造の点からアニオン依存性を調査するために，HOPG 上に形成された **1** の薄膜の AFM 観察を行った．少なくとも，過塩素酸中では，HER が生じることによって，ドメイン構造の再配列の可能性が示された．現在，硫酸中での HER が構造に及ぼす影響，および電気化学 AFM を用いた *in situ* 測定に取り組んでいる.

このように，電解質溶液の pH だけではなく，電解質アニオンが HER 活性に影響を与えることが判明した.

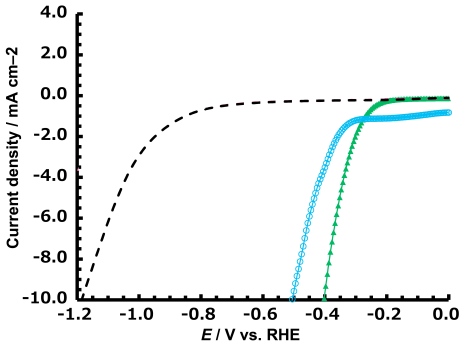


図 2.　0.5 M $HClO_4$（水色），0.5 M H_2SO_4 （緑線）中で得られた **1** の薄膜電極（HOPG）の LSV．点線は，清浄な HOPG 電極上で得られた LSV．掃引速度：50 mV s^{-1}.

1)　Inatomi *et al, Eur. J. Inorg. Chem*. **32**, 4830 (2009).
2)　湊本博紀ら，電気化学会第 87 回大会要旨集（2M01）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション4（一般講演）

座長:八木 一三(北海道大学)

2021年3月22日(月) 11:15 〜 11:45 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1S09(一般講演)] ナノ界面における同位体選択的水素発生反応の効率制御

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

11:15 〜 11:30

[1S10(一般講演)] グラフェンーパラジウム電極を用いた水素同位体分離

○保田 諭[1]、松島 永佳[2]、朝岡 秀人[1]、福谷 克之[3,1] （1. 日本原子力研究開発機構、2. 北海道大学、3. 東京大学）

11:30 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

1S09

ナノ界面における同位体選択的水素発生反応の効率制御

○南本大穂[1]，逢坂　凌[1]，向山義治[2]，村越　敬[1]（[1]北大院理、[2]東京電機大学）

Efficient Control of Isotopic Hydrogen Evolution Reaction at Nano-structured Electrode Interface

Hiro Minamimoto[1], Ryo Osaka[1], Yoshiharu Mukoyama[2], and Kei Murakoshi[1] ([1]Hokkaido Univ., [2]Tokyo Denki Univ.)

１．目的

電気化学的な水素発生反応の高効率な制御に向けては、電極界面における水素原子の吸着・脱離過程を含む非常に複雑なプロセスを詳細に理解することが求められる。これまでに多様な検討がなされた水素発生反応において、特に同位体が存在する系に関しては、複数の反応素過程が協奏的に進行するため、その同位体選択性の精密な制御は極めて困難である。従来では、水素発生の同位体選択性制御に関しては、電極材料設計といったアプローチが主であったが、未だその同位体選択則の明確な制御因子に関する知見は得られていない。これまでに我々は、金属ナノ構造電極を用いることで、通常の電極と比較して飛躍的な同位体選択性が発現することを見出し、将来の同位体選択性自由制御技術の可能性を提案してきた[1]。本研究では、ナノ構造電極において発現する水素発生の同位体選択性に関してさらなる調査を行うことで、高効率な同位体選択性の発現に起因する因子を明らかにすることを目指した。

２．実験

グラッシーカーボン電極(GC)の表面に、ポリチスチレンビーズを用いたテンプレート法により金属ナノ構造体を規則配列したナノ構造担持電極を作製した。作製した電極を作用極、白金板を対極、Ag/AgCl 電極を参照極とした三極式セルを用いて、重水の混合割合を 90 mol%とした 0.5 M Na_2SO_4 水溶液中にて定電位印可により同位体水素発生反応を誘起した。発生した H_2、HD、D_2 を四重極質量分析計によりリアルタイム分析することで、その同位体選択性を評価した。

３．結果および考察

本研究では、ナノ構造電極として Ni ナノ構造と Ag ナノ構造をそれぞれ作製し、それらの電極における同位体選択性について電気化学質量分析法により評価した。同位体水素発生反応の生成物である H_2、HD、D_2 に相当するイオンカレントを検出し、同位体選択性の評価指標である電解分離率(S_D = {[H]/[D]}$_{gas}$ / {[H]/[D]}$_{liquid}$)を算出した。図には、それぞれの電極を用いて、高過電圧領域(η <−1.0 V)において定電位印加により同位体水素発生反応を進行させながら取得した *in-situ* 質量スペクトルを示している。Ni ナノ構造の場合(図上)、D_2 発生の選択性が著しく増加し、通常の電極では主生成物である HD と同程度になるという結果が得られた。一方で、Ag 構造電極を用いた場合は(図下)、前述の結果や通常の Ag 電極と比較して H_2 発生の選択性が著しく向上するという知見が得られた。通常、中性条件、高過電圧条件下において、本系のような重水過剰条件においては、吸着重水素と溶液中のプロトンとの会合脱離が反応律速段階となるため、HD が主要な生成物になる。しかしながら、本系においては、それぞれのナノ構造電極において HD 生成に対して特有の同位体選択性が発現することが明らかになった。これは使用する金属に依存して吸着する分子の電子系が選択的に変調されるという興味深い事実を示唆している。この結果の詳細な理解に向けて、各素過程の速度定数を基準にした速度論的検証により各素過程における速度定数を算出したところ、特異的な吸着原子形成過程の変調が、異常同位体選択性に寄与しているという知見を得た。

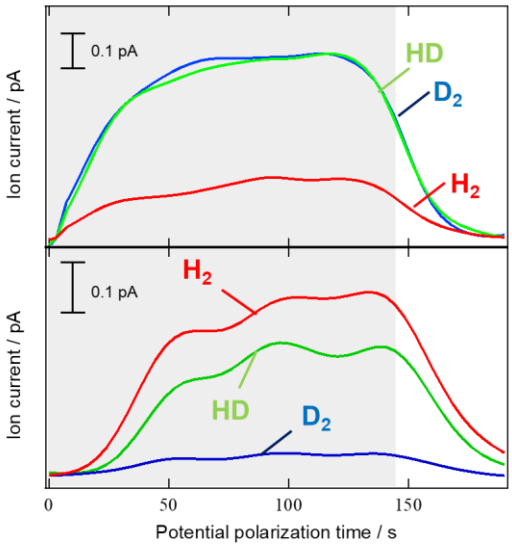


Fig. In-situ electrochemical mass spectra of isotopic hydrogen evolution reactions on (upper) Ni- and (bottom) Ag-nanostructured electrodes, respectively. Each spectrum was obtained at η = −1.4 V. The electrolyte solution was 0.5 M Na_2SO_4 aq. solution containing 90 mol% D_2O.

(1) H. Minamimoto, R. Osaka and K. Murakoshi, *Electrochimica Acta,* **304(1)**, 87 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1S10

グラフェンーパラジウム電極を用いた水素同位体分離

○保田諭[1]，松島永佳[2]，朝岡秀人[1]，福谷克之[1,3]（JAEA[1]，北大院[2]，東大[1,3]）

Hydrogen Isotope Separation used Graphene-Palladium Electrode
Satoshi Yasuda,[1] Hisayoshi Matsushima,[2] Hidehito Asaoka,[1] and Katsuyuki Fukutani[1,3]
(JAEA[1], Hokkaido Univ.[2], Univ. of Tokyo[3])

１．目的

水素同位体である重水素(D_2)は、LSI の高耐久化や薬物代謝のトレーサー、重水素試薬に必須な材料であり、主に化学交換法と電気分解、深冷蒸留法により軽水素(H_2)と D_2 の混合ガスから分離濃縮される。しかしながら、H_2 と D_2 を分離する能力である H/D 分離能が小さく、また、極低温環境や複雑な多段プロセスなどにより製造コストが高いことが課題となっている。固体高分子形燃料電池を応用した水素ポンピング法は、室温動作可能なシンプルな電気化学リアクターであり、低コストの D_2 濃縮分離法の一つとして期待されているが、高い H/D 分離能をもつ電極触媒について十分な知見が得られていない。膜状のパラジウムや単原子層のグラフェン膜は、水素同位体やそのイオンを透過するだけでなく水素同位体の選択的分離能を有することが知られている。本研究では、これら薄膜を水素ポンピング法の電極触媒に適用し、H/D 分離能に与える影響について詳細な知見を得ることを試みた。

２．実験

電極触媒には微粒子状の Pt/C と Pd/C、膜状の Pd 膜(6nm)、グラフェン(Gr)上に Pd 膜(6nm)を蒸着した Pd/Gr 膜を用い、これら電極触媒からなる膜電極接合体を作製した。水素ポンピングは、アノード極に H_2 と D_2 の混合ガスを、カソード側には加湿 Ar ガスを供給して行い、電圧印加前後のカソード側から排出される水素同位体ガスを四重極質量分析により評価した(Fig. 1(a))。観察された水素同位体のイオン電流比から水素同位体分離能を示す H/D を決定した。カソード極の触媒には Pt/C を用い、アノード極の触媒には Pt/C, Pd/C, Pd 膜,Pd/Gr 膜を用い、これら電極触媒の種類や形態が H/D 分離能に与える影響を精査した。

３．結果および考察

Fig. 1(b)は、アノード極に様々な触媒を用いたときの H/D 分離能を示す。一般的な微粒子状の Pt/C や Pd/C を電極触媒に用いた場合では H/D 分離能は 1.2 程度でほとんど分離効果を示さなかった。一方、膜状の Pd 膜を用いた場合には、H/D 分離能が 3 程度と大きく増加し、また、これまでに報告されている気相中での膜透過法で得られた H/D 分離能(～2.5)と近い値を示した。この結果は、アノード極での水素(重水素)化された PdH(PdD)膜が酸化反応により電子と $H^+(D^+)$を放出する電気化学反応においても H/D 分離能を発現することを示す。また、Pd/Gr 膜を用いた場合、Pd 膜のときと比べ H/D 分離能が約 2 倍程度増加することも示され、Pd 膜へのグラフェン膜被覆により H/D 分離能が大きく向上する相乗効果があることを明らかにした。

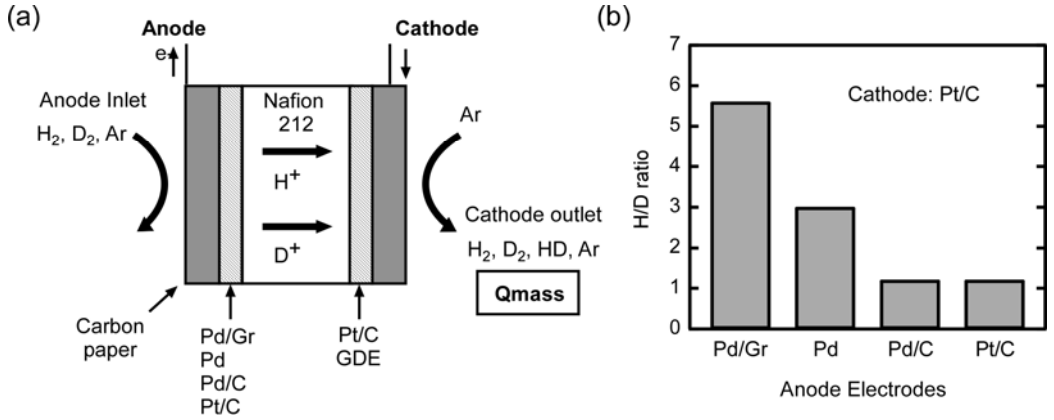


Fig.1 (a) Schematic of hydrogen pumping cell for hydrogen isotope separation. (b) H/D ratio for various anode electrodes (Cathode electrode: Pt/C).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション5（特別講演）

座長:星 永宏(千葉大学)

2021年3月22日(月) 11:45 〜 12:15 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1S11(特別講演)] 金属中心の配位構造制御に基づく新規電子移動触媒の開発

○神谷 和秀[1]（1. 大阪大学）

11:45 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

1S11

金属中心の配位構造制御に基づく新規電子移動触媒の開発

〇神谷和秀（大阪大学）

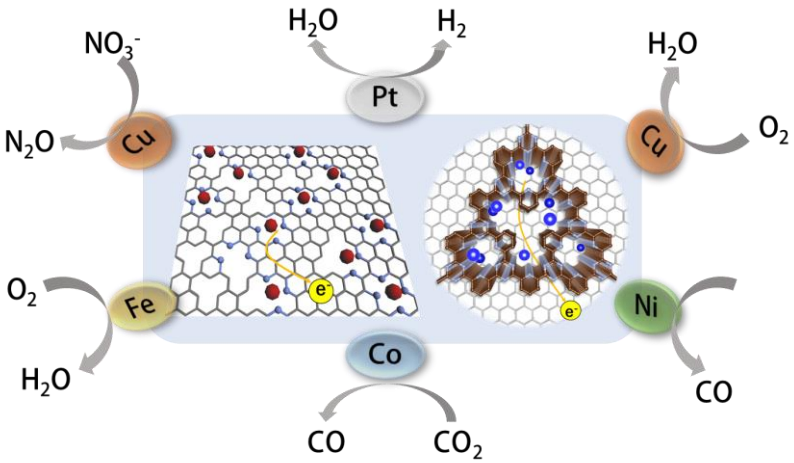
Development of heterogeneous electron-transfer catalysts composed of single-metal atoms

Kazuhide Kamiya (Osaka Univ)

高効率な電気-化学エネルギー変換系を構築するにあたり、基質への電子移動を担う電極触媒材料の高活性化が重要となる。電極触媒材料は有機錯体に代表される分子触媒と酸化物、金属ナノ粒子やナノ炭素などからなるバルク材料の２つに大別される。分子触媒は配位子の選択によって金属活性中心の構造や電子状態を制御可能であるが、配位子の有機小分子は脆弱であるため、持続可能な系の構成要素として用いることは難しい。一方、バルク材料のみで構築される系は高い機械耐久性を有するが、表面や金属中心の電子状態が結晶系などから強く制限を受けるため、精密な制御は難しい。つまり、活性中心の精密制御が可能な高い設計自由度と機械耐久性を両立した電極触媒の構築が強く求められている。

そのような背景のもと発表者は導電性基板上に金属活性中心が単一原子状に分散担持された“単一原子電極触媒”が有望であると考え研究を進めている。単一原子電極触媒は、金属触媒材料のサイズ低減の究極系であることから金属使用量を大幅に低減できることに加え、バルク金属や金属ナノクラスターでは得られない反応選択性も期待される。発表者はナノ炭素材料や共有結合性有機構造体(COF ; Covalent Organic Frameworks)/炭素ナノ粒子ハイブリッド材料に配位結合を介して分散担持することで活性、耐久性そして選択性を併せ持った単一原子電子移動触媒として機能することを見出してきた（Figure 1）[1-4]。

例えば、凝集しやすい白金元素を単核状態で COF/炭素ナノ粒子ハイブリッド材料に高密度に担持することに成功し(Pt-COF)、固体高分子型燃料電池のアノード極の触媒材料として高い活性を示すことを見出した [5]。さらに重要なことにバルク白金では高効率に進行する酸素還元反応にはほとんど活性を示さなかった。これは Pt-COF を燃料電池や人工光合成系に用いることで、反応系に酸素のコンタミネーションに対する耐性を付与できることを意味している。本発表では発表者が見出してきたこれらの特異な反応性を示す単一原子触媒を概説するとともに、いかに本技術が環境・エネルギーといった諸問題の解決に資するものであるかを解説する。



(1) K. Kamiya, *Chem. Sci.*, **11**, 8339 (2020).
(2) K. Kamiya, *Electrochemistry* **88**, 489 (2020).
(3) K. Kamiya, et al., *Nat. Commun.*, **5**, 5040 (2014).
(4) 神谷和秀　他　特許 6358680. (2018).
(5) K. Kamiya, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 13184 (2016).
(6) K. Kamiya, et al., *Chem. Lett..*, **50**, 166 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション6（特別講演）

座長:星 永宏(千葉大学)

2021年3月22日(月) 13:15 〜 14:00 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1S12(特別講演)] イオン液体／電極界面における電位窓拡張効果の微視的検討：ー和周波発生振動分光法で分かることー

○大内 幸雄[1]（1. 東京工業大学）

13:15 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1S12

イオン液体／電極界面における電位窓拡張効果の微視的検討：
ー和周波発生振動分光法で分かることー

○大内幸雄（東工大）

Enhancement of electrochemical stability at IL electrolytes and electrode interfaces studied by IV-SFG spectroscopy

Yukio Ouchi (Tokyo Tech.)

１．序

赤外ー可視和周波発生振動分光法(IV-SFG)は二次非線形光学効果を用いた振動分光法である。カリフォルニア大学バークレー校 Y. R. Shen らによる 1987 年の最初の報告[1]以降、様々な表面・界面に適用され今日に至っている。電気化学界面への最初の適用は彼の弟子の P. Guyot-Sionnest[2]が行った CO および KCN の Pt 基板上の吸着の電位依存性であろう。日本では 2000 年代前半から魚崎（NIMS、（北大・当時））ら[3]の研究グループが電解質/電極界面への適用に成功している。我々が電気化学界面の IV-SFG 分光に注目したのは 2010 年以降[4-7]の事で、必ずしも電気化学の先達の範疇には入らない。しかしながら、2000 年以降に産学の耳目を集めるに至った「イオン液体」の研究展開を考える上で、やはり電極界面は重要な研究対象の一つとなりえた。本講演では我々が進めてきたイオン液体・電解質液体/電極界面の IV-SFG 分光の結果を紹介し、その中で電位窓拡張効果が電極界面での構造由来であることを明らかにした事例をまとめたい。尚、IV-SFG 法については、前述の Y. R. Shen[8]ほか東北大・森田[9]の成書に詳しいのでそちらを参照されることをお勧めしたい。

２．実験

IV-SFG 実験にはピコ秒ベースの Nd:YAG レーザーと赤外発生用の DFG ユニットからなるホモダイン計測システムを用いた。電気化学試料ホルダーは三電極式で、作用電極・対電極には多結晶 Pt を、参照電極には Ag/Ag[OTf]を用いた。尚、ここに示す IV-SFG スペクトルの偏光組み合わせは SSP（和周波光 S 偏光、可視光 S 偏光、赤外光 P 偏光）である。

３．結果および考察

講演では電位窓の拡張効果を還元側、酸化側それぞれについて紹介するが、ここでは PEO 系電解液の添加剤効果について簡単に述べる。PEO 系電解液は現行のイオン液体が登場する以前から研究が進められていた物質群である。比較的蒸気圧が低く Li 塩の溶解性が高いため伝導度に優れた特性を有しているが、酸化電位が低めであることから特性改善の検討が進められていた。その中で藤田ら[10]は、カチオン部とアニオン部を同一分子内に有するツヴィッターイオン液体[Bimps]を添加することによって PEO 系電解液の酸化安定性を向上させることに成功した。対応する IV-SFG スペクトルを Fig.1 に示す。-2.5V における 1062 cm^{-1} ピークは Li^+-[Bimps]会合体の SO_3 対称伸縮振動(SO_3ss)に、また 1137 cm^{-1} および 1204 cm^{-1} は[TFSA]$^-$アニオンの SO_2 対称伸縮振動(SO_2ss)および CF_3 逆対称伸縮振動(CF_3as)に帰属される。1V で Li^+-G4 会合体のピークが出現するが、Li^+-[Bimps]会合体も残っている。ここには示していないが、1020～1040cm^{-1} に観測される G4 由来のピークが消失している点が興味深い。単体 G4 は量子化学計算から酸化電位の低い分子種であることが分かっており、[Bimps]の添加が単体 G4 の吸着を抑制し、結果としてこの電解質の酸化耐性を向上させたと理解できる。詳細は当日述べる。

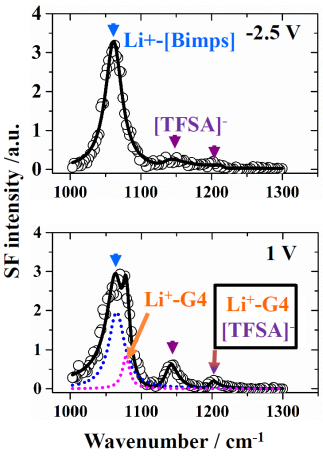


Fig.1 G4 : Li[TFSA] : [Bimps] = 8:1:0.11 の IV-SFVS スペクトル (SSP)

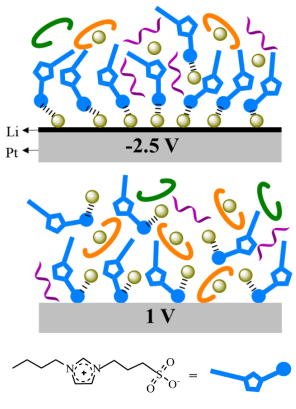


Fig.2 G4 : Li[TFSA] : [Bimps] = 8:1:0.11 における吸着構造のモデル図

４．引用文献

(1) J. Hunt et al, *Chem.Phys.Lett.*,**133,**189,(1987), (2) P. Guyot-Sionnest et al. *Chem.Phys.Lett.*, **172**, 341 (1990), (3) S. Nihonyanagi et al. *Surf. Sci.*, **573**, 11, (2004), (4) W. Zhou et al., *Electrochem. Commun.*, **12**, 672, (2010), (5). W. Zhou et al. *ECS Trans.* **50**, 339 (2012). (6) T. Iwahashi et al., *Electrochem.Commun.*, **72**, 54 (2016), (7) C. Qi et al. *Electrochim.Acta.*, **361**, 137020 (2020). (8) Y. R. Shen, "*Fundamentals of Sum-frequency Spectroscopy*", 2016, Cambridge Univ. Press. (9) A. Morita, "*Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy*" (*Lecture Notes in Chemistry 97*), 2018, Springer. (10) S. Yamaguchi et al., *Electrochim. Acta.* **186**, 471, (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション7（一般講演）

座長:星 永宏(千葉大学)

2021年3月22日(月) 14:00 〜 14:15 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1S13(一般講演)] イオン液体/電極界面におけるアニオン吸脱着挙動の研究: カチオンのアルキル鎖構造依存性

岸田 響[1]、 成紫[1]、周 尉[2]、キム ドセオク[3]、○岩橋 崇[1]、大内 幸雄[1] （1. 東京工業大学、2. 上海大学、3. Sogang大学）

14:00 〜 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1S13

イオン液体/電極界面におけるアニオン吸脱着挙動の研究: カチオンのアルキル鎖構造依存性

岸田響[1]，斉成紫[1]，周尉[2]，Kim Doseok[3]，○岩橋崇[1]，大内幸雄[1]（東工大[1]，上海大[2]，Sogang 大[3]）

Anion Adsorption/Desorption at Ionic Liquid/Electrode Interfaces: Cation Alkyl Chain Dependence
Hibiki Kishida,[1] Chengzi Qi,[1] Wei Zhou,[2] Doseok Kim,[3] Takashi Iwahashi,[1] and Yukio Ouchi[1]
(Tokyo Tech.,[1] Shanghai Univ.,[2] Sogang Univ.[3])

１．目的

電解液/電極界面は電気化学反応場として機能する重要な場であり、当該界面の電位応答は Gouy-Chapman-Stern モデルに代表される電気二重層モデルを基に検討されてきた。既存の理論モデルは電極表面近傍のイオン濃度分布が印可電位に応じて一意的に決まることを前提とするが、近年様々な電気化学系にて当該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見出された[1,2]。特に、常温で液相を呈する塩であるイオン液体/電極界面では広い電位領域において顕著な電位応答ヒステリシスが確認され[1]、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も指摘されるが[3]、その詳細は明らかでない。そこで、本研究ではイオン液体/電極界面における顕著な電位応答ヒステリシスのイオン構造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法（IV-SFG）を用い、イオン液体/電極界面のアニオン吸脱着挙動における対イオン、カチオンのアルキル鎖構造依存性を検討した。

２．実験

イオン液体のカチオンには 1-alkyl-3-methylimidazolium（$[C_n\text{mim}]^+$; alkyl = ethyl (n = 2), butyl (n = 4), octyl (n = 8), 2-methylpropyl (n = 3-1) and 2-ethylhexyl (n = 6-2)）、アニオンには bis(trifluoromethane-sulfonyl)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 250mV 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 250mV 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$[C_n\text{mim}][TFSA]$/Pt 界面（n = 4, 8）のアニオン脱離過程における SFG スペクトルの電位依存性を示す。$[C_4\text{mim}][TFSA]$/Pt 界面において、+500mV では 1130cm^{-1} 付近にアニオン吸着種由来の SF シグナルが明確に観測されるが、−750mV にてシグナル強度が大きく減衰し、−1500mV では概ね消失した。これは−750mV においてアニオン脱離が進行し、−1500mV でほぼ完了したと解釈される。一方、長鎖の$[C_8\text{mim}][TFSA]$/Pt 界面では−750mV においても SF シグナル強度が減衰せず、−1500mV にて消失した。これは$[C_4\text{mim}][TFSA]$/Pt 界面と異なり、$[C_8\text{mim}][TFSA]$/Pt 界面では−750mV でアニオン脱離が進行しない、すなわちカチオンのアルキル鎖構造に依存してアニオン脱離過程の電位応答が異なることを示唆する。当日は他のイオン液体/Pt 界面やヒステリシス挙動についても詳しく議論する。

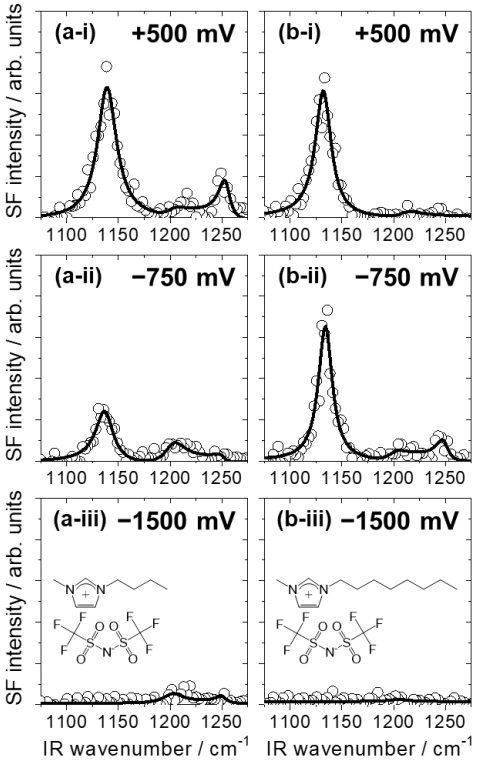


Fig. 1. SFG spectra of the $[C_n\text{mim}][TFSA]$/Pt interfaces with n = (a) 4 and (b) 8 at (i) +500 mV, (ii) −750 mV and (iii) −1500 mV. The molecular formula of ions are given in (a-iii) and (b-iii).

(1) W. Zhou et al., *Electrochem. Commun.* **12,** 672 (2010). (2) 岩橋崇ら，*電気化学会第 86 回大会*. 1L16.
(3) K. Motobayashi et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **4,** 3110 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション8（一般講演）

座長:大内 幸雄(東京工業大学)

2021年3月22日(月) 14:15 〜 14:45 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1S14(一般講演)] 減衰全反射型紫外分光法によるイオン液体/有機半導体界面の電子状態研究

○田邉 一郎[1]、井本 彩葉[1]、岡上 大二朗[1]、今井 雅也[1]、熊谷 翔平[2]、牧田 龍幸[2]、三谷 真人[2]、岡本 敏宏[2]、竹谷 純一[2]、福井 賢一[1]（1. 大阪大学、2. 東京大学）

14:15 〜 14:30

[1S15(一般講演)] プラズモン誘起表面反応の広帯域表面増強ラマン散乱によるその場計測

○池田 勝佳[1]（1. 名古屋工業大学）

14:30 〜 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1S14

減衰全反射型紫外分光法によるイオン液体/有機半導体界面の電子状態研究

○田邉 一郎[1]、井本 彩葉[1]、岡上 大二朗[1]、今井 雅也[1]、熊谷 翔平[2]、牧田 龍幸[2]、三谷 真人[2]、岡本 敏宏[2]、竹谷 純一[2]、福井 賢一[1] (大阪大学[1]、東京大学[2])

Electronic states of ionic liquid/organic semiconductor interface investigated by attenuated total reflectance ultraviolet spectroscopy

Ichiro Tanabe[1], Iroha Imoto[1], Daijiro Okaue[1], Masaya Imai[1], Shohei Kumagai[2], Tatsuyuki Makita[2], Masato Mitani[2], Toshihiro Okamoto[2], Jun Takeya[2], Ken-ichi Fukui[1] (Osaka Univ.[1], Univ. of Tokyo[2])

1．目的

従来の無機半導体に代わり有機半導体を活性層に用い、固体絶縁層の代わりにイオン液体を利用した、イオン液体-電気二重層-有機電界効果トランジスタ(IL-EDL-OFET)が近年注目を集めている。本研究では、IL-EDL-OFET の機能発現の要となるイオン液体/有機半導体界面の電子状態を、独自の減衰全反射型紫外分光装置(ATR-UV 装置)によって明らかとすることを目的とする。

2．実験

IL-EDL-OFET が動作している電気化学環境下で測定をするために構築した、ATR-UV 測定システムの概略図を図 1(中央)に示した。サファイヤ製 ATR プリズムの上に有機半導体を成膜し、その上にソースとドレインの Au 電極を蒸着する。有機半導体の上にイオン液体を滴下し、対極と参照極として Pt コイルと Pt 線を差し込む。有機半導体には、塗布法で大面積に単結晶性薄膜を作製可能な p 型半導体 C_9-DNBDT-NW (図 1 右、3,11-dinonyldinaphtho[2,3-d:2',3'-d']benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene)を厚さ~8 nm 程度(2 分子層)で成膜した。イオン液体には図 1(左)に示した[EMIM][FSA]と[TMPA][TFSA]の 2 種類を用いて比較した。

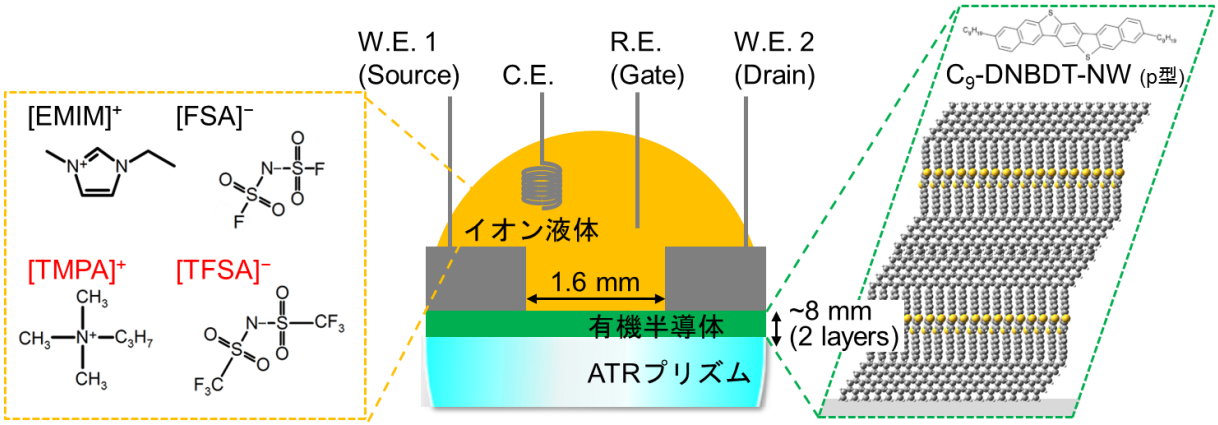


図 1 IL-EDL-OFET の ATR-UV 測定システムの概略図(中央)とイオン液体(左)および有機半導体(右)の構造式

3．結果および考察

イオン液体に[EMIM][FSA]を用いた場合の、ATR-UV スペクトルの電位依存性を図 2 に示した。有機半導体中への電位注入量に依存して、有機半導体内での電子励起に由来する 450 nm および 280 nm 付近のスペクトル強度が減少し、ピーク波長がブルーシフトした。また、$[EMIM]^+$に由来する 220 nm 付近の吸収のレッドシフトが観測された。これらは、有機半導体内の電子の減少と、有機半導体/イオン液体界面に生じる電場によるシュタルク効果の結果だと考えられる。アニオンサイズの大きな[TMPA][TFSA]を用いた場合では、シュタルク効果にともなう波長シフト量が減少した。測定波長域(200-450 nm)での ATR 方での測定深さは 30 nm 程度であり、有機半導体/イオン液体界面を強く反映した UV スペクトル測定に成功した。

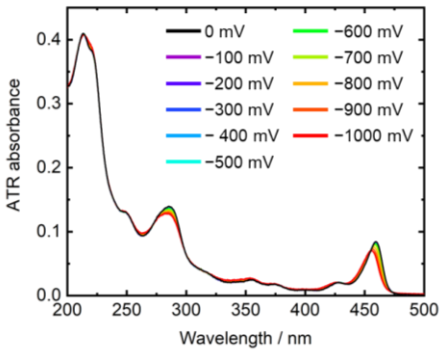


図 2. ATR-UV スペクトルの電位依存性:イオン液体は[EMIM][FSA]

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1S15

プラズモン誘起表面反応の広帯域表面増強ラマン散乱によるその場計測

○池田勝佳（名工大）

In-situ SERS observation of plasmon-induced surface reactions

Katsuyoshi Ikeda (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

界面選択的かつ高感度な振動分光法である表面増強ラマン散乱分光法は、電極近傍に存在する化学種や表面吸着種のその場計測に利用されている。その表面増強効果は、電極表面に誘起されるプラズモン共鳴によって、局所電場が増強されることによる。したがって、測定中に生じる局所電場が強すぎると、測定系へ様々な影響を与えてしまう可能性がある。例えば、局所電場による分子配向の変化 [1] や吸着分子の脱離などは容易に起こり得る。また、最近になって、励起プラズモンの緩和過程で生じるホットキャリアが光化学反応を誘起する可能性が指摘され、様々な分子系についてプラズモン誘起光反応の報告が行われている。しかし、ナノ空間で起こる光反応を検出するには表面増強ラマン散乱に頼らざるを得ず、反応誘起と計測を分離できないことが問題になっている。反応生成物の質量分析も試みられているが、反応機構の詳細は明らかになっていない。

最近になって、表面増強ラマン散乱で測定可能な振動数領域が拡大され、テラヘルツ振動に相当する低振動領域まで測定が可能になってきた [2-4]。この領域では、吸着分子と電極基板間の分子外振動なども現れるため、表面吸着物の質量変化を検出できる可能性がある。本講演では、低振動領域を含む広帯域表面増強ラマン測定を用い、いくつかのプラズモン誘起表面反応について、その pH 依存性や電位依存性をその場計測した結果について報告する。

２．実験

表面増強ラマン測定は、酸化還元サイクルによる粗面化した金基板で行った。測定試料として、いくつかのベンゼンチオール誘導体について、金基板表面に自己組織化単分子膜を作成した。励起光源には He-Ne レーザーの 632.8 nm 発振を用い、体積ブラッググレーティングのノッチフィルターでレイリー光除去を行った。測定したスペクトルは、低振動領域の解析のため、文献(3)の方法で感受率スペクトルへの変換を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 は金表面に吸着した 4-メルカプト安息香酸の表面増強ラマンスペクトルとその感受率へと変換を行ったスペクトルである。測定したスペクトルでは確認が困難な低振動領域の振動モードが明瞭に現れている。この分子はプラズモン誘起によりベンゼンチオールに変換すると言われている。当日の発表では、この分子を中心に測定結果について説明する。

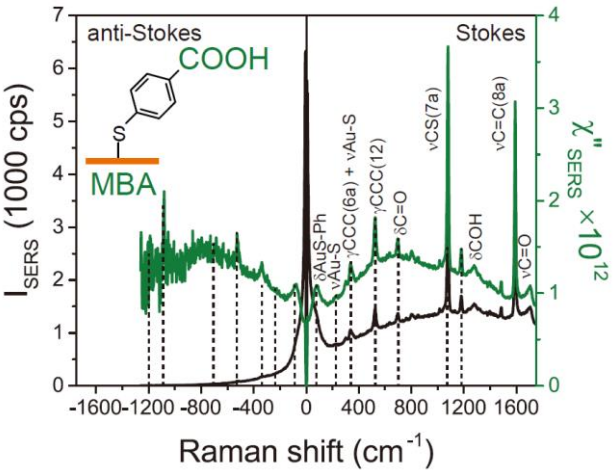


Fig. 1 Measured and reduced SERS spectra of 4-mercaptobenzoic acid

(1) K. Ikeda, N. Fujimoto, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C* **118**, 21550 (2014).
(2) M. Inagaki, K. Motobayashi, and K. Ikeda, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4236 (2017).
(3) M. Inagaki, T. Isogai, K. Motobayashi, K.-Q. Lin, B. Ren, and K. Ikeda, *Chem. Sci*. **11**, 9807 (2020).
(4) M. Inagaki, K. Motobayashi, and K. Ikeda, *Nanoscale*, **12**, 22988 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション9（一般講演）

座長:大内 幸雄(東京工業大学)

2021年3月22日(月) 15:15 〜 15:45 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1S16(一般講演)] Ag underpotential deposition at thiolate/Au interface on surface-enhanced Raman spectroscopy

○ＨＯＮＧ ＭＩＳＵＮ[1]、横田 泰之[1,2]、ＷＯＮＧ ＲＡＹＭＯＮＤ[1]、早澤 紀彦[1]、數間 恵弥子[1,2]、金 有洙[1] （1. 理化学研究所、2. 科学技術振興機構さきがけ）

15:15 〜 15:30

[1S17(一般講演)] 大気中探針増強ラマン分光における自己収束的探針先端加工: 増強効果と STM像への影響

○横田 泰之[1,2]、Hong Misun[1]、早澤 紀彦[1]、楊 波[1]、数間 恵弥子[1,2]、金 有洙[1] （1. 理化学研究所、2. JSTさきがけ）

15:30 〜 15:45

©公益社団法人 電気化学会

1S16

Ag Underpotential Deposition at Thiolate/Au Interface on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

○HONG MISUN[1], 横田泰之[1,2], WONG RAYMOND[1], 早澤紀彦[1], 數間恵弥子[1,2], 金有洙[1]
（理研[1], さきがけ[2]）

Ag Underpotential Deposition at Thiolate/Au Interface on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy
Misun Hong,[1] Yasuyuki Yokota,[1,2] Raymond A. Wong,[1] Norihiko Hayazawa,[1] Emiko Kazuma,[1,2] and Yousoo Kim[1]
(RIKEN,[1] JST PRESTO[2])

１．目的

Underpotential deposition (UPD) in electrochemistry allows to deposit Ag on the surfaces of Au substrates at the monolayer level. When Ag^+ ions are accessible to the Au surfaces covered with thiolate self-assembled monolayers (SAM), fresh Ag layers are deposited between the SAM layer and Au substrate forming S–Ag bonds.[1] UPD can influence interfacial characteristics of the molecule–substrate systems such as electronic states.[2] Herein, we aimed to understand the impacts of Ag UPD at Au surfaces on the structures and reactions of SAMs at the electrode–electrolyte interfaces. Using electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy (EC-SERS), the adsorption structures of 4-nitrothiophenol (4-NTP) SAM on roughened Au surfaces were interpreted in relation to the applied potentials and presence of UPD Ag. Furthermore, the interfacial chemistry of 4-NTP driven by surface plasmon were investigated.

２．実験

SERS substrates were prepared by electrochemical roughening of Au wires. The roughened Au surfaces were exposed to 1 mM 4-NTP in ethanol at least 12 h to form 4-NTP SAM. Electrochemical measurements of Au substrates were conducted in 0.1 M H_2SO_4 with or without 1 mM Ag_2SO_4 to investigate the effects of Ag UPD and applied potentials, respectively. In EC-SERS analysis, the Au electrodes were placed in the electrochemical cell with a transparent window at one side for irradiation of the incident light at 633 nm and collection of the scattered light.

３．結果および考察

Deposition and dissolution of Ag on Au were investigated by cyclic voltammetry at underpotentials. Compared to the results at bare Au(111) showing the sharp redox peaks (grey, Fig. 1a), Ag UPD was observed as a broad cathodic wave in the wide potential range below 0.4 V due to the sluggish permeation of Ag^+ through the SAM layer (black, Fig. 1a). UPD Ag was significantly remaining as undissolved up to 0.45 V, which was supported by X-ray photoelectron spectroscopy. In the SERS spectra, 4-NTP exhibited the strongest peak at ~1345 cm^{-1} from the ν(CN) and ν(NO) modes and the peaks at ~1080 and ~1570 cm^{-1} from the ring modes. The peak of ν(CN) and ν(NO) was distinctively intensified at 50 mV in the Ag^+-free electrolyte (Fig. 1b). This implies the adsorption of 4-NTP could be more vertically oriented to the Au surface as SO_4^{2-} anions were repelled at the negatively-shifted potentials. The similar changes of intensities were observed with Ag UPD (Fig. 1c). In addition, the Raman enhancement was enlarged, which could be attributed to the charge-transfer resonance.[2,3] The small peaks around 1350–1500 cm^{-1} could be assigned to the product (4,4'-dimercaptoazobenzene, DMAB) or intermediates of the plasmon-induced reduction of 4-NTP. With gradual increases of the power of incident light, more DMAB were detected and the thiolates were stably remaining as adsorbed at the UPD Ag-modified Au surfaces, which suggests the improved plasmon-driven reactions and adsorption stabilities due to UPD Ag.

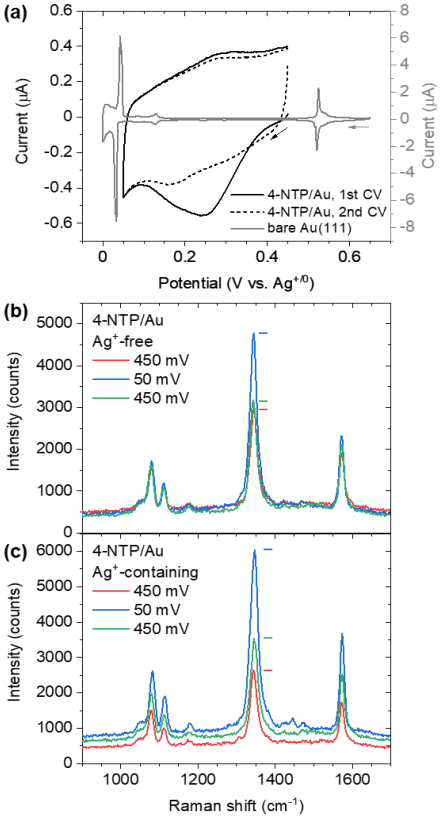


Fig. 1. (a) Cyclic voltammetry of 4-NTP/roughened Au (black) and bare Au(111) (grey) at 1 mV/s in the Ag^+-containing electrolyte. EC-SERS spectra at 450 mV and 50 mV in (b) the Ag^+-free or (c) Ag^+-containing electrolytes. The spectra were acquired using excitation at 633 nm with 0.05 mW power and 3 s exposure.

(1) D. Oyamatsu, M. Nishizawa, S. Kuwabata, and H. Yoneyama, *Langmuir* **14**, 3298 (1998).
(2) N. G. Tognalli, E. Cortés, A. D. Hernández-Nieves, P. Carro, G. Usaj, et al., *ACS Nano* **5**, 5433 (2011).
(3) Y. H. Lai, S. C. Kuo, Y. C. Hsieh, Y. C. Tai, W. H. Hung, and U. S. Jeng, *RSC Adv.* **6**, 13185 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1S17

大気中探針増強ラマン分光における自己収束的探針先端加工: 増強効果と STM 像への影響

○横田泰之[1,2]，Misun Hong[1]，早澤紀彦[1]，楊波[1]，数間恵弥子[1,2]，金有洙[1]（理研[1]，JST さきがけ[2]）

Self-Consistent Tip Conditioning for Tip-Enhanced Raman Spectroscopy in an Ambient Environment

Yasuyuki Yokota[1,2], Misun Hong[1], Norihiko Hayazawa[1], Bo Yang[1], Emiko Kazuma[1,2], and Yousoo Kim[2]
(RIKEN,[1] JST PRESTO[2])

1．目的

近年，固体表面で起こる化学反応の詳細を分子スケールで明らかにするツールの開発が強く求められている．探針増強ラマン分光(TERS)は，高分解能観察が可能な走査プローブ顕微鏡(SPM)で表面観察を行いながら，プラズモン共鳴を利用して探針直下のラマン分光測定を行うことが可能であり，電気化学環境での TERS 開発も活発に進められている[1]．しかしながら，超高真空下の TERS と異なり，大気中や溶液中では分光測定と SPM イメージングの両立が困難なため，本来のポテンシャルを発揮できていないのが現状である．本研究では，走査トンネル顕微鏡(STM)ベースの大気中 TERS 測定の安定性について検証するため，STM 発光(STML)によるプラズモン共鳴の評価及び TERS 測定における励起レーザー波長依存性を評価した．これにより自己収束的な探針先端加工が可能であることを見出し，大気中 TERS 測定の安定性が向上したので報告する[2]．

2．実験

大気中 TERS 計測は，市販の STM 装置(NanoScope V, Bruker 製)とラマン光学系を組み合わせたシステムを利用した[3]．TERS 計測用 Au 探針は電気化学エッチングで作製し[4]，電子顕微鏡(SEM)を用いて TERS 計測前後に形状観察を行った．試料は，ターフェニルチオール分子(Ph_3SH)を吸着させた Au(111)基板を用いた．

3．結果および考察

これまでの実験から，633 nm のレーザーを用いた場合 TERS スペクトルは容易に得られるのに対して，安定な STM 像の取得が難しいこと，785 nm のレーザーを用いると比較的容易に両者を両立可能なことが分かっている[5]．Au(111)基板上で STML 測定を行ったところ，633 nm より 785 nm の方が効率的にプラズモンを励起できることが示された(Fig. 1(a))．また，785 nm で TERS 測定を行った探針は 633 nm のものより探針先端半径が大きくなり，プラズモン共鳴波長がレッドシフトしていることが示唆された[6]．以上の知見から，①785 nm のレーザーを用いるとプラズモン励起によって探針先端が加熱されて半径が増加，②プラズモン共鳴波長がレッドシフトして加熱による変化が収束，③これらの過程を経た探針は安定な STM 測定が可能になるという描像が得られた(Fig. 1(a))．これを検証するため，785 nm のレーザーで予め探針加工を施した探針を用い，633 nm で TERS 測定を行った結果を Fig. 1(b)に示す．STM 像及び TERS スペクトル共に，Ph_3SH 吸着膜に特徴的な結果が得られたことから，今回見出した探針加工法によって安定な大気中 TERS 測定が可能になることが示された．

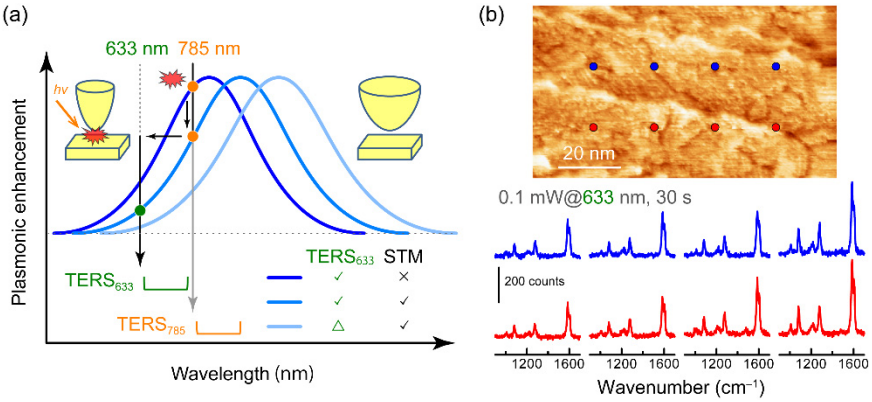


Fig. 1. (a) Schematic of the relationship between plasmonic enhancement and wavelength indicated by STML. The orange circles show the change of the Au tip during the 785 nm irraidation and the green circle indicates the state of the Au tip in (b). (b) STM image and TERS spectra of Ph_3SH SAMs on Au(111) obtained under the irradiation of the 633 nm laser.

(1) M. M. Sartin, H.-S. Su, X. Wang, B. Ren, *J. Chem. Phys.* **153**, 170901 (2020).
(2) Y. Yokota, M. Hong, N. Hayazawa, E. Kazuma, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **124**, 23243 (2020).
(3) Y. Yokota, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma, F. C. I. Catalan, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **123**, 2953 (2019).
(4) B. Yang, E. Kazuma, Y. Yokota, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **122**, 16950 (2018).
(5) M. Hong, Y. Yokota, N. Hayazawa, E. Kazuma, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **124**, 13141 (2020).
(6) T.-X. Huang, S.-C. Huang, M.-H. Li, Z.-C. Zeng, X. Wang, B. Ren, *Anal. Bioanal. Chem.* **407**, 8177 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション10（学生講演）

座長:池田 勝佳(名古屋工業大学)

2021年3月22日(月) 15:45 〜 16:00 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1S18(学生講演)] 表面増強赤外分光法による硫黄–有機共重合体修飾 Pt電極上での 1 -プロパノール酸化反応解析

○松本 友[1]、片山 祐[1]、堤 宏守[1] （1. 山口大院創）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1S18

表面増強赤外分光法による硫黄–有機共重合体修飾 Pt 電極上での 1-プロパノール酸化反応解析

○松本友，堤宏守，片山祐（山口大院創）

Surface-enhanced infrared spectroscopy study on the 1-propanol oxidation reaction over sulfur-organic copolymer-modified Pt surface

Yu Matsumoto, Hiromori Tsutsumi, Yu Katayama
(Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.)

1. 目的

水素と比較して体積エネルギー密度が高く、可搬性に優れるアルコールは、燃料電池に直接燃料として供給して使用できる。現在燃料として一般的なメタノールは、酸化反応活性に優れるものの、反応中間体による触媒の被毒や燃料クロスオーバーの懸念がある[1]。そこで本研究では、メタノールと比較して高沸点かつ毒性が低く、燃料クロスオーバーの懸念が小さい 1-プロパノールに着目した[1]。1-プロパノール酸化反応(PrOR)活性向上を目的とし、すでにメタノール酸化活性向上効果が確認されている硫黄-有機共重合体 Poly(sulfur-styrene)(以降 Poly(s-st))を Pt 電極表面に修飾した。さらに、PrOR 活性向上メカニズムを解明するため、*operando* 表面増強赤外吸収分光法(SEIRAS)により反応過程の直接観察を試みた。

2. 実験

Poly(s-st)修飾 Pt 電極は、無電解 Pt めっきした Si プリズム(未修飾 Pt)を室温で修飾液(0.25 g L^{-1} Poly(s-st)含有テトラヒドロフラン溶液)に 30 分間浸漬させることで得た。PrOR 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 により観察した。作用極には未修飾 Pt もしくは Poly(s-st)修飾 Pt 電極、電解質には 0.1 M KOH または 0.1 M $CH_3CH_2CH_2OH$–0.1 M KOH、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl を用いた。IR の参照スペクトルは、1-プロパノール存在下での開回路電位のものを用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 0.1 M $CH_3CH_2CH_2OH$–0.1 M KOH 中での未修飾 Pt と Poly(s-st)修飾 Pt の LSV を示す。Poly(s-st)修飾 Pt にて PrOR 電流の増大がみられたことから、PrOR 活性向上を確認した。

Fig. 2(a)に未修飾 Pt、(b)に Poly(s-st)修飾 Pt の SEIRA スペクトルを示す。どちらの電極上でも、0.15 V–0.9 V の領域にて 1850 cm^{-1}、2000 cm^{-1} に鋭い吸収を確認した。これらは CO 吸着種(CO_L、CO_B)に帰属されることから、1-プロパノールが Pt 上で自己解離することが示唆された。電位の上昇に伴い、CO 吸着種は減少し、1600 cm^{-1} のピーク強度が増大した。このピークは溶存炭酸イオン由来であることから、1-プロパノールは CO 中間体を経て二酸化炭素まで酸化されることが示唆された。

一方、0.9 V–1.4 V の領域にて確認できるプロピオンアルデヒド吸着種由来の 1680 cm^{-1} のピーク、さらには 1.1 V–1.4 V の領域にて確認されたその酸化体であるプロピオン酸に由来する 1700 cm^{-1} のピークの強度は Poly(s-st)修飾 Pt でより大きくなった[2]。これより、Poly(s-st)修飾 Pt 上では、CO 中間体経由の PrOR に加えて、プロピオンアルデヒド中間体経由の PrOR が進行しやすくなっている可能性が考えられる。

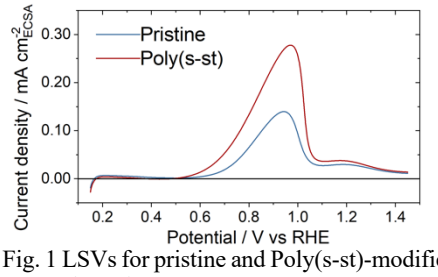


Fig. 1 LSVs for pristine and Poly(s-st)-modified Pt catalysts in 0.1 M $CH_3CH_2CH_2OH$–0.1 M KOH at a scan rate 10 mV s^{-1}.

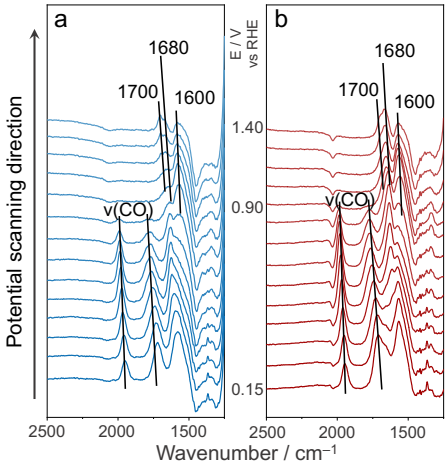


Fig. 2 *Operando* SEIRA spectra of (a) pristine and (b) Poly(s-st)-modified Pt catalysts obtained simultaneously with the LSV in Fig. 1.

4. 参考文献

(1) Suen, N. *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 337–365, (2017).
(2) J. Schnaidt, *et al., Electrochim. Acta,* **104**, 505–517, (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション11（一般講演）

座長:池田 勝佳(名古屋工業大学)
2021年3月22日(月) 16:00 ～ 17:00 S16会場 (オンライン)
Zoomはこちら
主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1S19(一般講演)] 金属ナノ構造によるプロトン伝導光制御

○福島 知宏[1]、崔 元碩[1]、村越 敬[1] （1. 北大院理）

16:00 ～ 16:15

[1S20(一般講演)] 光電子分光法ー電気化学複合装置を用いたフェロセン終端自己組織化単分子膜のレドックス反応解析

○ウォン レイモンド[1]、横田 泰之[1,2]、脇坂 暢[3]、犬飼 潤治[4]、金 有洙[1] （1. 理化学研究所、2. JST さきがけ、3. 富山県立大学、4. 山梨大学）

16:15 ～ 16:30

[1S21(一般講演)] パルスレーザー照射による Pt(111)電極界面の過渡構造変化

○奥田 幹生[1]、山方 啓[2]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大学、2. 豊田工業大学）

16:30 ～ 16:45

[1S22(一般講演)] 透明電極付基板の表面改質による易密着性付与と応用検討

○田嶌 一樹[1]、JEONG CHANYANG[1,2]、渡邊 浩[1]、秋山 陽久[1]、福井 理晃[3]、亀井 理祥[3] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 国立大学法人北見工業大学、3. 林テレンプ株式会社）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

1S19

金属ナノ構造によるプロトン伝導光制御

○福島知宏[1]，崔　元碩[2]，村越　敬[1]（北大院理[1]，北大院総化[2]）

Optical control of proton conductivity by metal nanostructure
Tomohiro Fukushima,[1] Motohiro Sai,[1] and Kei Murakoshi[2] (Department of Chemistry, Hokkaido University)

１．目的

プロトン伝導は溶液から固体まで幅広く観測される現象であり、電気化学デバイスにおいて必要不可欠な物質である。プロトン伝導体の機能設計においては化学構造や物質組成に基づく物質開発がなされてきており、Grotthuss 機構や Vehicle 機構などの熱活性化機構が知られつつある。一方で、熱以外の外場に対して動的にその物性を応答させることは困難であることが認識されている。これまでの研究において光応答性分子をプロトン伝導体に対して導入し、光に応答したプロトンの活量変化に応じたイオン伝導が報告されているが、その応答性は乏しい。[1]我々はプラズモン活性な金属ナノ構造に着目し、Nafion 薄膜界面でのプロトン伝導の光制御に関して知見を得たので報告する。

２．実験

ポリスチレンビーズ(ϕ = 350 nm)をガラス基板上に単一粒子層作成し、Au を 30 nm 蒸着した後にテンプレート除去を行い、Au ナノ構造を有する基板を作成した。ガラス基板および Au ナノ構造を有する基板に対してマスク線を利用することで、Au を 100 nm 蒸着することにより二極式電極の作成を行った。基板上にプロトン伝導体である Nafion 溶液をスピンコートあるいはドロップキャストを行うことにより、厚みの異なる Nafion 薄膜の作成を行った。作成した基板の構造は原子間力顕微鏡および走査型電子顕微鏡により計測を行った。Nafion 薄膜の厚みに関しては干渉計より計測を行った。また Nafion 被覆前後における光学特性に関して照光計測から確認を行った。二端子間電圧 0 V、振幅 0.1 V、100 kHz-1 Hz の周波数領域において、電気化学交流インピーダンス計測を行った。Bode プロットの周波数依存性および Cole-Cole プロットから等価回路を構築し解析を行った。光照射源は Xe ランプおよび LED 光源を用い、電気化学計測からイオン伝導度の光強度、波長依存性に関して検討を行い、定周波数での光応答の経時変化に関しても解析を行った。

３．結果および考察

Nafion 被覆後においても Au ナノ構造のプラズモン共鳴に由来した共鳴ピークが 850 nm 近傍に観測され、Nafion の膜厚を 30 nm から 200 nm 程度に増大しても共鳴ピークのシフトは観測されなかった。これより、Nafion の膜厚に依存せず Au ナノ構造近傍での誘電率が大きく変化していないことが示唆された。また原子間力顕微鏡観察から基板の電極構造を同定し(Fig.)、Nafion 薄膜の均一性に関しても確認された。また基板の電極間距離を変化させることでセル定数を見積もり、プロトン伝導度を算出したところ典型的な Nafion のプロトン伝導度に近い 0.1 S/cm 程度の値が観測された。

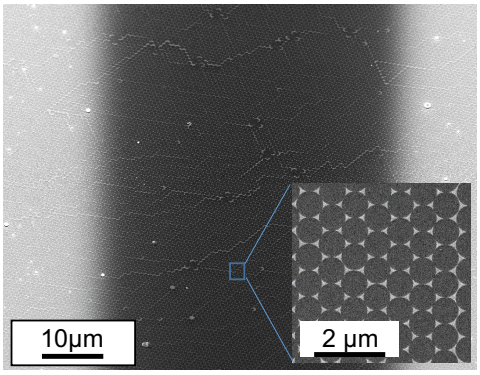


Fig. SEM image of the two-electrode system with Au nanostructure.

Nafion の膜厚が 200 nm 程度と厚いときには光照射によっても等価回路の構成要素の変化は観測されなかったのに対して、Nafion の膜圧が 30 nm 程度のときには光照射により等価回路における抵抗成分の変化が観測された。解析を行ったところ、主としてプロトン伝導度に由来した抵抗が大きく変化していることが観測された。波長依存性に関して検討を行ったところ、非共鳴条件においてはプロトン伝導度の減少が大きく観測されたのに対して、共鳴条件においてはプロトン伝導度の変化が低減されていた。このことは界面における光の効果に加えてプラズモン共鳴の相反する効果が観測されているためだと考えている。また定周波数におけるイオン伝導の光変化に関しても検討を行ったところ、従来の数時間程度での光照射での摂動[1]が秒オーダーでの変化へと観測されていることが確認された。このことは、本研究はプロトン伝導の界面近傍での光変調を観測したことに加えて、プラズモン共鳴の特異性を観測した初めての例である。

(1) (a) N. Kobayashi *et al.*, *Polymer Bulletin*, 28, 69-74 (1992). (b) S. Ohkoshi *et al.*, *Nature Chem. 12*, 338-344 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1S20

光電子分光法-電気化学複合装置を用いたフェロセン終端自己組織化単分子膜のレドックス反応解析

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

Electrochemically-Driven Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers Probed with Photoelectron Spectroscopy

Raymond Wong,[1] Yasuyuki Yokota,[1] Mitsuru Wakisaka[2], Junji Inukai[3] and Yousoo Kim[1]
(RIKEN[1], Toyama Prefectural University[2], University of Yamanashi[3])

1．目的

CV などの電気化学的手法は、酸化還元電位など様々な情報が得られるものの、原子・分子スケールで何が起きているのかを明らかにするためには固液界面の化学種計測及び電子状態評価が重要になると考えらえる．我々は、電気化学界面の分子プローブとしてフェロセン終端アルカンチオール自己組織化単分子膜(Fc SAM)に着目し[1]、光電子分光法-電気化学複合装置を用いて電荷移動に伴う構造及び電子状態評価を行ってきた[2]. Fc SAM は、Fc から Fc^+への一電子可逆レドックス反応に伴いアニオンとイオン対を形成するため[$Fc_{SAM} + X_{aq}^- \leftrightarrows (Fc^+\text{-}X^-)_{SAM} + e^-$]、アニオン種によって反応を制御できることが知られている[1]．本研究では、X 線および紫外光電子分光法(XPS/UPS)-電気化学複合装置を用いて、Fc SAM の構造や電子状態変化のアニオン種依存性を調べたので報告する[2,3].

2．実験

実験は、XPS/UPS 装置と EC チャンバーを組み合わせた複合システムを用いて行った[4]．Au(111)電極上に Fc SAM を作製し、0.1 M NaTFSI 及び 0.1 M $NaPF_6$ 水溶液を電解液として EC チャンバー内で電気化学測定を行った．所定の電位を印可した状態で試料を溶液から引き上げ、超高真空環境の XPS/UPS 分析チャンバーに迅速に移動して光電子分光計測を行った．

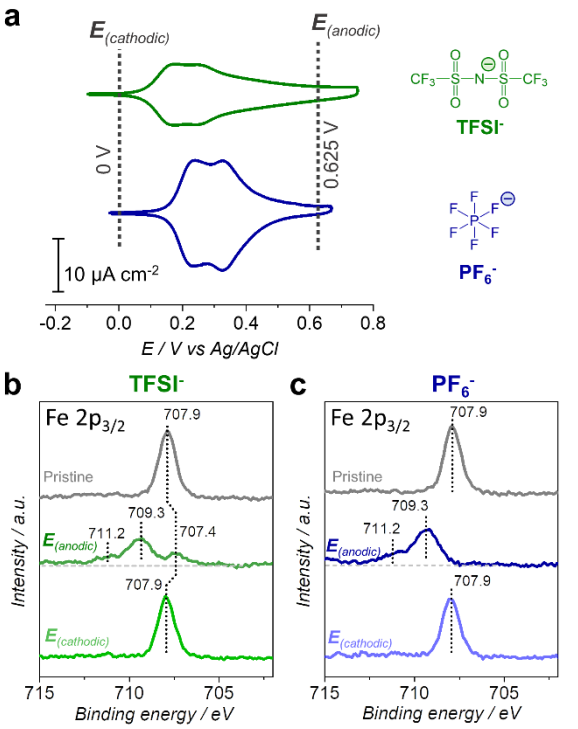


Figure 1. (a) Cyclic voltammetry of Fc SAM on Au in 0.1 M NaTFSI and $NaPF_6$ at 50 mV s^{-1}. The vertical lines indicate the potentials $E_{(anodic)}$ (0.625 V) and $E_{(cathodic)}$ (0 V) at which XPS/UPS is performed. (b-c) show the Fe $2p_{3/2}$ spectral region of the pristine Fc SAM and after polarization at $E_{(anodic)}$ and $E_{(cathodic)}$ in NaTFSI and $NaPF_6$.

3．結果および考察

電解液のアニオン種を変えて測定した CV を Figure 1a に示す．この結果から、溶媒和とイオン対の強さによって式量電位が異なり、また立体障害の影響で電荷移動量が異なると考えられる．図の縦線に示す $E_{(anodic)}$及び $E_{(cathodic)}$の電位で試料を引き上げ、電位ごとに XPS/UPS 測定を行った．Figure 1b-c は Fe $2p_{3/2}$ の XPS スペクトルで、Fc の酸化還元に伴い Fe の酸化状態($Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$)が可逆に変化することから、以前報告した $NaClO_4$ の場合と同様に超高真空中で $Fc \leftrightarrow Fc^+$のレドックス反応を追跡できることが分かった．Figure 1c の $NaPF_6$ の場合には $E_{(anodic)}$の電位で全ての Fe 種が Fe^{3+}に帰属できるのに対して(709.3 と 711.2 eV)、Figure 1b の NaTFSI の場合には Fe^{3+}に加えて Fe^{2+}も観測され(707.4 eV)、CV の電荷移動量を反映した結果となっている。さらにこの Fe^{2+}ピークは引き上げ電位に依存して正側にシフトし、そのシフト量と引き上げ電位の関係がおおよそ 0.8 eV/V であることを見出した．講演では、構造に関する情報及び UPS の結果についても合わせて報告する．

(1) K. Uosaki, *Electrochemistry* **12**, 1105 (1999)
(2) R. A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc*. **140**, 13672 (2018).
(3) R. A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, Y. Kim, *Nat. Commun.* **11**, 4194 (2020).
(4) M. Wakisaka, S. Mitsui, Y. Hirose, K. Kawashima, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **46**, 23489 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1S21

パルスレーザー照射による Pt(111)電極界面の過渡構造変化

○奥田幹生[1]，山方　啓[2]，中村将志[1]，星　永宏[1]（千葉大[1]，豊田工大[2]）

Transient Structure of Pt(111) Electrode Interface Stimulated by Pulse Laser Irradiation
Mikio Okuda,[1] Akira Yamakata,[2] Masashi Nakamura,[1] and Nagahiro Hoshi[1] (Chiba Univ.,[1] Toyota Technological Inst.[2])

１．目的

電極界面においてイオンは水分子などの極性溶媒と共に，層構造（電気二重層）を形成する．電気二重層において，水和エネルギーの大きなカチオンは電極表面に直接吸着せずに，水和水を介して電極表面と相互作用する．燃料電池触媒などに用いられる Pt 電極において，反応の阻害種である吸着 OH 種はカチオンの水和水により安定化されるため，水和構造を解明することが重要である．

電極反応は，反応生成物の拡散，吸着や電子移動など複数の素過程から成り，電極反応のメカニズムを理解するためには素過程のダイナミクスを調査する必要がある．近年，パルスレーザーを用いたダイナミクスの研究が盛んに行われており，ポンププローブ法のように光励起後の過渡変化を追跡することが可能になった．また，電気化学においても電極表面にパルスレーザーを照射すると電極近傍のみが局所的に加熱され構造変化が起きる．レーザー照射後の電極電位や電流を観測した研究や[1,2]，赤外分光によって追跡した報告がある[3]．本研究では，Pt(111)電極界面のレーザー加熱に伴う過渡構造変化についてカチオン種の依存性を観測した．電位や電流は電気二重層のイオンや極性溶媒の構造変化に依存するため，過渡電位および過渡電流からカチオン種が電気二重層内の水和構造に及ぼす影響を調査した．

２．実験

作用極に Pt(111)電極，参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた．レーザーに，波長 532 nm，パルス幅 6 ns の Nd:YAG レーザーを用いた．作用極を任意電位に保持した後，レーザーを照射し電極電位の過渡変化を時間分解能 40 ns，電流の過渡変化を時間分解能 5.12 μs で測定した．電解液には，Ar 飽和した 0.1 M MOH(M=Li, Na, K, Cs, Tetramethylammonium: TMA, Tetrabutylammonium: TBA)を用いた．

３．結果および考察

0.1 M LiOH および CsOH 中において，Pt(111)電極を電位保持し，レーザーを照射した時の過渡電位変化を Fig. 1 A に示す．レーザー加熱から 200 ns 以内に電位変化し，0.1 V および 0.6 V(RHE)で卑電位方向にシフトした．一方，0.75 V および 0.9 V(RHE) では貴電位方向にシフトした．これは電気二重層内の界面電場が増大したことに起因する．Fig. 1 B に電極界面の過渡構造変化のモデル図を示す．電気二重層において水分子は双極子モーメントを持つため秩序的な配向は遮蔽効果により，界面電場を弱める．しかしレーザーで電気二重層が加熱されると水分子の配向が乱され，界面電場が増大する．また，表面電荷の帯電状態により過渡電位変化の方向も異なる．LiOH 中における 0.75 V では貴電位方向の電位変化の後，時定数が遅い卑電位方向の電位変化を示した．一方で，CsOH 中では貴電位方向の電位変化後に単調に緩和した．Li^+は酸素との親和性が高く吸着 OH 種を強く安定化するため，貴電位方向の電位変化のあと OH 吸着が促進され Pt(111)側に電子が移行して卑方向へ電位変化したと考えられる[4]．

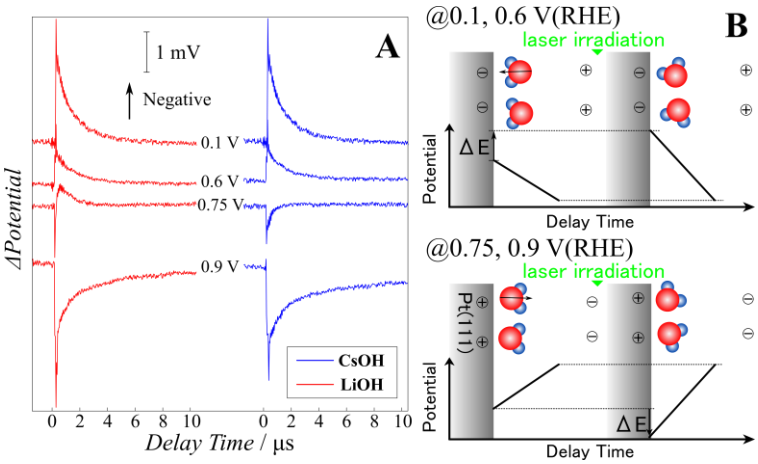


Fig. 1. A) 0.1 M MOH(M=Li, Cs)中における Pt(111)のレーザー照射に伴う過渡電位変化
レーザーエネルギー: 2 $mJcm^{-2}$ 時間分解能: 40 ns
積算回数:64 回
B) レーザー加熱に伴う過渡構造変化のモデル図

(1) A. Yamakata, and M. Osawa, *J. Phys. Chem. C* **112**, 11427 (2008).
(2) V. Climent, B.A. Coles, and R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B* **106**, 5258 (2002).
(3) A. Yamakata, T. Uchida, J. Kubota, and M. Osawa, *J. Phys. Chem. B* **110**, 6423 (2006).
(4) P. Sebastián, R. Martínez-Hincapié, V. Climent, and J. M. Feliu, *Electrochim. Acta* **228**, 667 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1S22

透明電極付基板の表面改質による易密着性付与と応用検討

○田嶌一樹[1]，チョンチャンヤン[1,2]，渡邊浩[1]，秋山陽久[1]，福井理晃[3]，亀井理祥[3]
（産総研[1]，北見工大[2]，林テレンプ[3]）

Improvement of adhesion by surface treatment of ITO/glass and ITO/film, and its application

Kazuki Tajima[1], Chan Yang Jeong[1,2], Hiroshi Watanabe[1], Haruhisa Akiyama[1], Michiaki Fukui[3], and Kamei Tadayoshi[3]
(AIST[1], Kitami Institute of Technology[2], HAYASHI TELEMPU Co.[3])

１．目的

半導体素子、センサ、など様々なデバイスを構築する上で、基板と機能性薄膜をムラなく緻密に密着させるために、表面処理技術を用いた表面改質が行われている。たとえば、基板表面にはナノレベルの様々な形状、荒さ、汚れ、吸着層、さらに極界面近傍には、酸化物・水酸化物などの存在、結晶状態の差異など多様な影響因子があるため、これら複雑なパラメータの相互理解が、デバイスの高安定化・高機能化には必要不可欠である。主な表面処理方法としては、プラズマ、光照射、熱、薬品(化成)処理などが挙げられ、基板表面の濡れ性向上、親水化、接着力発現、汚染除去、官能基付与、密着性確保などの目的で用いられている。当研究グループでは電気化学的な作用により駆動する塗布型調光デバイスの研究開発を進めている。当該素子はアノード層/電解質層/カソード層を有する二次電池に類した構造を呈しており、電解質を介して電気化学的にカチオン授受を行うことでアノード層およびカソード層で酸化還元反応が生じ、色調が変化する。これまでの研究において、機能性ナノ粒子を水系溶媒に分散したインクを作製し、塗布法を用いて、透明電極付ガラス基板上に薄膜を形成している。一方、最近のトレンドではフレキシブルなフィルム化デバイスが求められており、同様に塗布法を用いて透明電極付フィルム基板上への薄膜形成を試みたところ、非常にムラが多く、密着性も低いために容易にテープ剥離してしまうケースもあった。そこで、本研究では、機能性ナノ粒子分散インクを用いた薄膜形成の一環として、種々基材の表面処理方法の検討を行い、X 線光電子分光法を用いた表面分析、薄膜強度試験機を用いた密着性評価などにより、易密着性表面の創出について考察した。

２．実験

基材として、透明導電膜 ITO 付きガラス、および PET を用い、基材表面をプラズマ、あるいは紫外線照射により処理を行った。表面処理後の濡れ性向上(親水化)把握のため、接触角測定装置を用いて水接触角、ならびに、実際に機能性ナノ粒子分散インクを用いた接触角測定を行った。また、表面改質を行った各基材の表面性状に関して、X 線光電子分光法を用いて表面分析を行うことで、C1s ピークの挙動などコンタミとの相関について考察した。さらに、ラボレベルで簡易的に使用されるスピンコーター法により、機能性ナノ粒子分散インクを用いて、種々表面処理を行った基材上に薄膜を形成した。得られた薄膜に対して、三電極法を用いて種々電圧を印加することで、電気化学特性と透過率変化などを測定した。

３．結果および考察

図 1(a)に ITO/ガラス基板上へ紫外線照射を行った際の照射時間に対する C1s ピークの挙動を示す。図のように紫外線照射時間が増えるに従い、C1s ピーク強度が減衰し、相対的に基板表面の C 量が減ることが分かった。一方、この効果は一時的なものであり、1 日経過すると C 量が増加しており、これは活性表面へ大気中の不純物の吸着によるコンタミが増加することも一因と示唆された。これは接触角測定結果からも相関が得られ、紫外線照射直後の接触角は、67.0°（1 分)、22.4°（5 分)、12.7°（10 分)であったものの、1 日経過後には、各々84.3°（1 分)、72.7°（5 分)、64.8°(10 分)となっていた。この結果から、基板の表面処理を行った後には、比較的速やかに成膜工程に移行することが妥当であると考えられた。また、本講演では、表面処理を行った各基板表面に形成した機能性薄膜の諸特性についても議論する。

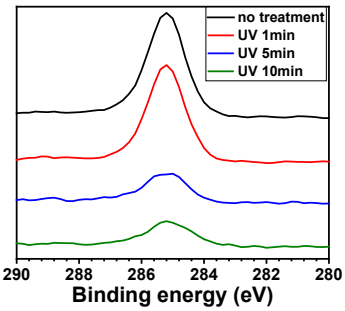


Fig.1 C1s peaks of the top of the surface of ITO/glass substrates treated by UV radiation.

【謝辞】本研究成果の一部は、科学技術振興機構事業研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 産学共同 JPMJTR203D の支援を受けたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション12（一般講演）

座長:澤口 隆博(産業技術総合研究所)

2021年3月23日(火) 10:00 〜 10:30 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[2S01(一般講演)] 非水電解液／グラファイト電極界面におけるトリオキソトリアンギュレンの配向と酸化還元活性との相関

○北野 祥平[1,2]、田邉 一郎[2]、福井 賢一[2]（1. 株式会社カネカ、2. 大阪大学）

10:00 〜 10:15

[2S02(一般講演)] Preparation of multicolor carbon dots for photoelectrochemical studies

○テパキッドゥアリクン マナンヤー[1]、上松 太郎[1]、桑畑 進[1]（1. 大阪大学）

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2S01

非水電解液／グラファイト電極界面における トリオキソトリアンギュレンの配向と酸化還元活性との相関

○北野祥平[1,2]，田邉一郎[2]，福井賢一[2,3]（株式会社カネカ[1]，大阪大学[2]，分子研[3]）

Correlation between the orientation and redox activity of trioxotriangulene at the non-aqueous electrolyte/graphite electrode interface

Shohei Kitano,[1,2] Ichiro Tanabe,[2] and Ken-ichi Fukui[2,3] (Kaneka Corp.,[1] Osaka Univ.[2], IMS[3])

１．目的

トリオキソトリアンギュレン（TOT）誘導体は，25π 電子系を有するスピン非局在型中性ラジカルであり（Fig. 1），空気中で安定に存在し，縮退したフロンティア軌道に基づく多段階の酸化還元能を示す[1]. TOT 誘導体を正極活物質として用いた有機ラジカル二次電池は，高い充放電容量と良好なサイクル特性を示すことが報告されている[2].

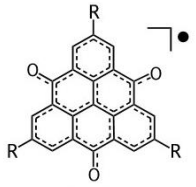


Fig. 1 Molecular structure of R_3TOT.

二次電池電極においては，導電助剤として炭素材料の添加により活物質の電子授受特性を高めることが一般的である．しかしながら，π 電子系の有機ラジカルであるフェナレニル誘導体では，水系電解液／グラファイト電極界面において，電極電位に応じた分子集合体構造の変化に加え，電極表面に直接吸着した分子のみが酸化還元活性であることが報告されており[3,4]，界面電子授受効率の限界が知られている．このような基礎的な界面電子移動特性の理解は，有機ラジカル電池の電極構造設計に対する知見につながると期待される．本発表では，非水電解液／グラファイト電極界面における TOT の配向と酸化還元特性について報告する．

２．実験

過塩素酸テトラブチルアンモニウムを支持電解質とし，H_3TOT モノアニオン Li 塩の *N*,*N*-ジメチルホルムアミド（DMF）溶液のサイクリックボルタンメトリー（CV）測定およびリニアスイープボルタンメトリー（LSV）測定を行った．作用極はグラファイトシート（カネカ製）とし，参照極に Pt ワイヤ，対極に Pt メッシュを用いて 3 極セルを構成し，電位掃引範囲は−0.2 V ~ 1.0 V vs. Pt，掃引速度は 5 mV/s とした．グラファイトシートはポリイミドフィルムの熱分解によって生成する高配向グラファイトからなり，表面は basal 面と見なせる．電気化学測定後，セルから取り出した電極を大気中で自然乾燥させて，表面の SEM 観察を行った．

３．結果および考察

10 mM H_3TOT モノアニオン溶液の CV において，H_3TOT モノアニオン／中性ラジカルの酸化／還元に対応する電流ピークが観測された（Fig. 2）．各ピーク面積から反応量を算出したところ，還元側の反応量は酸化側と比べて約 30 %にとどまり，電極反応の不可逆性が示唆された．LSV および CV 測定後の電極表面において，針状の析出物の存在が SEM 観察により確認された（Fig. 3）．H_3TOT モノアニオンは DMF に溶解するが，中性ラジカルはほとんど不溶であることに加えて，中性ラジカルは π-stacking により 1 次元的な積層構造を取ることから，この析出物は中性ラジカル結晶と推定された．1.0 V では face-on 配向（π 平面が基板と平行）と edge-on 配向（π 平面が垂直）が混在したが（Fig. 3(a)），−0.2 V に掃引還元後では edge-on 配向のみであった（Fig. 3(b)）．これらの結果から，H_3TOT 中性ラジカル／グラファイト電極界面における電子移動は配向に大きく依存し，face-on（edge-on）配向となった中性ラジカル結晶は酸化還元活性（不活性）であると推測された．

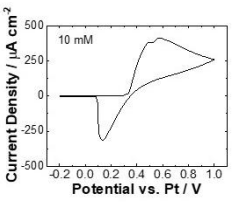


Fig. 2 CV of 10 mM H_3TOT monoanion solution.

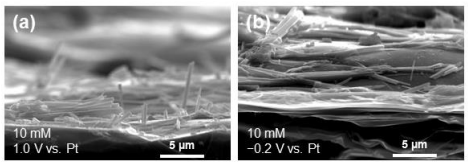


Fig. 3 SEM images of graphite sheet electrodes quenched at indicated potentials of (a) 1.0 V, (b) −0.2 V vs. Pt.

当日は，濃度および電極電位に応じた配向変化と酸化還元特性の関係について議論する．

(1) Y. Morita, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 922-931 (2018).
(2) Y. Morita, *et al.*, *Nature Mater.* **10**, 947 (2011).
(3) T. Utsunomiya, *et al.*, *Carbon*, **63**, 196 (2013).
(4) T. Utsunomiya, *et al.*, *Carbon*, **77**, 184 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2S02

Preparation of multicolor carbon dots for photoelectrochemical studies

Manunya Tepakidareekul, Taro Uematsu, and Susumu Kuwabata (Osaka University)

1. Introduction

Carbon dots (CDs) are zero-dimensional carbon-based nanomaterial whose size are less than 10 nm. Generally, they consist mostly of sp^2 carbons in their cores with a small number of heteroatoms such as oxygen and nitrogen that are used for providing a high photoluminescence quantum yield and a high photostability. The control of surface states as well as the size of CDs by varying synthetic conditions provides different photoluminescence colors and material properties. Thus, CDs are expectedly applied in light energy conversion, photocatalysts, and chemosensors. The CD-based chemosensors usually use energy or electron transfer between CDs and analytes that induce changes in photoluminescence intensity. Therefore, understanding the mechanism of the photoluminescence intensity variation is essential for the design of chemosensors. In the present study, multicolor CDs were synthesized by a solvothermal method of citric acid and thiourea. The crude CDs solution was isolated and purified by column chromatography to obtain blue, green and yellow emission CDs. The optical and structural characterization results demonstrated that the difference in emission color derived from the difference in the surface states. Further, the variations of photoluminescence intensity of these CDs were measured upon the addition of redox active compounds to investigate the electrochemical aspects of the CDs.

2. Experiment

Multicolor CDs, were synthesized as follows: DMF solution was stirred for 15 minutes after addition of citric acid and thiourea, and it was transferred to a Teflon-lined autoclave and kept at 160°C for 24 hr; After cooling to room temperature, large particles in the crude solution was filtered off by using 0.45 μm PTFE syringe filter, followed by precipitation and centrifugation; The supernatant was collected and purified via column chromatography with gradient elution; The CDs sample were separated into 3 portions that showed blue, green and yellow emission as shown in Fig. 1(a).

3. Results and discussion

The structural and optical characterization revealed that the difference in emission color derived from the difference in the surface states.[1] The photoluminescence quenching was investigated by addition of various electron acceptors, such as quinone derivatives and metal ions. The variations of PL intensity were plotted against the acceptor concentrations to estimate Stern-Volmer coefficient (K_{SV}). These values were compared between different types of CDs and acceptors (Fig. 1b and 1c). These results revealed that the three types of CDs possessed an anionic charge more on their surface rather than a cationic charge that facilitates static quenching by metal ions. In some cases, the static quenching by the complexation of metal ions and CDs occurred, which showed a photoluminescence intensity variation with very high sensitivity against the addition of metal ions. These results provided the high potentiality of these materials as chemosensors.

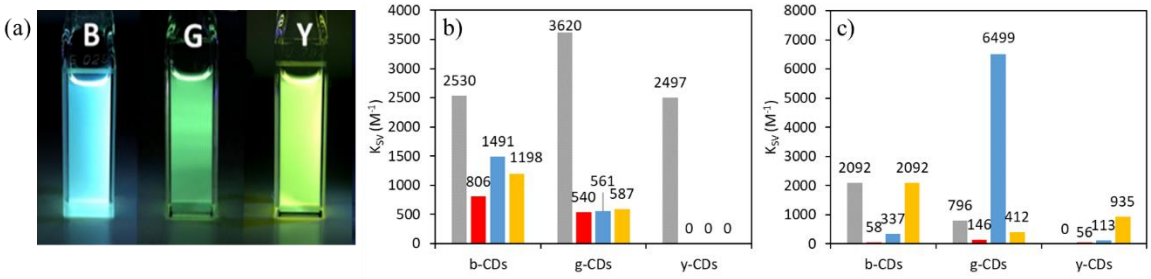


Figure 1 (a) Photographs of blue, green and yellow CDs under 365 UV-irradiation. (b) K_{SV} values for the three types of CDs recorded in the presence of quinones; 2-amino-3-chloro-1,4-napthoquinone (grey), anthraquinone-1-sulfonate (red), anthraquinone-2-sulfonate (blue) and anthraquinone-1,5-disulfonate (yellow). (c) K_{SV} values recorded in the presence of metal ions; Ag^+ (grey), Co^{2+} (red), Cu^{2+} (blue) and Fe^{3+} (yellow).

(1) L. Bao, Z. Zhang, Z. Tian, L. Zhang, C. Liu, Y. Lin, B. Qi and D. Pang, *Adv. Mater.,* **23**, 5801 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション13（一般講演）

座長:澤口 隆博(産業技術総合研究所)

2021年3月23日(火) 10:45 ～ 11:00 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[2S03(一般講演)] 光捕集効果を示す MOFからのエネルギー移動による量子ドットの発光増強

○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）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2S03

光捕集効果を示す MOF からのエネルギー移動による量子ドットの発光増強

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

Photoluminescence Enhancement of Quantum Dots by Light Harvesting of Metal–Organic Frameworks
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）となる金属イオンと、多座配位子であり、金属イオンどうしを結合する役割を担うリンカーによって構成される、多孔性配位高分子である．1999 年に報告された後，分子設計によって細孔サイズや化学的性質を自由に操作できる点が注目され，ガス吸着や分離技術が相次いで報告された．その一方で，光との相互作用を強く示す分子をリンカーとして使用した場合，MOF 中ではそれらの分子が一定の間隔と方位を保って配列するため，溶液状態や凝集状態とは異なる光学的性質を示す．多くの MOF の構造周期は数ナノメートル以下なので，リンカー分子間や，細孔内に導入した物質との間にエネルギー移動が生じ，この様子が光合成の光捕集系と似ているため，光捕集について熱心に研究が進められている．

我々のグループは光機能材料の一つである量子ドットの開発と機能改善を進める中，量子ドット表面環境が発光特性に多大な影響を及ぼすことを見出した．量子ドット表面を安定化する配位子は MOF の構造中に含まれる配位子との類似性が高く，複合化による新たな機能発現が見込まれた．最初の試みは化学的安定性の高い ZIF-8 を量子ドット上から成長させることで，厚さが数十ナノメートルにも及ぶ ZIF-8 殻を有する量子ドット／ZIF-8 コア／シェル型複合体の合成に成功し，化学的刺激への耐久性が向上していることを確認した[1]．本研究は，MOF の光機能を利用した機能性複合材料の創製を目指し，紫外励起によって青色発光を示す IRMOF-3 を量子ドットの周囲に被覆することで，エネルギー移動による発光挙動の変化を観測した[2]．

２．実験

既報に従って赤色発光する CdSe/CdS/ZnS コア／マルチシェル量子ドットを合成し[3]，表面配位子をピリジンに交換した．この量子ドットの DMF 溶液を攪拌しながら，トリエチルアミンで中和した 2-アミノテレフタル酸の DMF 溶液および酢酸亜鉛二水和物の DMF 溶液を，同時にシリンジポンプで滴下した．混合された 2 つの試薬は互いに結合し，それぞれが IRMOF-3 のリンカーおよびノードを構成する．IRMOF-3 が量子ドット表面を起点として結晶成長することにより，量子ドットが IRMOF-3 に内包されたコア／シェル型複合体を得ることに成功した．

３．結果および考察

Figure 1a は IRMOF-3 の原料となる 2 つの化合物の導入量の違いによる発光スペクトル変化を示している．化合物の導入量が少なく，量子ドット上に形成される IRMOF-3 層の厚さがおよそ 5 nm よりも薄い場合，フェルスター型のエネルギー移動が発生して量子ドットが励起される．したがって，量子ドットの発光につながる吸収断面積が増加し，IRMOF-3 由来の 440 nm の発光は低く抑えられる一方で，量子ドット由来の 615 nm の発光強度は増加する（Figure 1b）．IRMOF-3 層の厚さが増加し，量子ドットが深く埋まった状態になると，次第に発光増強は見られなくなり，むしろ励起光が量子ドットに到達しなくなることで発光強度が減少した．

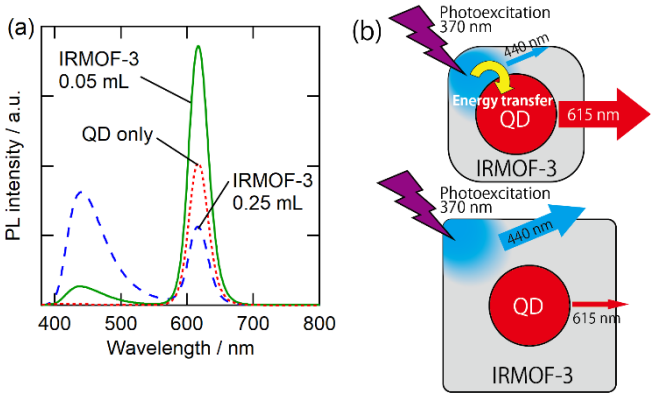


Figure 1. (a) PL spectra (ex = 370 nm) of QDs and their composite with IRMOF-3 that were synthesized with different amount of precursor solutions (0.05 and 0.25 mL). (b) Schematic illustration of excitation energy flow for QD/IRMOF-3 core/shell composites with thin (upper) and thick (lower) IRMOF-3 shells.

(1) K. Kumagai, T. Uematsu, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *CrystEngComm*, **21**, 5568 (2019).
(2) K. Kumagai, T. Uematsu, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *Chem. Mater.*, (2020) *in press* (DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c03367).
(3) J. Kwak and C. Lee et al., *Nano Lett*, **12**, 2362 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション14（学生講演）

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)

2021年3月23日(火) 11:00 ～ 11:30 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[2S04(学生講演)] 走査型電気化学セル顕微鏡を用いた高配向性熱分解グラファイトの電気化学イメージング

○宮越 洋介[1]、河邉 佑典[1]、唐 睿[2]、西原 洋知[2]、福間 剛士[3]、高橋 康史[3,4] （1. 金沢大学、2. 東北大学・材料科学高等研究所、3. 金沢大学・ナノ生命科学研究所、4. JSTさきがけ）

11:00 ～ 11:15

[2S05(学生講演)] 走査型電気化学セル顕微鏡を用いたナノシート材料の電気化学イメージング

○片桐 孝介[1]、河邉 佑典[1]、Kukunuri Suresh[2]、伊藤 良一[2]、福間 剛士[3]、高橋 康史[4,3] （1. 金沢大学、2. 筑波大学、3. 金沢大学　ナノ生命科学研究所、4. JST さきがけ）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2S04

走査型電気化学セル顕微鏡を用いたイオン液体による高配向性熱分解グラファイトの電気化学イメージング

○宮越　洋介[1]，河邉　佑典[1]，唐　睿[2]，西原　洋知[2]，福間　剛士[3]，高橋　康史[3、4]（[1]金沢大、[2]東北大・材料科学高等研究所、[3]金沢大・ナノ生命科学研究所、[4]JST さきがけ）

Electrochemical Imaging of Highly Oriented Pyrolytic Graphite Using Scanning Electrochemical Cell Microscopy
Yosuke Miyakoshi,[1] Yusuke Kawabe,[1] Rui Tang,[2] Hirotomo Nishihara, [2] Takeshi Fukuma,[3] Yasufumi Takahashi,[3,4]
(Kanazawa Univ.,[1] Tohoku Univ. Institute of Advanced Materials Science,[2] Kanazawa Univ. NanoLSI,[3] JST PRESTO[4])

１．目的

電気二重層キャパシタ（EDLC）は、パワー密度に優れたエネルギーデバイスである。しかし、高電圧をかけると、電極である炭素材料と電解液との界面で起こる劣化反応による容量の低下が起きてしまうため、作動電圧が制限されている。[1] この劣化反応の理解を進めることで、EDLC の高容量化が期待できる。従来の電気化学計測法では、ベーサル面とエッジ面を識別して計測することが困難であり、各種炭素材料におけるエッジの表面密度の違いを利用した比較が行われてきた。本研究では、ナノスケールの形状計測と局所的な電気化学特性の評価を同時に行うことのできる走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM) [2] を用いて、炭素材料である高配向性熱分解グラファイト（HOPG）におけるエッジ面とベーサル面での電気化学的特性を比較検討した。

２．実験

本研究で用いた SECCM は、プローブに参照極と電解液を充填したガラスナノピペットを使用した。ガラスナノピペットには内径 80 nm のものを、参照極として Ag/AgCl 線を、電解液として 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate を使用した。SECCM による HOPG の電気化学的特性の評価は、ピペット先端にナノスケールの電気化学セルを形成し、エッジ・ベーサル両面でサイクリックボルタンメトリー（CV）を使用することで行った。

３．結果および考察

SECCM により取得した HOPG の形状イメージを図 1 に示す。左上から右下にかけてステップエッジが観察された。エッジ面とベーサル面それぞれでの電気化学的特性を評価するため，イメージング後に電気化学セルをエッジ部分と、ベーサル部分に配置して、各面での CV を行った。また、劣化の状況を確認するため、CV は 0.5 V vs Ag/AgCl から 0.1 V ずつ掃引範囲を広げて測定した（図 2）。図から、エッジ・ベーサル両面とも 2.4 V vs Ag/AgCl 付近で電流が立ち上がり、過電圧の変化が見られないことが観察できる。このことから、イオン液体中ではエッジ面とベーサル面で不可逆的な酸化還元反応に差が無いことがわかった。従来の有機溶媒電解液中では、炭素材料の劣化の原因は官能基由来の不可逆な酸化還元反応であることが報告されている [1] ため、今回の結果から、イオン液体中での炭素材料の劣化の原因は官能基由来ではないことが示唆された。今後は、反応後の試料の成分分析などを行うことでさらにイオン液体による劣化の解明を進めていく。

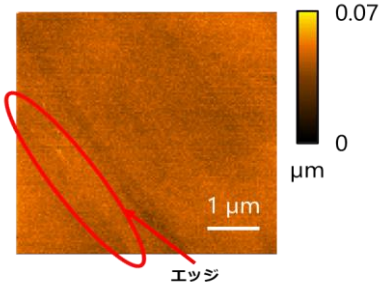


図1: 1 V の印加電圧による HOPGの形状像

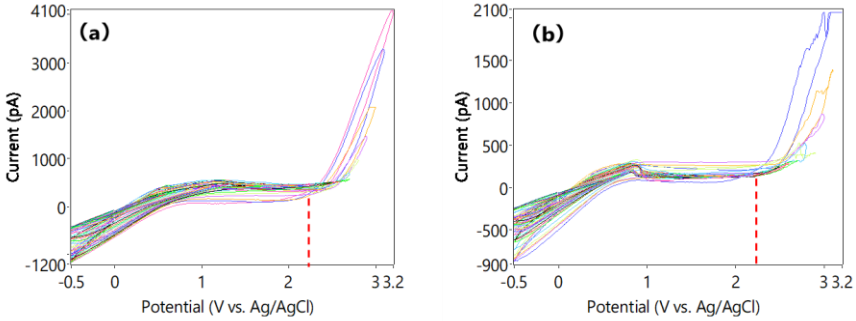


図2: エッジ・ベーサル両面でのCV結果（a）エッジ（b）ベーサル

(1) Tang, R., et al, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (13), pp. 7480-7488 (2019)
(2) Yasufumi T., et al, *Nature Communication*, 5, 5450 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2S05

走査型電気化学セル顕微鏡を用いたナノシート材料の電気化学イメージング

○片桐 孝介[1]，河邉 佑典[1]，Kukunuri Suresh[2]，伊藤 良一[2]，福間 剛士[3]，高橋 康史[3,4]（金沢大学[1]，筑波大学[2]，金沢大学 ナノ生命科学研究所[3]，JST さきがけ[4]）

Electrochemical Imaging of Nanosheet Using Scanning Electrochemical Cell Microscopy
Kosuke Katagiri,[1] Yusuke Kawabe,[1] and Kukunuri Suresh, [2] Yoshikazu Ito, [2] Takeshi Fukuma, [3] Yasufumi Takahashi,[3,4]
(Kanazawa Univ.,[1] Tsukuba Univ[2]., Kanazawa Univ. NanoLSI.,[3] JST PRESTO[4].)

1．目的

二酸化炭素（CO_2）濃度の増加による地球温暖化は深刻であり，CO_2 の排出の削減が急務となっている。CO_2 を電気化学的に一酸化炭素（CO）やギ酸などに還元するための触媒として，二硫化錫（SnS_2）が期待されているが，触媒効率はまだ十分とは言えない。触媒効率を向上させるためには，CO_2 還元反応の活性と構造の関係を理解する必要がある。従来の電気化学計測法では，試料全体を溶液に浸すため，構造由来の CO_2 還元反応の違いを計測することは困難であった。本研究では，ナノスケールの形状計測と局所的な電気化学特性の評価を同時に行うことができる走査型電気化学セル顕微鏡（SECCM）[1] を用いた。また，エッジとステップでの反応性の違いを理解するため，単分子レベルの厚さを有する SnS_2 ナノシートを高配向性熱分解グラファイト（HOPG）上に製膜し，構造と CO_2 還元の関係について，電気化学特性の評価を行った。

2．実験

計測試料の SnS_2 は HOPG 上に化学気相蒸着法により製膜した。SECCM は，試料-参照極電極間にナノスケールのメニスカス上の電気化学セルを局所的に形成し，本研究で使用した SECCM の探針は， CO_2 を溶解させた 0.1 M $KHCO_3$ を充填したナノピペット（先端直径 100 nm）をプローブに用いた。参照極には，Ag/AgCl を使用し，RHE に換算して表記した。SnS_2 の位置特異的な電気化学的な特性評価はサイクリックボルタンメトリー（CV）を用いて，卑な電位で見られる CO_2 還元由来の電流の立ち上がり電位をもとに行った。また，電気化学計測中の電気化学セルの形状を一定に保つため，電解液 1 ml あたりアガロース 10 mg を添加することでゲル化を行った。

3．結果および考察

SnS_2 上で-0.2 V (vs. RHE) 印加時の CO_2 還元反応の電気化学イメージングを行った（図 1）。SnS_2 上にて，HOPG 上とは異なる電流応答が確認できた。イメージング取得後に，SnS_2 上にナノピペットを配置して，局所 CV の測定をすると，電位に依存した試料表面の濡れ性の変化により，電気化学セルが肥大化したことによる CO_2 還元反応以外の異常な電流増加が見られた（図 2）。そこで，この問題を防ぐため電解液をゲル化した後に SnS_2 上で局所 CV の測定を行った（図 2）。-0.6 V (vs. RHE) のとき，電解液をゲル化前では-1 nA 程の高い電流値を確認したが，ゲル化後は-50 pA まで電流を抑えることに成功した。今後はゲル化の条件の最適化や，CO_2 飽和環境での計測が可能な環境制御用のチャンバーを作成し，SnS_2 ナノシートの CO_2 還元反応の活性サイトの評価を行う予定である。

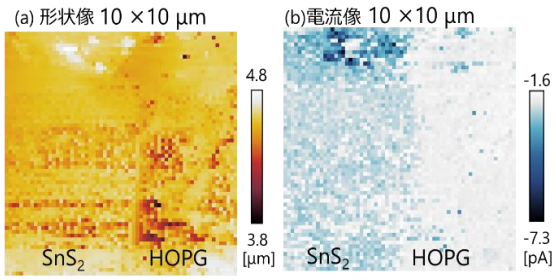


図 1 : SnS_2 / HOPG 上での電気化学イメージング，-0.2 V (vs. RHE) (a)形状像 (b)電流像

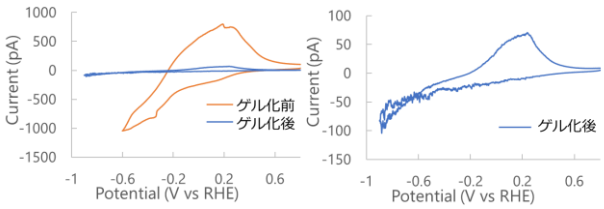


図 2 : 電解液のゲル化前後における SnS_2 上での局所 CV 結果（掃引速度 50 mV /s）

(1) Y. Takahashi et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 50, Issue 41, p. 9638-9642

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション15（一般講演）

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)

2021年3月23日(火) 11:30 〜 11:45 S16会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[2S06(一般講演)] 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）

11:30 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2S06

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。

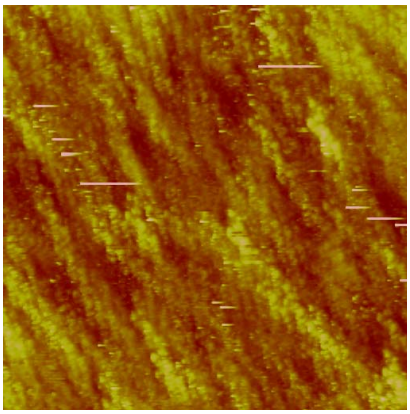


Fig.1　0.1M $HClO_4$ 中、Pt(111)/C3SB ナノ構造分子膜の EC-STM 像(125nm x 125nm). 電極電位 : 0.7 V vs. SCE. トンネル電流 : 0.5 nA.

３．結果および考察

0.1M $HClO_4$ 溶液中、末端 SB 基をもつ $SHC_{12}SB$ 膜の Au(111)電極上での EC-STM によるその場観察では、$SHC_{12}SB$ 分子が$\sqrt{3}$ 方向に配列した単分子層が観測される。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。一方、0.1M $HClO_4$ 溶液中、Pt(111)電極上に吸着した SB 側鎖を持つ水溶性ポリマー(C3SB)の EC-STM 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。$SHC_{12}SB$ 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を $SHC_{12}SB$ 単分子膜との比較を行い、さらに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

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

【明日をひらく技術・教育シンポジウム】

セッション1（学生講演）

座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校)
2021年3月24日(水) 09:00 〜 10:30 S17会場 (オンライン)
Zoomはこちら
主催：技術・教育研究懇談会

[3T01(学生講演)] 発泡アルミニウム電極を用いたリンの回収

○果 京蕾[1]、上面 正義[2]、Mohktar Guizani[1]、川口 俊一[1]（1. 北海道大学、2. 昭和電工マテリアル）

09:00 〜 09:15

[3T02(学生講演)] 電気泳動法による金属内包ナノカーボンの分離

田畑 柊[1]、齋藤 史恵[1]、佐藤 逸夏[1]、佐藤 舜[1]、宮越 昭彦[1]、○小寺 史浩[1]（1. 国立高専機構 旭川工業高等専門学校）

09:15 〜 09:30

[3T03(学生講演)] メタノールの電極酸化における塩素のオキソ酸の影響

佐藤 舜[1]、齋藤 史恵[1]、梅田 実[2]、○小寺 史浩[1]（1. 国立高専機構 旭川工業高等専門学校、2. 長岡技術科学大学）

09:30 〜 09:45

[3T04(学生講演)] 中間層の導入によるプラズマ溶射 HApコーティングの耐久性及び密着性への影響

○田嶋 祐麿[1]、武 成祥[1]、渥美 太郎[1]、伊澤 悟[1]、廣瀧 蒼介[1]、倉内 龍澄[1]（1. 小山工業高等専門学校）

09:45 〜 10:00

[3T05(学生講演)] 電解条件制御による虹色アルミニウムの作製

○那脇 健太[1]、田中 陸[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）

10:00 〜 10:15

[3T06(学生講演)] 包接化合物と酵素膜電極を利用したバイオセンサの開発

○中村 祥吾[1]、松井 響平[2]、野田 達夫[1]（1. 大阪府立大学工業高等専門学校、2. 大阪府立大学大学院工学研究科/工学域）

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

3T01

発泡アルミニウム電極を用いたリンの回収

○果 京蕾[1]，上面　雅義[2]，Mohktar Guizani[1]，川口　俊一[1]（北大[1]，昭和電工マテリアル[2]）

Phosphorus Recovery By Using Porous Aluminum Electrodes

Jinglei Guo,[1] Masayoshi Johmen,[2] Guizani Mohktar,[1] and Toshikazu Kawaguchi[1] (Hokkaido Univ.,[1] Showa Denko Materials co., Ltd.[2])

1． Introduction and Objectives

Phosphorous is a significant element to both human and plants. Phosphorus is vital to plant growth and is found in every living plant cell. It is involved in several key plant functions, including energy transfer, photosynthesis, transformation of sugars and starches, and nutrient movement. The majority of global phosphate rock production is for fertilizer and Japan heavily depends on importation. On the other hand, excess phosphorous also can cause environmental pollution such as eutrophication, which can cause death of aquatic organism and bad smell. Therefore, it is efficient and meaningful to consider recovering phosphorous and taking advantage of it.

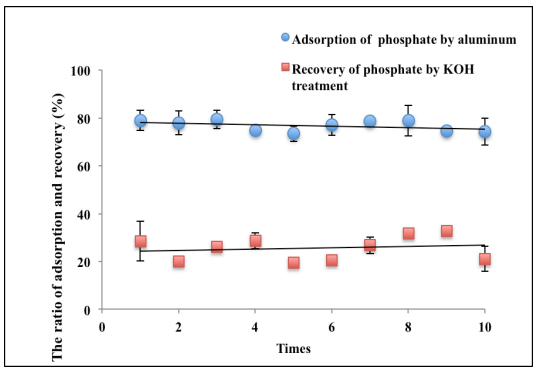


Fig. 1 Recovery Rate of Phosphate

We have a hypothesis that there may be two kinds of phosphorous in the discharged water, phosphate and polyphosphate. Phosphate can be made as fertilizer, and polyphosphate can be made as food additives. The objective of our research is to recycle the phosphate and polyphosphate in different methods.

2． Experimental

In our research, we took water samples from the starch factory in Shihoro and conducted experiments with discharged water from there. Porous aluminum was used as adsorption material because aluminum oxide reacts with phosphate and produces aluminum phosphate. After aluminum containing the phosphate reacted with 0.1 M KOH solution, the concentration of phosphate was measured to confirm the efficiency. We measured concentration by UV-visible spectrophotometer and molybdenum blue colorimetric method with standard phosphate solution. The sample containing phosphate can react with the acid solution of molybdenum blue, and shows blue color. The absorbance of phosphate measured by UV-visible spectrophotometer helped obtain calibration curve of phosphate. The electrochemical experiments were conducted as well. Porous aluminum was used as working electrode and counter electrode with experimental settings as the constant current 10 mA in 60 min.

3． Results and Discussion

The ratio of adsorption of aluminum is about 80% and the recovery ratio is from 20% to 40% in Fig. 1, it means that the recovery of phosphate is possible but the efficiency is not ideal. It can be said that aluminum can be used as adsorbing material to adsorb phosphate. For the electrochemical experiments, it is concluded that phosphate can be recovered from standard solution.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T02

電気泳動法による金属内包ナノカーボンの分離

○田畑 柊，齋藤 史恵，佐藤 逸夏，佐藤 舜，宮越 昭彦，小寺 史浩（旭川高専）

Separation of Ni Metal@multilayered Graphene by Capillary Electrophoresis
Syû Tabata, Fumie Saito, Ituka Sato, Shun Sato, Akihiko Miyakoshi, Fumihiro Kodera
(National Institute of Technology, Asahikawa College)

１．目的

地球温暖化対策として，再生可能資源に由来するバイオ燃料と水素に期待が寄せられている．バイオ燃料電池，バイオセンシング等の生体物質の利用において，生体系と非生体系の機能共役が重要である．例えば，バイオセンシングでは，一般に酵素と電極をメディエーターによる電子伝達共役によって結びつけ測定に利用する．一方，メディエーターを介さずに酵素と担体電極を直接結び付け，その機能を最大限生かす手法が報告されている．著者らは，直接担持の材料としてマイクロ波メタン分解により合成されるコアシェル形のナノカーボンに着目し，酵素の直接担持に取り組んでいる．しかしながら，このナノカーボンは，合成過程において複数の表面特性を有する粒子が生成される．種々の酵素を選択的に担持させるには，その表面特性を明らかにする必要がある．近年，ナノカーボンの表面材料特性を利用する分離法として，誘電泳動法が報告されている[1]．本研究においては，誘電泳動の前段として，細胞等の分離に実績のあるキャピラリー電気泳動法を用いて，コアシェル形のナノカーボンの表面材料特性による分離について検討したので報告する．

２．実験

マイクロ波メタン分解によるコアシェル形のナノカーボンの合成は既報による[2]．キャピラリー泳動は，中性，塩基性，酸性緩衝溶液を調製し，それぞれの溶液 100ml にナノカーボン粉末を加えたものを試料とした．Fig.1 にキャピラリー電気泳動の概略図を示す．この装置のプラス側に試料と緩衝溶液，マイナス側に緩衝溶液のみをセットした．500V で 10 秒ほど電圧を印加させた後，プラス側の溶液を緩衝溶液に変え，500V で 60 分ほど泳動させた．この操作を中性，酸性，塩基性でそれぞれ行った．その後，分離したナノカーボンをキャピラリーカラム中からバンド毎に取り出し，赤外顕微鏡 (IRT-5200, JASCO) による表面観察を実施した．

３．結果および考察

マイクロ波メタン分解により合成したコアシェル形のナノカーボン粉末に対してキャピラリー電気泳動を実施した．その結果，中性電解質において試料粉末によるバンドの形成が確認された．泳動の過程において，そのバンドは，さらに 5 つのバンドに分離した．これらのバンドをキャピラリーカラムから取り出し，赤外顕微鏡で解析した．その結果，ナノカーボン表面の官能基の主成分がそれぞれのバンドにより異なっていることが確認された．分離機構として，溶融シリカキャピラリーの内面修飾とナノカーボンの表面特性の相互作用が示唆された．以上の結果から，マイクロ波メタン分解により合成したコアシェル形のナノカーボン粉末は，キャピラリー電気泳動法により選択的分離が可能であることが確認された．

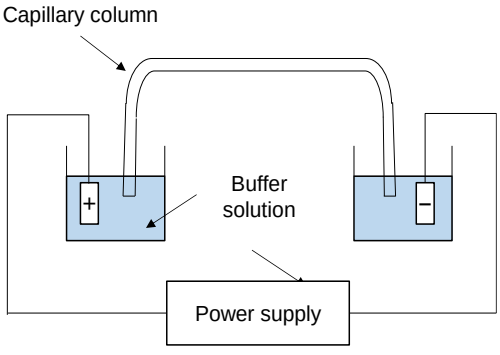


Fig.1 Schematic diagram of capillary electrophoresis instrument. System is composed of two electrolyte reservoirs connected by a capillary, a power supply.

(1) Y. Kuwahara, F. Sasaki, T. Saito, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 3829 (2019).
(2) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry*, **83**, 339 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T03

メタノールの電極酸化における塩素のオキソ酸の影響

○佐藤 舜[1]，齋藤 史恵[1]，梅田 実[3]，小寺 史浩[1]　(旭川高専[1]，長岡技大[2])

Infruence of Oxyacids of Chlorine on Electro-oxidation of Methanol
Shun Sato,[1] Fumie Saito,[1] Minoru Umeda,[2] and Fumihiro Kodera[1]
(Nat. Inst. Tech., Asahikawa Coll.,[1] Nagaoka Univ. of Tech.[2])

1．目的

燃料電池は，次世代型クリーンエネルギー発電として期待されている．その中でも，水素キャリアとしてメタノールを用いる直接メタノール形燃料電池（DMFC）は，小型携帯機器用電源として研究が進められている．小型携帯機器用電源として DMFC が様々な環境下で使用されることを想定すると，外部からセル内部への不純物の混入が想定される[1]．近年，COVID19 の影響もあり，空間除菌剤として塩素のオキソ酸のひとつである次亜塩素酸に関心が集まっている．既存の DMFC は，主な電極材料として白金をベースとしているが，白金電極におけるメタノールの酸化反応に次亜塩素酸が影響を及ぼす可能性がある．そこで本研究では，白金電極で起こるメタノール酸化反応における次亜塩素酸の影響について評価を行なったので報告する．

2．実験

次亜塩素酸として，次亜塩素酸ナトリウム水溶液（和光純薬）を用いた．DMFC のセルのモデルとして，0.5 M 硫酸と 0.5 M メタノールの混合溶液を選択した．この混合溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液を任意量添加した．電気化学測定は，作用極に多結晶 Pt ディスク(ϕ=1.6mm, BAS)，多結晶回転 Pt ディスク(ϕ=3.0mm, BAS)，参照極に Ag/AgCl（3M NaCl, BAS），対極に螺旋 Pt 線を用い，電位走査法により実施した．電気化学測定装置として，電気化学測定システム HZ-5000（HOKUTO DENKO, HAG-1512m）を使用した．また，回転ディスク電極用の装置は，RDE-2（BAS）を使用した．

3．結果および考察

Fig.1 は，メタノールの酸化反応に対する次亜塩素酸の影響を示したものである．Fig.1 のブランク（0.5M H_2SO_4 + 0.5M CH_3OH）から，0.4 V と 0.6 V にメタノールの酸化に由来するピーク電流が確認された．また，Fig.1 のブランクと次亜塩素酸添加後の波形を比較すると，次亜塩素酸の濃度が低い程ピーク電流が増加し，濃度が高い程ピーク電流が減少していることがわかる．このことから，メタノールの電極酸化において，次亜塩素酸が何らかの影響を及ぼしていることが確認された．

次に，回転ディスク電極を用いて，上記と同様の条件で測定を行った．その結果を Fig.2 に示す．Fig.2 より，電極を回転させた場合も Fig.1 と同様に，メタノールの酸化反応に次亜塩素酸による影響が確認された．この影響のメカニズムについて，化学・電気化学的な観点から考察し，有益な知見を得るに至った．

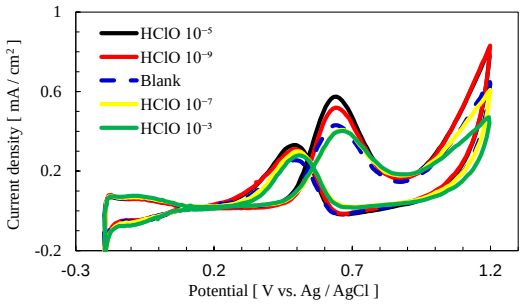


Fig.1 Current–potential curves of 0.5-M CH_3OH in 0.5-M H_2SO_4(aq) containing NaClO using polycrystalline Pt disk electrodes. SR: 10 mV/s.

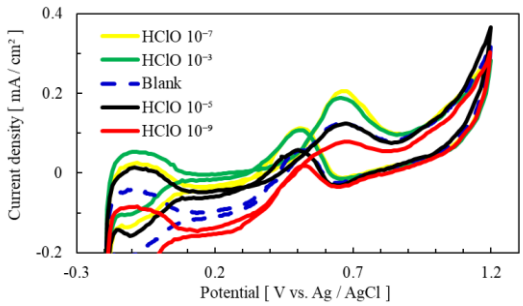


Fig.2 Current–potential curves of 0.5-M CH_3OH in 0.5-M H_2SO_4(aq) containing NaClO using a rotating Pt disk electrode. SR: 10 mV/s.

(1) 鹿島公志，梅田実，山田明文，*分析化学*, **53**, 1055 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T04

中間層の導入によるプラズマ溶射 HAp コーティングの耐久性及び密着性への影響

○田嶋祐麿[1]，武成祥[1]，渥美太郎[1]，伊澤悟[1]，廣瀧蒼介[1]，倉内龍澄[1]（小山高専[1]）

Effect of Introduction of Intermediate Layer on Credibility and Adhesion of Plasma Spray HAp Coatings

Yumaro Tajima,[1] Seisho Take,[1] Taro Atsumi,[1] Satoru Izawa,[1] Sousuke Hirotaki,[1] Ryuto Kurauchi[1] (Oyama College[1])

１．目的

人工骨や人工関節の材料として高い生体親和性を持つハイドロキシアパタイト(以下 HAp とする)やチタンが広く利用されている。HAp は軟組織との直接結合が可能なバイオアクティブな材料である一方、セラミックスであるため衝撃に弱いという欠点があり、単体でのインプラントとしての利用は発展途上である。対してチタンは機械的強度に優れる反面、組織が母材に固定されにくいという欠点がある[1]。
そこで HAp でチタン基材表面を覆い、機械的強度に優れ且つ骨生成を促進させる複合材料が考案されている。当研究室では金属下地と HAp の間に中間層を導入しコーティングの密着性と耐久性の改善を行ってきた。
本研究では、下地金属としてチタン、チタン 64 合金を用い、中間層として陽極酸化による酸化チタン層またはプラズマ溶射法によるチタン層を導入し、作製した HAp コーティングの耐久性及び密着性の評価と機能性の確認を行う。

２．実験方法

下地金属として純チタンとチタン合金(Ti6Al-4V)を用いた。陽極酸化中間層の作製では 0.5M の H2SO4 溶液中電流 60mA、異なる酸化時間で作製した。チタンプラズマ中間層は今までと同様な条件で作製した[1]。その後 HAp または亜鉛含有 HAp コーティングをプラズマ溶射により施した。一部の試料に熱処理を行った。耐久性（耐食性）試験として Hanks 生理食塩水中において 12 週間の長期浸漬実験を行った。試料の耐食性を交流インピーダンス測定法（測定周波数 10^{-2}～10^{5}Hz、電圧振幅 10mV）により追跡した。定期的に溶液をサンプリングし金属イオンの溶出状況を ICP 分析で確認した。コーティングの密着性について 3 点曲げ試験および剥離試験により評価した。

３．結果および考察

異なる陽極酸化時間と熱処理有無の試料(No.1～No.6)およびプラズマ溶射と熱処理有無の試料(No.7,No.8)の37℃の生理食塩水中における腐食抵抗の経時変化を Fig.1 に示す。Fig.1 の結果から、全ての条件下で得られた試料の腐食抵抗が、高く良い耐食性を示したことが分かった。また、熱処理により腐食抵抗の若干の低下も見られた。熱処理により HAp の結晶性が回復するが温度変化でチタン合金、中間層および HAp 層の熱膨張の違いで、微細な亀裂が発生し耐食性(耐久性)に影響を与えた可能性があると考えられる。

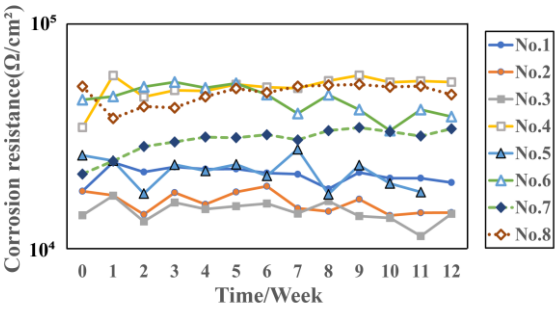


Fig.1 Changes in corrosion resistance for HAp plasma spray coatings on Ti-64 alloy under different conditions

12 週間の浸漬で、No.4(60mA,12min,熱処理なし)の条件が適しているといえる。一方、プラズマ溶射チタン中間層を導入した場合も、熱処理なし(No.8)の試料は熱処理を行った試料より(No.7)高い腐食抵抗を示した。これも同様の理由が考えられる。密着性について、陽極酸化中間層の試料は HAp 層の剥離が見られ、熱処理により完全に剥離した。一方、プラズマ溶射チタン中間層の試料は熱処理前後良い密着性を示した。
今後、合金元素や陽極酸化条件(表面粗化処理、酸化電流および酸化時間)の影響を調べ、密着性低下の原因を究明し改善策を検討する必要がある。

(1) S. Take, Y. Itoi, Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 64, No. 2, 58-62 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T05

電解条件制御による虹色アルミニウムの作製

○那脇健太[1]，田中 陸[1]，椎木 弘[2]，野田達夫[1] (阪府大高専[1]，阪府大院工[2])

Fabrication of Iridescent aluminum by controlling electrolytic conditions

Kenta Nawaki,[1] Riku Tanaka[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，銅イオンを電解により連続供給しながらアルミニウム板へ交流電解を施す，ワンステップの着色法を報告してきた(1)．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．しかし，着色したアルミニウムの色は薄く，色落ちしやすいこと，着色具合にむらがあるなど実用性に欠けるという課題があった．

本研究では電解時間により色が変化することに着目し，周波数を変化させることで，均一な着色を目指した．また，交流電解時における電流波形の解析から，波形と着色具合との関係についても検討した．

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 60～260 Hz，実効値 10 V の電圧を 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 ℃ に保った．また，電解処理後のアルミニウム表面はエタノールで洗浄し，乾燥させた．

３．結果および考察

周波数を変えて，電解処理を施したアルミニウム表面について，代表的なものを Fig 1 に示す．周波数を大きくすることで色むらが減り，周波数によって着色の均一性が制御可能であることを確認できた．また，260 Hz で着色したアルミニウム板を純水中で観察すると，見る角度によって色が変化する構造色を確認できた．

Fig 1 Optical photographs of colored Aluminum

Fig 2 に電解着色中の電流波形を測定したものを示す．60 Hz の電流波形と 160 Hz，260 Hz の電流波形を比べると，60 Hz では，最大電流が約 0.05 A であるのに対し，160，260 Hz では約 0.1 A であった．また，周波数を大きくすることで，同時間における波形の数が多くなることから，高電流で陽極酸化，還元析出のサイクルをより多く繰り返したことが均一の着色を可能とした要因だと考える．

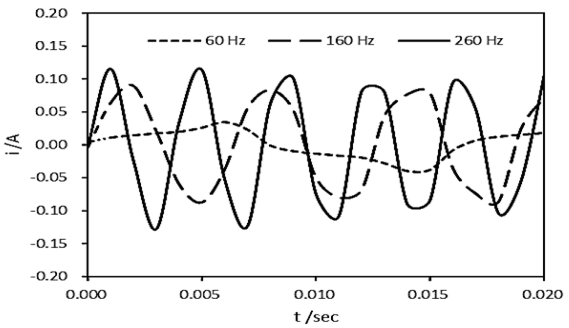


Fig 2 Current waveforms (during the electrolytic coloring)

(1) K. Asano, T. Kawakami, and T. Noda, *The 99th CSJ Annual Meeting*, *Abstr.*, 3PA-021 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T06

包接化合物と酵素膜電極を利用したバイオセンサの開発

○中村祥吾[1]，松井響平[2]，野田達夫[1]（阪府大高専[1]，阪府大院工[2]）

Development of biosensor using inclusion compound and enzyme membrane electrode

Shogo Nakamura[1], Kyohei Matsui[2] and Tatsuo Noda[1] (Osaka Pref. Univ. College Tech.[1] Osaka Pref. Univ.[2])

１．目的

これまでに当研究室では，β–シクロデキストリン（β–CD）に包接される分子の入れ替わりを利用することで，酵素電極とは直接応答しない物質を間接的に検出可能であることを報告してきた．特に，酵素としてフェノール類やカテコール類全般を酸化させるチロシナーゼ酵素を用いて作製した修飾電極は，β–CD 内に包接させることで，基質として用いたビスフェノール A（BPA）を電極上に保持させることができ，物質の入れ替わりを利用したコレステロールの検出を可能とした(1).

本研究では，分子の入れ替わりを利用した間接的な検出法をフローインジェクション分析（FIA）法へと適用し，連続測定が可能なフロー型コレステロールセンサの構築が可能であるか検討を行った．

２．実験

グラッシーカーボン電極をアルミナ研磨剤で表面が鏡面になるまで磨き，蒸留水およびエタノール中で超音波洗浄を行うことでアルミナ粒子を取り除いた．次に，電極上へゼラチン，グルタルアルデヒド，チロシナーゼ酵素を含む 0.1 M リン酸緩衝液 （pH 7.0）を塗布し，4 °C で一晩乾燥させることにより，チロシナーゼ酵素膜電極を作製した．FIA では，作製した電極を作用極，ステンレススチールを対極，銀-塩化銀電極を参照電極とした．そして，リン酸緩衝液，β–CD，BPA を混合した溶液をダブルプランジャーポンプにて 300 μL/min の条件で送液し，10 μL サンプルループを備えた手動サンプルインジェクターを通じて 100 μM コレステロール溶液を注入した．

３．結果および考察

100 μM コレステロールに対する電流値の変化を Fig. 1 に示す．コレステロールとの入れ替わりでβ–CD より放出された BPA が，チロシナーゼ酵素膜電極と反応することによる，ピーク状の電流値変化を得ることができた．ここで，コレステロール添加時とピーク極大値の差を平均したものを電流値としたところ，平均して 327.42 nA (n = 3)であった．

次に，流量によるピーク電流値の変化を観察するために，2 つの流速条件（500 μL/min，100 μL/min）を設定した．結果として，流速が小さいほど，電流値は増加する傾向にあり，これは，リン酸緩衝液，β–CD，BPA 混合液においてチロシナーゼ酵素膜電極との反応時間が長くなるためであると考えられる．また，先行研究より，β–CD に内包される BPA とコレステロールの入れ替わりには，一定の時間が必要であることが示されている(1).

今後は，注入したコレステロールをβ–CD に内包される BPA と迅速に混合，さらには入れ替わり時間も確保できる流路設計を行い，高感度かつ連続測定が可能なコレステロールセンサの構築を目指す．

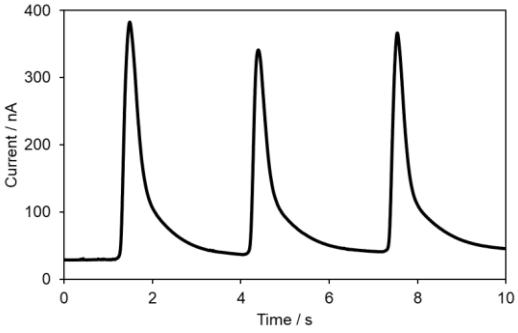


Fig.1 Flow injection signals for 100 μM Cholesterol.

(1) 松井響平，野田達夫，電気化学会第 87 回大会要旨集，3P-13 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション2（一般講演）

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

2021年3月24日(水) 10:45 ～ 11:30 S17会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：技術・教育研究懇談会

[3T07(一般講演)] グローバルエンジニアを育成するための専門実験への英語教育の取組

○武 成祥[1]、飯島 道弘[1]、出川 強志[1]、西井 圭[1]、酒井 洋[1] （1. 小山工業高等専門学校）

10:45 ～ 11:00

[3T08(一般講演)] 電解還元重合反応および重合膜特性に及ぼすホスホニウム塩電解質の影響

○綱島 克彦[1]、中 宗一朗[1]、山田 裕久[2]、嶋田 仁[3]、谷 篤史[3] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校、3. 神戸大学）

11:00 ～ 11:15

[3T09(一般講演)] 各種基板上での模擬バイオフィルムの大気中および水中濡れ挙動の観察

○平井 信充[1]、菅原 菜々子[1]、加藤 妃華[1]、堀井 雅也[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）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

3T07

グローバルエンジニアを育成するための専門実験への英語教育の取組

○武　成祥[1]，飯島道弘[1]，出川強志[1]，西井　圭[1]，酒井　洋[2]（小山高専[1]）

Approach of Intertwining English Education into Professional Experiments for Fostering Global Standard Engineers

Seisho Take,[1] Michihiro Iijima,[1] Tsuyoshi Degawa,[1] Kei Nishii,[1]and Hiroshi Sakai[1] (NIT, Oyama College[1])

１．目的

グローバルエンジニア育成は工業高等専門学校の人材育成の１つの柱として展開されている。高専英語とは高専の特徴である実験科目と直結するべきという観点から、本研究では、小山高専物質工学科１年生の実験科目である「化学基礎実験」に英語による実験の説明、クイズ方式による実験器具の英語名の学習及び実験器具の英単語の小テストなどを取り入れ、英語学習の必要性、専門知識との関連性を体感させ自ら専門英語へ取り組むモチベーションを向上させることを試みる。テストやアンケートの結果により本取組の有効性を確認し評価する。

２．取り組み実施内容

専門英語と専門実験の教育を両立させるため、以下の取り組みを行った。

(1). １つの実験テーマを選定し、実験テキストの英語版を作成し実験ガイダンスのときに学生に配布する。
(2). 実験ガイダンスに専門英語の導入を学生たちに周知し以前予習と心の準備をさせる。
(3). 各班（4 人）に実験器具の英単語の（単語の英語による説明、四択クイズ、関連質問）資料ファイルを作成する。毎回実験終了後グループ単位で司会をローテーションで担当し互いにクイズや質問をする。
(4). 1 つの実験テーマの説明を英語で行う。事前の英語の講義資料を学生に配布し予習してもらう。該当実験を行う前の関連知識などの説明は英語のスライドを用いて英語で行う。
(5). 実験器具や化学物質名を中心とする専門基礎単語クイズを Microsoft の Forms で作成し学生に提供する。
(6). 前期終了時に練習した英単語のテストを行う。また、この取り組みを実施していない高学年（2-4 学年）の学生にも同じ英単語テストを行い、取り組みの実施の効果を分析する。
(7). 取り組みに参加した学生全員を対象にアンケートを実施し取り組みを評価する。

３．取り組みの結果と分析

上記の取り組みを 1 学期ほど実施した後、練習した実験器具の英単語テストを行った。また、同じテストをこの取り組みを実施していない第 2、3、4 学年の学生に対しても実施した。Fig.1 に示すように 1 年生の平均成績は 87 点であった。一方、他の学年では学年進行と共に成績が上がったが、4 年生の平均成績は 75 点であったことから本取り組みは非常に効果的であることが明らかとなった。

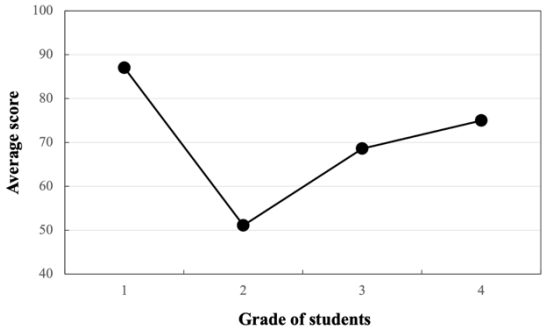


Fig.1 Average scores of English words test for different grade of students.

さらに専門英語の導入について 1 年生全員からアンケートをとった。アンケートの結果から、学生たちは英語勉強と専門知識の勉強との重要性を認識し、93%の学生はこの実施に真面目に取りこんだという回答が得られた。また、将来技術者として英語の重要性、英語を専門知識の勉強と結びつき必要性などの質問についてもほぼ全員から賛同的な回答が得られた。また、いくつかの取り組み内容について，実験後の実験器具の英単語練習は一番効果があったということがわかった。

以上のことから、学生たちの意識が高く、本取り組みのように専門英語を早期から専門知識と結びつけ実施する必要性があると考えられる。また、学生たちとって学習しやすいため、本年度に作成した資料をもとに電子書籍の作成を行っている。今後 1 年生だけではなく、専門英語の専門実験科目への導入を検討し、更なる展開を期待する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T08

電解還元重合反応および重合膜特性に及ぼすホスホニウム塩電解質の影響

○綱島克彦[1]，中宗一朗[1]，山田裕久[2]，嶋田　仁[3]，谷　篤史[3]（和歌山高専[1]，奈良高専[2]，神戸大[3]）

Influence of Phosphonium-Based Electrolytes on Electroreductive Polymerization and Properties of Polymerized Films

Katsuhiko Tsunashima,[1] Soichiro Naka,[1] Hirohisa Yamada,[2] Jin Shimada,[3] and Atsushi Tani[3]
(NIT Wakayama College,[1] NIT Nara College,[2] Kobe Univ.[3])

１．目的

導電性高分子の合成法の一つとして電解重合があるが，そのほとんどが電解酸化重合であり，電解還元重合の報告例は非常に少ない．稀少な例として，ジハロベンゼン誘導体の電解還元重合が知られている[1]．電解重合での有機電解液の支持電解質として典型的に利用されるのはアンモニウム塩であるが，リン原子由来の特異な効果が発現する可能性があるホスホニウム塩を支持電解質とする電解還元重合の事例は皆無に等しい．また，難揮発性や特異な溶解性を示すイオン液体（常温溶融塩）を電解重合反応の電解質に用いる試みも知られている[2]．そこで本研究では，種々のホスホニウム塩を poly(2,5-dichlorobenzonitrile) (PBN) の電解合成反応の支持電解質に適用し，当該電解質としての可能性を検証した結果を報告する．さらに，ホスホニウム塩型イオン液体を電解質として適用した結果についても報告する．

２．実験

三極式セル（作用極: 白金ディスク電極，対極: 白金線，参照極：Ag/Ag^+）を用いて，0.1 M の支持電解質を含む DMF 電解液に 2,5-ジクロロベンゾニトリル(DBN)を溶解させ, 掃引速度 100 mV/s，電位掃引範囲 -2.8～0 V vs Ag/Ag^+の条件でのサイクリックボルタンメトリー（CV）測定，または-2.75 V vs Ag/Ag^+における 30 分間の定電位電解重合を行った．イオン液体（トリエチルペンチルホスホニウムビスフルオロスルホニルアミド，P_{2225}-FSA）を用いた場合にも同様の操作を行った．

３．結果および考察

0.1 M テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（TEA-BF_4）/DMF およびテトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレート（TEP-BF_4）/DMF 中における DBN のクロノアンペログラムを Fig. 1 に示す．TEP-BF_4/DMF を用いた方が高い電流値を示しながら重合が進行した．両電解質の電解液バルクの輸送特性には有意な差異はほぼ無いと考えられることから，ホスホニウムカチオンの電極界面における挙動に起因するものと考えられる．

また, P_{2225}-FSA および MeCN との混合電解液中における DBN のクロノアンペログラムを Fig. 2 に示す. 純粋な P_{2225}-FSA 中では重合が十分には進行しなかったが, MeCN との混合電解液中では重合が進行したことから, イオン液体中での電解重合のためには適度な輸送特性が必要であることが分かった．

以上の結果より，ホスホニウム塩は対応するアンモニウム塩電解質よりも高い還元電流を与えることが明らかとなり，当該電解重合反応に用いる一つの候補になることが分かった．

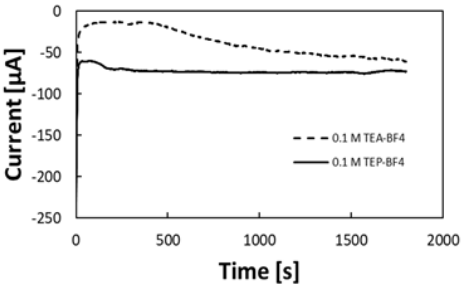


Fig. 1 Chronoamperograms for 2,5-dichlorobenzonitrile measured in 0.1 M TEA- and TEP-BF_4/DMF electrolytes.

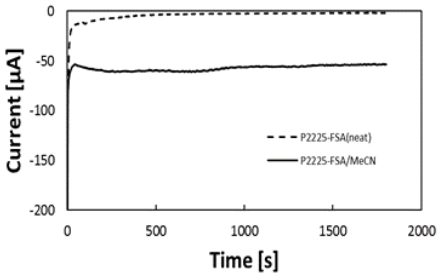


Fig. 2 Chronoamperograms for 2,5-dichlorobenzonitrile measured in neat P_{2225}-FSA and P_{2225}-FSA/MeCN electrolyte.

(1) S. Tanaka, et al, *Synth. Metals*., **84**, 425 (1997).
(2) K. Sekiguchi, et al, *J. Electroanal. Chem*., **557**, 1 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T09

各種基板上での模擬バイオフィルムの大気中および水中濡れ挙動の観察

○平井信充[1]，菅原菜々子[1]，加藤妃華[1]，堀井雅也[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])

Observation of Wetting Behavior of Simulating Biofilm on Various Substrates in Air or in Water

Nobumitsu Hirai[1], Nanako Sugawara[1], Himeka Sato[1], Masaya Horii[1], Katsuhiko Sano[1,2], Akira Suzuki[2], Yoshiaki Sawada[2], Takeshi Kougo1, Akiko Ogawa[1], Daisuke Kuroda[1], Hideyuki Kanematsu[1] (NIT, Suzuka College[1], D&D Co.[2])

１．目的

物質表面に微生物が付着すると，微生物が生産する細胞外重合物質によりバイオフィルムが形成される．バイオフィルムには，水質浄化作用などの利点があるが，虫歯や感染症，食品腐敗，金属の腐食などの多くの問題点を抱えているため，除去を考えなければならない．その際，固体表面上におけるバイオフィルムの濡れ性評価が一つの指標となり，バイオフィルムの異なる基板に対する接触角や挙動を観察することで評価が可能となる．バイオフィルムの濡れ性評価にあたって，天然のバイオフィルムは抽出が困難であるため，使用することは難しい．そこで，本研究では天然のバイオフィルムの代わりにバイオフィルムを模擬した溶液を用いて大気中の接触角測定，水中での濡れ挙動の観察，滑落挙動の観察を行った結果について報告する．

２．実験

濡れ挙動を評価する液体には，純水に加え，アルギン酸 Na 水溶液(濃度 1～20g/L)，およびそれに各種アミノ酸（フェニルアラニン，L-アラニン，L-トリプトファン，L-アルギニン）を 0.7 M 添加した溶液を用いた．基板には，アクリル，スライドガラス，フッ素樹脂に加え，スライドガラス上にポリシロキサン膜（パーミエイト，ディアンドディ製）を形成した基板を用いた．濡れ挙動は接触角計 DMo-501（協和界面科学製）を用いて評価し，懸滴法による表面張力，静的接触角，滑落角などを測定するとともに，基板上への濡れ広がり挙動や滑落挙動を撮影した．これらの評価や観察は室温で行い，大気中に加え，水中でも行った．

３．結果および考察

アルギン酸 Na 水溶液の表面張力や各種基板上の静的接触角を測定したところ，アルギン酸 Na 濃度による違いは殆ど見られなかった．一方，アミノ酸を添加することにより表面張力は若干減少し，その減少量はフェニルアラニン，L-アラニン，L-トリプトファン，L-アルギニンの順に大きくなった．また，溶液種に関わらず，ガラス，アクリル，フッ素樹脂の順に接触角は増加し，その順に付着仕事が減少することがわかった．基板がアクリルの場合，接触角にアミノ酸種による違いが殆ど見られなかったため，付着仕事に対する表面張力の影響が大きいことがわかった．一方，基板がガラスやフッ素樹脂の場合，接触角のアミノ酸種依存性が大きく，付着仕事に対する接触角の影響が大きいことがわかった．

Fig.1-3 に水中での着滴 1 分後から 20 分後および大気中でのガラス，アクリル板，フッ素樹脂に対するアルギン酸 Na 液滴の濡れ挙動の観察結果を示す．比較のため，大気中での観察結果もあわせて示す．図より水中であるにも関わらずアルギン酸 Na 液滴が比較的鮮明に観察されていることがわかる．まず，大気中での接触角測定では，図の右端に示すような液滴が安定して観察され，時間が経過しても濡れ拡がることは無かった．一方，水中では 3 つの基板全てにおいて，一定時間が経過すると広範囲に濡れ拡がることがわかる．また，基板種により濡れ拡がる速度に差が見られ，ガラス，アクリル板，フッ素樹脂の順に速度が大きいことがわかる．これらの挙動について Young の式と界面張力（界面エネルギー）の大小関係に着目し検討した．検討結果および他の実験結果（滑落角，ポリシロキサン膜上での結果等）については当日発表する．

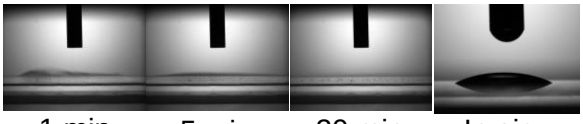


Fig.1 Wetting behavior on glass in water

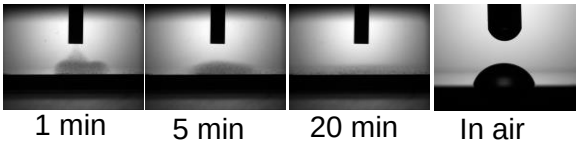


Fig.2 Wetting behavior on acrylic in water

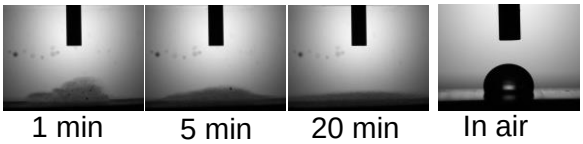


Fig.3 Wetting behavior on fluororesin in water

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション3（特別講演）

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)

2021年3月24日(水) 11:30 〜 12:15 S17会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：技術・教育研究懇談会

[3T10(特別講演)] GEAR 5.0と抗バイオフィルム国際規格へのチャレンジ

○兼松 秀行[1]（1. 鈴鹿工業高等専門学校）

11:30 〜 12:15

©公益社団法人 電気化学会

3T10

GEAR 5.0 と抗バイオフィルム国際規格へのチャレンジ

○兼松秀行[1]（鈴鹿高専[1]）
GEAR 5.0 and Challenge for International Standard of Anti-Biofilm Test
Hideyuki Kanematsu,[1] (NIT(KOSEN), Suzuka College[1])

１．はじめに

GEAR5.0 というプロジェクトを高専機構が 2020 年 5 月から開始した．このプロジェクトは一言で言えば，いくつかのトピックについて，研究拠点を全国に張り巡らし，産学間連携により社会実装を行い，その成果を産業界に還元し国の産業の発展の駆動力として貢献するのと同時に，このプロジェクトを通して，関わる産業界の技術者，学側の教員，学生，事務担当者の人材育成を図るものである．大きなプロジェクトであり，その全容を理解するのはなかなか大変であり，また私どもも手探りで進めている現在進行形のプロジェクトであるため，余計に難しいことではあるが，この機会を借りて，その概要，意義，成果，今後の展望を説明する．

２．GEAR5.0 プロジェクトの概要と構成

Fig１は，GEAR5.0の最初のユニットの一つとして立ち上がったマテリアルの研究プロジェクトの構成と狙い，そのコンセプトを模式的に示したものである．高専機構に属する51の国立高等専門学校は全国に展開し，各ブロック，すなわち，北海道・東北の第一ブロック，関東甲信越長野からなる第二ブロック，著者の所属する鈴鹿が含まれる近畿東海北陸の第三ブロック，中国四国の第四ブロック，九州沖縄の第五ブロックからブランチ拠点（協力校）が選定され，協力校はそれぞれのブロックで連携校を複数選んで，広域でのバーチャルな研究ネットワークを構成している．トータルで， GEARマテリアルの場合は14高専が連携する形になって，ほぼ日本列島をカバーした面展開のプロジェクトであることが,おわかりいただけると思う．51高専の中でもマテリアルを標榜する学科を持つ学校はほんの数校であるが，機械，化学，電気電子，情報，土木建築などすべての分野にマテリアルが使われているため，マテリアルのアプリケーションを強く意識したチームビルディングを行っている．それがGEARマテリアルの一つの特徴といえる．中核にはK-CIRCUITと呼ばれる組織があり，進捗管理，各高専間の密接な協力と話し合いのもと，事業を進めている．

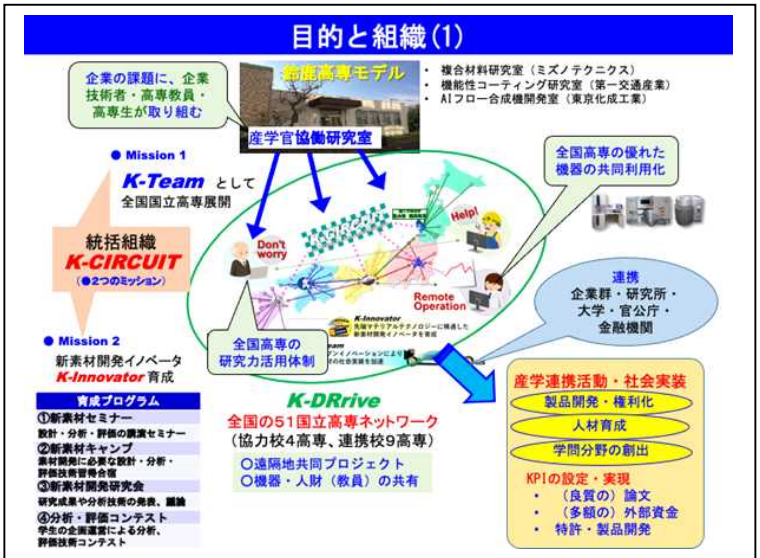


Fig.1 GEAR5.0 プロジェクトの概要と構成

３．社会実装とその実例

すでに述べたように，目的が産官学連携による社会実装を通しての Smart 社会（Society5.0 社会）に対応できる人材育成であるため，社会実装が重要なキーワードである．まだ始まって一年を経過していないプロジェクトであるが，いくつかの成果が得られつつある．本講演では，その一例として，本講演者が直接携わっている抗バイオフィルム試験法開発の進展と国際規格化を目指した産官学をあげての協力体制による展開について，詳細に説明する．これによって前項で述べた GEAR の概要・意義がより明らかになると思われる．

４．将来展望

本講演で述べる社会実装を強く意識した研究活動を，私たち GEAR プロジェクトでは次々と打ち上げていきたいと考えている．しかしながら，こうした研究活動を通してスマート社会に貢献する学生たちを，次々と輩出していくこと，これが一番の社会実装になるであろうことは言うまでもない．皆様の今後の絶大なるご支援をお願いする次第である．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション4（特別講演）

座長:武 成祥(小山工業高等専門学校)

2021年3月24日(水) 13:00 〜 13:45 S17会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：技術・教育研究懇談会

[3T11(特別講演)] 電気化学解析を通じた燃料電池触媒設計

○山田 裕久[1]（1. 奈良工業高等専門学校）

13:00 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

3T11

電気化学解析を通じた燃料電池触媒設計

山田裕久（奈良高専）

Design of PEFC Cathode Catalyst with Electrochemical Analysis

Hirohisa Yamada (National Institute of Technology (KOSEN), Nara College [1])

１．RRDE 法を用いた酸素還元反応の解析

固体高分子型燃料電池(PEFC)のカソード電極触媒として一般的に多孔質炭素上に Pt 系ナノ粒子を担持した Pt/C 触媒が用いられている。カソードで進行する酸素還元反応(ORR)機構については実に長い年月の間活発に議論されてきたが、Yeager が提唱した溶媒の概念を取り払った 1 電子放電反応を伴う吸着過程を律速段階としたモデルが提唱されて以降、実に長い期間 Pt 上での H_2O_2 副成反応の進行は景中に含まれる有機系不純物のコンタミによるものとされてきた。一方、近年、民生用 PEFC の開発が活発になされるようになり、ナノテクノロジーの進歩も相まって、ORR 機構への粒子径効果や拡散挙動の影響が提唱されるとともに、合金、コアシェル、非白金など実に多様な ORR 触媒の開発がなされてきた。このような背景の中、我々の研究室では、同志社大学の稲葉教授の指導の下、PEFC の劣化因子として H_2O_2 に着目し、Fig. 1 に示した Wroblowa らのモデルを用いて Pt/C 触媒の担持密度が H_2O_2 の副生に及ぼす影響について RRDE 法を用いて検討してきた。本講演では ORR の歴史を振り返りながら成果について報告する。

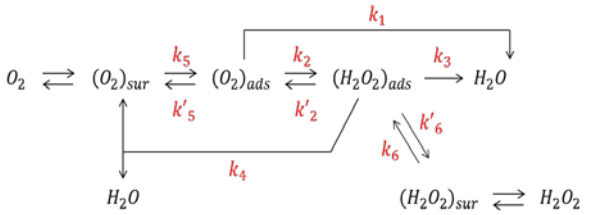


Fig. 1 Scheme for ORR suggested byWroblowa *et. al.* . [1)]

２．EQCM 法を用いた Pt 劣化挙動の解析

PEFC の実用化にはコスト・埋蔵量の観点から、Pt 使用量の低減が不可欠であり、ORR に対する Pt 触媒の質量活性向上が望まれている。近年、高活性、高耐久性を両立可能な Pt 触媒開発を目的として、コアシェル触媒が注目されており、コア触媒の形状デザインも含めて実に多様な触媒が報告されている [2)]。我々の研究室では、このようなコアシェル触媒のモデル電極として PtML を修飾した PtML/Au/QC 電極を作製し、電気化学的加速劣化試験（ADT）により、その劣化挙動の解析に取り組んだ。これに伴い、Pt ナノ粒子の劣化挙動について Fig. 2 に示す Poisson モデルを用いて検討することで、Pt の劣化因子を検討し、高活性・高耐久性触媒の設計に活かすこととした。

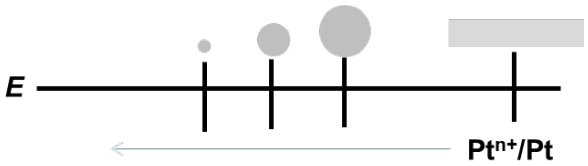


Fig. 2 Schematic Ostwald ripening model for Pt nano particles.[3)]

３．微小電極法を用いたイオン液体中での酸素溶解度および拡散係数の検討

ORR 反応機構および Pt 溶解機構についての検討を通じて、共通因子として水分子に着目して、水がそれぞれの機構に与える影響を検討するに至った。そこで、純粋な非水溶液中での ORR について検討する必要があると考え、和歌山高専の綱島教授の助力を得て、イオン液体中での ORR について検討することとなった。イオン液体中での ORR については、様々な系について検討がなされていたが、酸素溶解度や拡散係数については諸説あり、系統的な検討が少なかった。そこで、我々の研究室では微小電極法を用いて 4 級ホスホニウムイオン液体中でこれらのパラメーターについて検討を始めた。その結果、カチオン種の構造やモル体積（自由体積）が、酸素の拡散係数や溶解度に影響を与えることを見出した。本講演ではこれらの電気化学測定から得られた結果を基とした、Pt/C-SCILL 触媒の開発への取り組みを含めて報告する予定である。

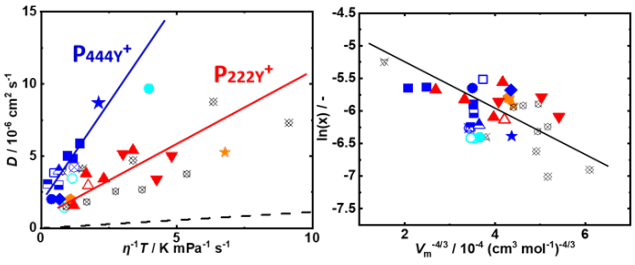


Fig. 3 Stokes-Einstein plots for the dependence of the diffusion coefficient of oxygen (D), and calculated the molar function of oxygen (x) versus the ionic liquid molar volume V_m, at 297 K.

References
(1) H. S. Wroblowa *et. al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 195 (1976).
(2) V. R. Stamenkovic, *et. al.*, *Science*, **343**, 1339 (2014).
(3) P. Parthasarathy *et. al. JPS* **196**, 9204 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション5（一般講演）

座長:小寺 史浩(旭川工業高等専門学校)

2021年3月24日(水) 13:45 〜 14:30 S17会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：技術・教育研究懇談会

[3T12(一般講演)] 不飽和型四級ホスホニウムカチオンをゲストとする準包接水和物の調製と熱力学特性

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

13:45 〜 14:00

[3T13(一般講演)] 国際的環境問題対策支援技術を基盤とする出前授業教材の開発

窪田 法明[1]、岩田 修一[2]、○田村 健治[3]（1. 窪田特許事務所、2. 東京都公立大学法人　東京都立産業技術高等専門学校　電子情報工学コース、3. 東京都公立大学法人　東京都立産業技術高等専門学校　一般科目）

14:00 〜 14:15

[3T14(一般講演)] 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(1)

○城石 英伸[1]（1. 東京工業高等専門学校）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

3T12

不飽和型四級ホスホニウムカチオンをゲストとする準包接水和物の調製と熱力学特性

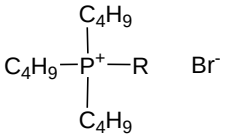
○東さくら[1]，綱島克彦[1]，嶋田　仁[2]，谷　篤史[2]，菅原　武[3]（和歌山高専[1]，神戸大[2]，大阪大[3]）

Preparation and Thermodynamic Properties of Semiclathrate Hydrates Containing a Guest Based on Unsaturated Phosphonium Cations

Sakura Azuma,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Jin Shimada,[2] Atsushi Tani,[2] and Takeshi Sugahara[3]
(NIT Wakayama College,[1] Kobe Univ.,[2] Osaka Univ.[3])

１．目的

準包接水和物（SCH）とは，ゲスト物質が水素結合ネットワークからなる複数のゲージに包接されている結晶状の包接化合物である．テトラブチルアンモニウム（TBA）塩やテトラブチルホスホニウム（TBP）塩は典型的なゲスト物質として知られており，対アニオン種がケージの水素結合ネットワークに参加する構造をとる[1]．融解エンタルピーが 160～200 J・g^{-1} と比較的大きな融解エンタルピーを有していることも知られており，固相-液相平衡温度が 273 - 300 K 程度にあることから蓄冷熱媒体としての応用が検討されている[2]. そこで, 我々は TBP 塩をゲストとする種々の準包接水和物の熱力学的性質を精査してきた[3]．本発表では，不飽和結合がカチオンに導入された四級ホスホニウム臭化物（Fig. 1）をゲスト物質とした準包接水和物を調製し，熱力学的性質に及ぼす不飽和結合導入の影響を調査した結果を報告する．



R	Abbreviation
$CH_2CH_2CH_2CH_3$	P4444-Br
$CH_2CH_2CH=CH_2$	P444(1Al)-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準包接水和物を生成させた．得られた準包接水和物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（Teq）を準包接水和物が完全に溶解した温度として観測し，0.1から0.5の溶液重量分率割合（w）に対してプロットして相平衡図を得た．

３．結果および考察

Fig. 1 の臭化物をゲスト物質とする準包接水和物の相平衡図を Fig. 2 に示す．P444(1Al)-Br の相平衡図において，重量分率 0.10 から 0.20 の範囲では、平衡温度は重量分率の増加に伴って上昇した．重量分率 0.26 から 0.28 の範囲の平衡温度は, 重量分率 0.20 の平衡温度と比較して低下し，重量分率 0.30 から 0.32 の範囲では平衡温度は重量分率の増加に伴って上昇した．これは，当準包接水和物の結晶中に準安定相が出現したこと起因していると考えられる．カチオンのアルキル炭素数が等しい P4444-Br および P444(1Al)-Br の相平衡図を比較すると，P444(1Al)-Br の相平衡温度は P4444-Br と比較して低温側に位置した．これは，不飽和結合を導入することによりアルキル鎖の自由度が低下し、ゲージ内占有率が低下したために平衡温度が低下したものと考えられる．

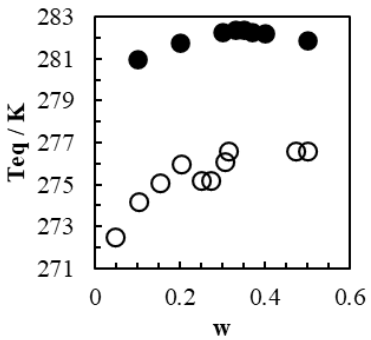


Fig. 2 Equilibrium temperature–mass fraction in P444R-Br diagram.
○, P444(1Al)-Br; ●, P4444-Br.

(1) M. Oshima, et al, *J. Chem. Thermodynamics*, **90**, 277 (2015).
(2) H. Oyama, et al, *Fluid Phase Equilib.*, **234**, 131 (2005).
(3) J. Shimada, et al, *Chem. Sci. Eng.*, in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T13

国際的環境問題対策支援技術を基盤とする出前授業教材の開発

窪田法明[1]，岩田修一[2]，○田村健治*[3]（窪田特許事務所[1]，産技高専品川・電子情報[2]，
産技高専品川・一般科目[3]）

Development of Teaching Materials On-Site Lecture Based on International Environmental Problem Countermeasure Support Technologies

Noriaki Kubota,[1] Shuichi Iwata,[2] and Kenji Tamura*[3] (Kubota & Associates,[1] TMCIT Elec. Info.,[2] TMCIT Gene. Edu.)

１．はじめに

電力や上下水道をはじめ生活に密接するインフラ整備の進捗状況は、国や地域によって大きな格差が存在し、これに伴う様々な地球資源の消失と地球環境の劣悪化は急速に深刻な状態に陥っている。

携帯電話からスマートフォンへ開発が移行され、搭載される機能拡充が促進されるとともに、価格廉価が相まって、現代社会における情報端末としてスマートフォンの世界的な普及が加速されている。スマートフォンの需要は都市部に限定されず、非常に広域な地球規模で拡大し、生活ツールとしての利用は定着しつつある。特に電力事情が整備されていない国や地域においては、唯一の情報源となっている事例が散見されている。すなわち、途上国の僻地などを生活基盤とする先住民や少数民族らは、生活圏で唯一の情報端末がただ１台のスマートフォンとなっているなど、民族の生命線を担う重要度の高い使用状況となっている。スマートフォンの利用に伴い、電源または充電が必要となるが、民族の生活圏内で電源確保が困難であるため、電力インフラが整備されている集落への定期的な移動を余儀なくされている。昨年、新型コロナウイルスの感染流行初期段階において、都市部との直接的な接触・交流の頻度が著しく低い少数民族などについても罹患事例が発生した。この一因として、スマートフォン充電のための集落との接触が示唆されている。

また、我が国においても、地震や風水害など予測不可能な災害に伴う大規模なライフライン寸断事案の発生時に、緊急性の高い情報の伝達・獲得のためにスマートフォンが平常時よりも多用される傾向が認められている。災害時に活用できる情報端末としてのスマートフォンを充電する電源とツールの確保が必要となる。近年、これらの災害時において、給水車による臨時給水場と役所などの公共機関に設置される簡易充電所を比較すると、後者に被災者が集中する傾向が高く、長蛇の列は簡易充電所に形成され、数時間待ちを余儀なくされる状態となり、大規模災害時の被災地域に大きな影響を与える。通常の電力インフラが利用不可能な条件下における電力源の確保は飲料水・生活用水の確保と同等以上に不可避な災害時対策問題となっている。

２．研究の概要

上述の諸問題を解決するため、生活に伴って産出される廃棄物などを活用した一次電池（発電部）を構築し、照明用など汎用電源からスマートフォン充電用電源まで対応可能な電圧を調整する（制御部）と連結することで構成されるユニット開発を行う。すなわち、①電力インフラの整備が完全でない国や地域を指向した海外向け都度使用ユニットの開発と普及、あるいは②各自治体などにおける大規模災害発生時の簡易充電を指向した国内向け備蓄用ユニットの開発を検討する。また、③出張講義などの教育的催事[1]における小中学生が対象の導入教育分野を指向した教育用ユニットとしての展開についても併せて検討している。

①においては、開発を遂行している制御部の耐久性延長と当該地域で入手可能な素材などを電極材料や電解液として発電部に活用することで都度使用の継続が担保されることが必須要件となる。②については、①を応用して自治体などで備蓄している物資の一部を発電部に活用することを念頭においた仕様とする。③では教育的観点から、身の回りの材料を用いて発電部となる一次電池の構成を様々な組み合わせから検討させることを中心に実験を展開し、制御部との連結によるデモンストレーションまでを実践させる計画である。単なる電池の実験ではなく、地球環境や世界情勢などの背景についても言及し、発展的な教材とする。

３．おわりに

本研究は、途上国などで事業展開を行う NPO などから要請を受けて開発の検討を行っている。また、途上国向け支援事業①と並行して国内災害時②の開発を検討・遂行することで、環境問題に起因する上述の諸問題を包括的に解消することが実現できるものと確信する。

(1) K. Tamura, *86th Spring Meeting Electrochem. Soc. Jpn.*, 1M08, Kyoto, (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T14

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(1)

◯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

Hidenobu Shiroishi (National Inst. of Tech., Tokyo College)

１．目的

現在，全世界で新型コロナウィルスが猛威を振るっており，学校においても通常時では当然のように教授できる学習内容が大幅に制限を受けている．高等教育機関において，座学の遠隔授業化は比較的容易であるが，実験・実習について，遠隔授業を実施している東京都心の大学では，教員が作製した実験や実習のビデオを見て，レポートを書かせることが多いと聞く．また，日本に被害はなかったが，SARS(2002～2003 年)，MERS(2012 年～)等の例を鑑みると，今回の新型コロナウィルスが収束した後も，新型感染症が流行する可能性は十分にあると考えられる．しかしながら一方では，学生たちの新型コロナウィルスに対する高い関心をうまく利用し，学習意欲の向上につなげることも可能であると考えている．また，学生が自主的に取り組む PBL のテーマとしても有効活用できると考えられる．

本研究では，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するとともに，座学において，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． 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

新型コロナウィルスは a) 接触感染，b) 飛沫感染，c) マイクロ飛沫感染の 3 つの経路を通って他者に感染すると言われている．学校においては，b)についてはマスク着用で防ぐことができることから，a)と c)の対策について重点を置けばよいと言うことになる．

特に新型コロナウィルスで問題となったのは c)の感染経路であることから，本校 3 年生の「創造実験」の発表者が担当しているグループ(柏原・貝賀・福永の 3 名)では，主に c)に対する検討を行うこととした．

3 年生の HR では，CO_2 濃度計があり，1000 ppm(厚生労働省が定める建築物環境衛生管理基準の上限値)を超えるとアラームが鳴って換気を促す仕組みになっている．しかしながら，厳冬・酷暑下においては，換気によって室温が大幅に変動してしまうため，CO_2 濃度計の電源が抜かれてしまうという事態が多発した．そこで，「換気したくなる」にはどうしたらよいかを話し合った結果「仕掛け学」を利用して「これから呼吸する空気の中で他の人が吸った空気の割合を表示すればよい」という結論に至った．式の導出は手助けをしたが，彼らは本校物質工学科カリキュラムでは学習しない python を独習し，「換気したくなる」アプリケーションを作製し，今春，化学工学会学生大会で発表する予定である(本発表時には発表済み)．

また，実験台の上に置いて，マイクロ飛沫を吸い込み，浄化して排出する安価に作成可能な卓上型小型 UV-C 光触媒浄化装置について話し合い，本校実習工場の協力の下，プロトタイプの作製を行った．図 1 は，実験台に設置した例である．材料費は，市販の UV-C ランプ(2,380 円)とファン(1,138 円)，光触媒(東芝，ルネキャット，数百円分)，アルミ板(645 円)，ステンレスメッシュ(300 mesh，数百円分)のみであり，非常に安価に作成することができる．浄化性能については，エアクオリティモニタ(ラトックシステム，REX-BTPM25V)に搭載されている VOC 計を用いて，エタノール蒸気濃度の経時変化をモニタすることで簡易的に評価した．

図 1　実験台等で使用できる UVC+光触媒浄化装置のプロトタイプ

３．新型コロナウィルスを題材とした教材

感染症流行の数理モデルである SIR モデルや，SEIR モデルは物理化学における反応速度論で学習する数理モデルと近い．また，新型コロナの感染者の統計処理等についても，品質管理等の統計処理と親和性が高いと考えられる．具体的に作製した教材については当日報告する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション6（学生講演）

座長:野田 達夫(大阪府立大学工業高等専門学校)

2021年3月24日(水) 14:30 ～ 15:30 S17会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：技術・教育研究懇談会

[3T15(学生講演)] 鉄鋼スラグに適用可能なバイオフィルム定量法の検討

○中根 十愛[1]、梅川 響[1]、廣田 さくら[1]、平井 信充[1] （1. 鈴鹿工業高等専門学校）

14:30 ～ 14:45

[3T16(学生講演)] 電解沈降 LDH薄膜の合成とイオン伝導度の評価

○森下 華寿美[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）

14:45 ～ 15:00

[3T17(学生講演)] イオン液体を含浸した Pt担持ポーラスカーボン触媒上での酸素還元挙動の解析

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

15:00 ～ 15:15

[3T18(学生講演)] メソポーラスカーボン担体を用いた Pt_{ML}/Pd_{core}/C系コアシェルカソード触媒の合成およびその評価

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

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

3T15

鉄鋼スラグに適用可能なバイオフィルム定量法の検討

○中根 十愛[1]、梅川 響[1]、廣田 さくら[1]、平井 信充[1] (鈴鹿工業高等専門学校[1])

Examination of Biofilm Quantification Method Applicable to Steel Slag

Toa Nakane[1], Hibiki Umekawa[1], Sakura Hirota[1] and Nobumitsu Hirai[1] (National Institute of Technology, Suzuka College[1])

１．目的

製鋼スラグの中の転炉から生成する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、路盤材などの現在のリサイクル方法ではその特徴を生かしきれておらず、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。そ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鉄イオン等が溶け出し、スラグ上への海藻の生育が促進されるというものである[2]。この方法はすでに実用化されているが、実用範囲はごく限られているのが現状である。ここでバイオフィルムに着目した研究を行うことで藻場創生への応用の実用範囲を拡大しようと考えた。スラグ上で海藻が成長する前段階としてスラグ上で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。また、バイオフィルムはスラグの海水中での溶出挙動にも影響を与えることも予想される。製鋼スラグを海水に浸漬すると、スラグ中のカルシウムが溶出することにより pH が一時的に急激に上昇し、海が白濁するという問題が知られている。そこでバイオフィルムを利用した pH 上昇速度の抑制を期待し、人工海水における溶出実験を行った。その結果、バイオフィルムが形成されると pH 上昇速度が低下する傾向がみられることがわかった。しかし、バイオフィルムの定量法が確立されていないため、pH 上昇速度の抑制の詳しい仕組みが未確認である。そこでさらに pH 上昇速度を抑制するため、まず鉄鋼スラグ上に生成するバイオフィルムの定量法を検討する。我々はスラグ上バイオフィルムの新規定量法として TOC 測定法と A3 法を提案したが、従来法との比較はできておらず定量法としての妥当性の検討は不十分であった。そこで、本発表では、クリスタルバイオレットにほぼ染色されないガラスを基板としたバイオフィルムを使って、我々が新規に提案した TOC 測定法、A3 法と、従来法であるクリスタルバイオレット染色法との比較検討を行った結果について報告する。

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、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 30ml が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) で裏と表各 5 分間ずつ超音波破砕処理を行い、スライドガラス表面のバイオフィルムを純水中に剥離・懸濁させた後 TOC 測定による分析を行った。また、同じ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も評価を行い、定量法としての比較検討を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に各希釈倍率に対応する A3 法と色差計での分析結果の相関性を示す。図より、A3 法による発光量の増大に伴い、吸光度も増大していることがわかる。2 つの結果は原点付近を通るおおよそ比例の関係で、相関係数も高い値を示した。よってこの 2 通りの測定方法はバイオフィルム量がある程度増加すると結果も同程度増加し、相関性がみられたと考えられる。なお、TOC 測定法での結果の詳細については当日発表する。

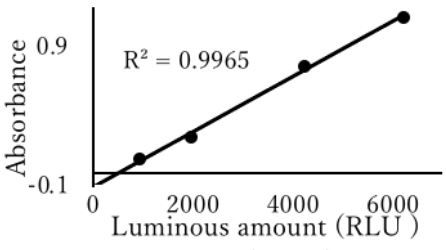


Fig.1 Correlation between absorption and luminescence

(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

3T16

電解沈降 LDH 薄膜の合成とイオン伝導度の評価

○森下華寿美[1]，山田裕久[1]，宇賀正紘[1]，前田和樹[2]，片倉勝己[1]（奈良高専[1]，共栄社化学(株)[2]）

Ionic conductivity on electrochemically precipitated LDH thin films
Kasumi Morishita,[1] Hirohisa Yamada,[1] Masahiro Uga,[1] Itsuki Maeda,[2] and Manabu Denka[2] (Denka Univ.,[1] Denka Inst.[2])
(NIT, Nara College.,[1] KYOEISHA CHEMICAL Co., LTD.[2])

1．目的

$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2][A^{n-}_{x/n}\cdot yH_2O]$ で表される層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide : LDH)は高い OH^-伝導性、CO_2 耐性を持つことからアルカリ型固体電解質として注目されている [1)]。一方、固体電池の発電効率を向上させるためには、電解質を薄膜化して抵抗損失を低減させる必要がある。そこで、我々は緻密な LDH 薄膜を電極上に形成できる電解沈降法に着目し、これまでに電解沈降法による M^{2+}-Al LDH (M = Mg, Co, Ni or Zn)の合成を確認し、電解沈降法による LDH 薄膜の析出機構の解明および二価金属カチオン種がイオン伝導度に及ぼす影響について報告した [2)]。本研究では、三価金属カチオン種および層間アニオン種を変化させて LDH を電解沈降法により合成し、それぞれのイオン種がイオン電導度へ与える影響について検討を行った。

2．実験

LDH の合成には電解沈降法を用いた。電気化学セルとして二極式セルを用い、作用極に白金板、対極に Pt メッキした Ti 板を用いた。電解質として、Ar 脱気した 0.075 mol dm^{-3} $M^{2+}(NO_3)_2$ (M^{2+} = Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} or Zn^{2+}) + 0.025 mol dm^{-3} M^{3+} $(NO_3)_3$ (M^{3+} = Al^{3+} or Ga^{3+})の混合溶液を用い、10 分間定電流電解を行った。硝酸型 LDH 薄膜は M^{2+}を大過剰加えた溶液を用いて LDH 薄膜を合成した。作製した LDH 薄膜は XRD 測定を用いて同定し、FE-SEM で表面形態を観察した。イオン伝導度は交流インピーダンス法を用いて測定した。

3．結果および考察

M^{2+}-Ga^{3+}の XRD パターンを Fig. 1 に示す。全てのサンプルで LDH 特有の倍角ピークが観測された。したがって、全てのサンプルで緻密な LDH 薄膜が合成可能であることを確認した。Fig. 2 に各サンプルの SEM 画像を示す。いずれのサンプルにおいても Pt 電極表面にナノレベルの LDH 粒子が緻密に形成していることがわかる。一方で、二価金属カチオン種による析出形状の違いが観られ、Ni 系では粒状の薄膜 LDH、Co, Mg 系では網目状の薄膜 LDH がそれぞれ観られた。Fig. 3 に 80 ºC, R.H.80 %での各サンプルのイオン電導度を示す。三価金属カチオン種に Ga を用いた LDH 薄膜では、Ni-Ga LDH 薄膜で最大のイオン伝導度が得られた。また、Al 系 LDH 薄膜は Ga 系の LDH 薄膜に比べて高いイオン伝導を示しており、宮崎らによって報告されているバルク粉末の傾向 [3)]、とよく一致していることがわかった。

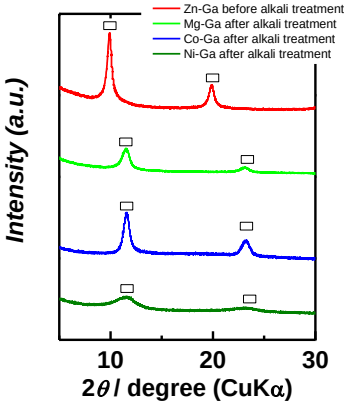


Fig. 1 XRD patterns of $M^{2+}_{1-x}Ga^{3+}_{x}$ co-precipitated samples. □ = LDH

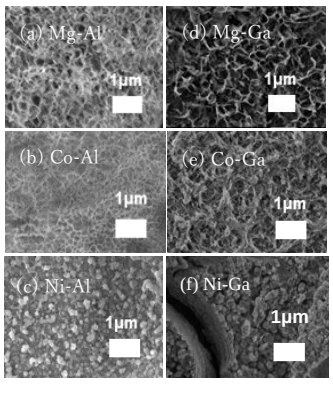


Fig. 2 FE-SEM image on M^{2+} - M^{3+} electro-coprecipitated samples. (×20000, 3kV)

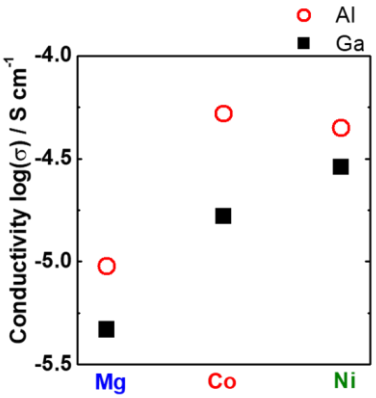


Fig. 3 Ion conductivities on LDH thin films at 80ºC under 80%RH.

1) Y. Furukawa *et al.*, *ISO4*, **192**, 185-187 (2011).
2) Y. Okamoto *et al.*, *The 86rd Meeting of the Electrochemical Society*, 1M04 (2019).
3) K. Miyazaki *et. al.*, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 14569‑14576, (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T17

イオン液体を含浸した Pt 担持ポーラスカーボン触媒上での酸素還元挙動の解析

○邉見光紀 [1]，山田裕久 [1],綱島克彦 [2]，片倉勝己 [1]（[1] 奈良高専, [2] 和歌山高専）

Studies on oxygen reduction reaction with Pt/MPC in Ionic Liquids
Koki Hemmi[1], Hirohisa Yamada[1], Katsuhiko Tsunashima[2],and Katsumi Katakura[1]
(NIT, Nara College[1], and Wakayama College[2])

１．目的

固体高分子型燃料電池 (PEFC) の電極触媒として一般的に用いられている Pt は非常に高価かつ希少であることに加え、その耐久性が問題となっている。担体としてメソポーラスカーボン (MPC) を用いることで、Nafion®イオノマーによる Pt 表面被毒を抑制し、触媒活性が向上することが報告されている [1)]。加えて、黒鉛化度が高い炭素材料は耐酸化性に優れているため、耐久性の向上が期待できる。一方、近年、Pt 触媒にイオン液体を修飾することで酸素還元活性が向上することが報告されている [2)]。そこで、本研究では PEFC 用触媒として、連通孔を有する MPC である CNovel®を担体とした Pt/CNovel®触媒を合成し、イオン液体の含浸が酸素還元活性に与える影響について評価した。

２．実験

超純水に CNovel®を加え、60 分間超音波を照射し分散させた後、K_2PtCl_4 水溶液を加えた。この混合液を、24 時間真空含浸した後、水酸化ナトリウム水溶液で pH = 8 に調製し、70 ºC で 1 時間撹拌した。得られた前駆体をろ過し、乾燥させた後、管状炉でアルゴン-水素(9 : 1)雰囲気下で 300 ºC、2 時間焼成し、Pt/CNovel®触媒を合成した [3)]。作製した触媒の構造は XRD を用いて同定し、触媒の形状について FE-SEM を用いて観察した。電気化学測定として、Cyclic Voltammetry(CV)および、回転ディスク電極(RDE)法を用いて、触媒の表面積と酸素還元活性について評価した。さらに、イオン液体として 4 級ホスホニウムカチオンを含浸した Pt 触媒の酸素還元活性について評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に調製した触媒の XRD パターンを示す。XRD パターンより、Pt に帰属する回折パターンが得られた。得られた回折ピークより、Scherrer 式を用いて結晶子径を算出したところ、いずれの触媒についても 3 nm 以下となった。Fig. 2 に Pt/CNovel®触媒の FE-SEM 像を示す。Pt の異常析出などはみられずナノ粒子が高分散で CNovel®に担持されていることがわかる。Fig. 3 に示すイオン液体を含浸させた Pt/Ketjen®触媒における酸素還元活性を Fig. 4 に示す。カーボンの細孔容量に対するイオン液体の体積分率 (IL/C) を変化させると、IL/C = 0-40 vol.%において ECSA および MA が増加した。このことから、イオン液体の含浸により酸素還元活性を増大する因子があることに加え、触媒の利用率が向上する可能性が示唆された。発表では、Pt/CNovel®触媒について検討した結果について報告する。

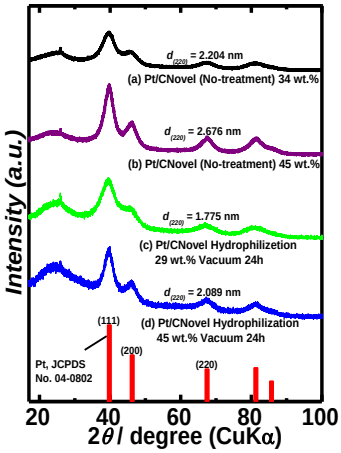


Fig. 1 XRD patterns on each Pt/CNovel® catalyst.

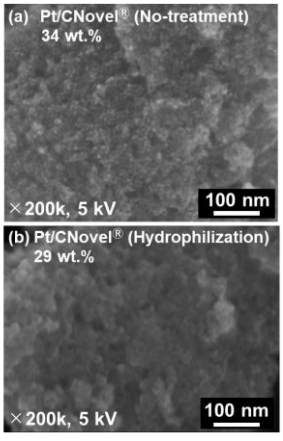


Fig. 2 FE-SEM images on each Pt/CNovel® catalyst.

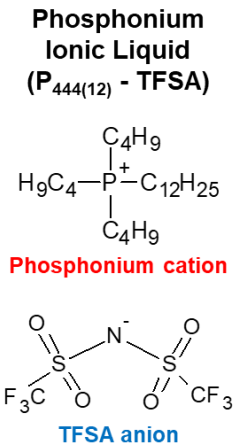


Fig. 3 Structures of phosphonium cation and TFSA anion.

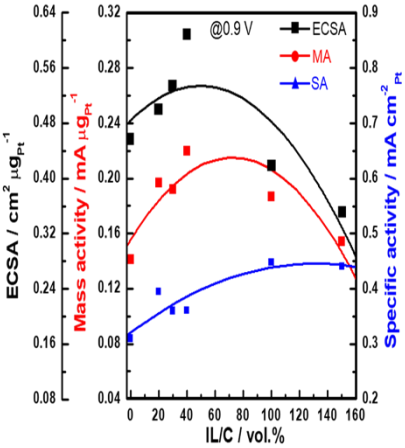


Fig. 4 ECSA, MA, and SA on each IL/C = 0-150 vol.% Pt/Ketjen® catalyst.

[Reference]
1) Jack Z. Zhang, *et al., Journal of Power Sources*, **196**, 7957-7966(2011).
2) Gui-Rong Zhang, *et al.*, *ACS Catal.*, **8**, 8244-8254 (2018).
3) Minhua Shao *et al.*, *Letter*, *Nano Lett*. **11**, 3714-3719 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T18

メソポーラスカーボン担体を用いた Pt_{ML}/Pd_{core}/C 系コアシェルカソード触媒の合成およびその評価

○井之上華[1]，山田裕久[1]，森下華寿美[1]，片倉勝己[1]（奈良高専[1]）

Synthesis of Pt_{ML}/Pd_{core} Shell Core Cathode Catalyst on Mesoporous Carbon
Hana Inoue,[1] Hirohisa Yamada,[1] Kasumi Morishita[1] and Katsumi Katakura[1] (NIT, Nara College [1])

１．目的

固体高分子型燃料電池(PEFC)の電極触媒として一般的に用いられている Pt は、酸素還元反応(ORR)において高い活性を示すが、希少かつ高価な金属であり、製造コストや Pt の枯渇が懸念される。この問題を解決するために PEFC カソード触媒として異種金属ナノ粒子上に Pt 単原子層(Pt ML)を修飾した Pt 系コアシェル触媒が研究されている[1]が、十分な活性と耐久性を兼ね備えた触媒は稀有であるのが現状である。そこで、我々は、PEFC カソード触媒の担体として、メソポーラスカーボン材料(CNovel®)に注目し、Pd ナノ粒子表面上に Pt ML を被覆した Pt_{ML}/Pd_{core}/MPC コアシェル触媒の合成およびその評価を行った。

２．実験

30 wt.% Pd_{core}/MPC コア触媒について真空含浸法[2]を用いて合成した。次いで、Pt_{ML}/Pd_{core}/MPC 触媒を合成するために、Pd ナノ粒子表面上への Pt 修飾法として直接置換法[3]について検討した。超純水に分散した Pd_{core}/MPC コア触媒の溶液に 2 M の硫酸水溶液を加え、溶液の pH が 1 になるように調整した。そこに、K_2PtCl_4 を超純水に溶解した水溶液(K_2PtCl_4 aq.)を加え、24 時間、Ar 雰囲気下で撹拌した。K_2PtCl_4 aq.の濃度は Pd_{core}/MPC の表面積から Pt 単原子層に相当する濃度(1 mM)を算出し、調製した。

合成した触媒は XRD を用いて測定した。また、電気化学測定として Cyclic voltammetry (CV)を行い、Pd ナノ粒子表面上への Pt の被覆状態を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に Pd_{core}/MPC コア触媒および Pt_{ML}/Pd_{core}/MPC の XRD パターンを示す。Pt_{ML}/Pd_{core}/MPC において、K_2PtCl_6 の回折パターンは確認されなかった。Fig. 2 に合成した触媒の CV 曲線を示す。Pt_{ML}/Pd_{core}/MPC 触媒において 0.05 V で Pd に特徴的な水素吸蔵波ピークが減少し、0.05~0.4 V 付近で Pt に特徴的な水素の吸脱着波、0.8 V 前後で Pt 酸化物の生成および酸化物の還元ピークが観測された。以上の結果より、Pt_{ML}/Pd_{core}/MPC 触媒において、Pt-Pd の 1 対 1 の置換反応($Pd + Pt^{2+} = Pd^{2+} + Pt$)[4]により、Pd ナノ粒子表面上に Pt が析出したと考えられる。発表では、Pt_{ML}/Pd_{core}/MPC 触媒の ORR 活性評価の結果についても報告する予定である。

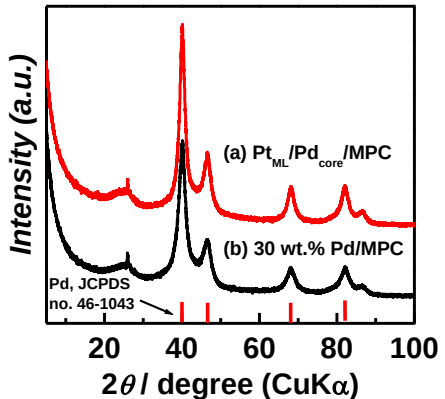


Fig. 1. XRD patterns of (a) Pt_{ML}/Pd_{core}/MPC and (b) 30 wt.% Pd_{core}/MPC.

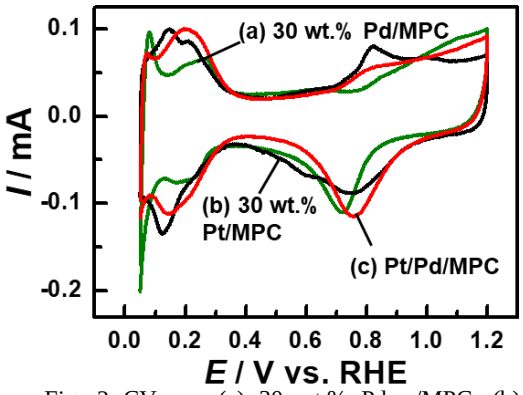


Fig. 2 CVs on (a) 30 wt.% Pd_{core}/MPC, (b) 30wt.% Pt/MPC and (c) Pt_{ML}/Pd_{core}/MPC.

References
(1) J. Zhang *et al*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 22701 (2005).
(2) S. Horiuchi *et al*, *Langmuir*, **19**, 2963 (2003).
(3) H. Daimon, 236th ECS Meeting, #1625, Atlanta, USA (2019).
(4) H. Daimon *et al.*, AiMES 2018 Meeting, #1495, Cancun, Mexico (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション7（学生講演）

座長:山田 裕久(奈良工業高等専門学校)

2021年3月24日(水) 15:30 ～ 17:00 S17会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：技術・教育研究懇談会

[3T19(学生講演)] 中温域プロトン伝導ガラス電解質の複合化による耐久性向上およびアンモニア電解合成への応用(2)

○水野 梨花[1]、志田 敦[1]、今野 龍刀[1]、城石 英伸[1]、齋藤 守弘[2]、田中 優実[3] （1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大学、3. 東京理科大学）

15:30 ～ 15:45

[3T20(学生講演)] 鉛フリーパイロクロア型ナノ粒子の電気化学的水素酸化能

○内田 有亮[1]、佐藤 友介[1]、城石 英伸[1]、齋藤 守弘[2] （1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大学）

15:45 ～ 16:00

[3T21(学生講演)] スプレードラム乾燥法で調製した前駆体を用いた PEFC用 Fe/N/C型酸素還元触媒の開発

○樫村 和明[1]、石井 汰樹[1]、城石 英伸[1]、宮澤 薫一[2]、田中 優実[2] （1. 東京工業高等専門学校、2. 東京理科大学）

16:00 ～ 16:15

[3T22(学生講演)] 噴霧凍結乾燥法によって調製した酸化グラフェンによる酸素還元反応

○林 出帆[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2] （1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学）

16:15 ～ 16:30

[3T23(学生講演)] 含アミノ化合物由来非金属触媒の電解二酸化炭素還元性能の評価と電解セルの改良検討

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

16:30 ～ 16:45

[3T24(学生講演)] 貴金属担持 $TiO_{2-x}N_x$ナノ粒子触媒を用いた低温常圧下における電気化学的窒素還元(3)

○今野 龍刀[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2]、原田 祐弥[3]、吉田 司[3] （1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学、3. 山形大学）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

3T19

中温域プロトン伝導ガラス電解質の複合化による耐久性向上および アンモニア電解合成への応用(2)

○水野梨花[1]，志田敦[1]，今野龍刀[1]，城石英伸[1]，齋藤守弘[2]，田中優実[3]（東京高専[1]，成蹊大[2]，東理大[3]）

Improvement of durability by composite of proton conducting glass electrolyte for intermediate temperatures and application to ammonia electrosynthesis (2)

Rika Mizuno,[1] Atsuhi Shida,[1] Ryuto Konno,[1] Hidenobu Shiroishi,[1] Morihiro Saito,[2] Yumi Tanaka[3] (NIT, Tokyo College.,[1] Seikei Univ.,[2] Tokyo Univ. of Science[3])

１．目的

近年，水素社会におけるエネルギーキャリアとしてアンモニアが注目されている．中温域(100~300℃)におけるアンモニアの電解合成は，自然エネルギーをオンサイトで活用する選択肢になり得ると考えられるが，実用に足る触媒がないだけでなく，十分な耐久性とプロトン伝導度を有した固体電解質がないことも開発の障害になっていた. 我々は ZrO_2 および ZrP_2O_7 微粒子コアとリン酸塩アモルファスシェルからなる電解質を開発し，高いガスリーク耐久性とプロトン伝導性を有することを報告してきた[1]．本発表では，ラマン測定等を用いてコアシェル電解質の化学種並びに伝導メカニズムと，$Ru(TA)/TiO_{2-x}N_x$ 触媒の中温域における電解窒素還元能を，燃料電池型セルによって評価した結果について報告する．

２．実験

CHP-PO_4/ZrO_2 電解質の合成は以下の手順で行った．CsH_2PO_4 と 85 wt%リン酸(純正化学，試薬特級)を等モルで混合したものと，ZrO_2 と 85 wt%リン酸を 1:2 のモル比で混合したものを，重量比で 1:1 となるように混合することで CHP-PO_4/ZrO_2 前駆体を調製した．その前駆体を 500℃で 5 分間加熱し，900℃まで昇温させ，180℃で急冷することにより CHP-PO_4/ZrO_2 電解質を得た．Raman 分光分析は NRS-3100-TK (日本分光)を用いて，加湿および乾燥雰囲気下にて実施した．導電率は交流二端子法によるインピーダンス測定(4192A，HP)，耐久性試験は発電試験にて行った. 電解合成時のアノードおよびカソードは, カーボンペーパー(TGP-H-060, 東レ)に 40 wt% Pt/C(石福金属)またはカソード触媒($Ru(TA)/TiO_{2-x}$-N_x 触媒)をスプレー法により塗布することで作製した．CHP-PO_4/ZrO_2 電解質膜に，ホットプレス(135℃)で触媒担持カーボンペーパーを接合し，燃料電池型二室式セルを用いて 200℃にてアンモニア電解合成を実施した．

３．結果および考察

電解質の Raman スペクトルを Fig. 1 に示す．リン酸ガラス電解質[3] (CHP-PO_4)は Q_1，Q_2 由来のリン酸直鎖と Q_0(フリーなリン酸イオン)由来のリン酸イオンに起因した構造が確認された．一方，CHP-PO_4/ZrO_2 電解質では, 乾燥雰囲気下では確認できなかった Q_0 が加湿雰囲気下では確認されたことから，シェルが加水分解されて生成したことが示唆された.

導電率測定の結果より, CHP-PO_4/ZrO_2 電解質では加湿雰囲気下において活性化エネルギーが 1/2 倍に低下することから，加湿によって生じた CHP-PO_4/ZrO_2 電解質中のフリーなリン酸イオンとコアシェル界面がプロトン伝導に寄与していることが考えられる.

アンモニア電解合成の結果については当日報告する.

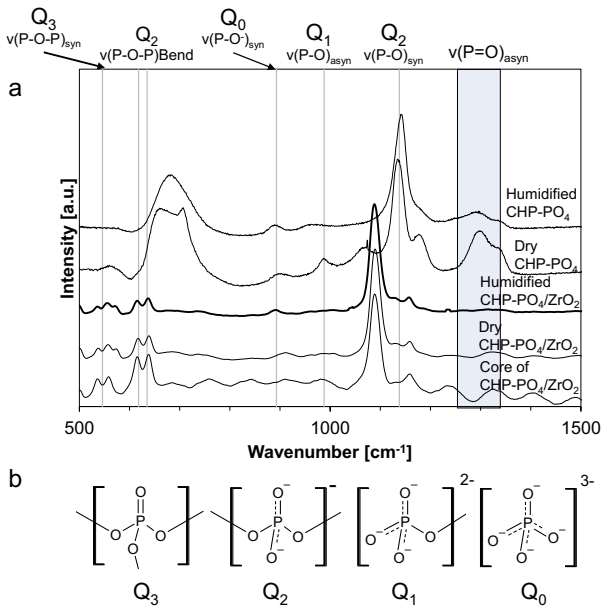


Fig. 1 (a) Raman spectra of various samples (b) Structure of phosphate species[2].

(1) 志田敦ら, 電気化学会第 87 回大会要旨集, 3P05 (2020).
(2) P. Stoch et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **450**, 48－60 (2016).
(3) 小笠原気八ら, 太陽/風力エネルギー講演論集, 395-398 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T20

鉛フリーパイロクロア型ナノ粒子の電気化学的水素酸化能

○内田　有亮[1]，佐藤　友介[1]，城石　英伸[1]，齋藤　守弘[2]，（東京工業高等専門学校[1]，成蹊大学[2]）

Electrochemical Hydrogen Oxidation Ability of Lead-free Pyrochlore Nanoparticles
Yusuke Uchida,[1] Yusuke Sato,[1] Hidenobu Shiroishi,[1] and Morihiro Saito[2] (NIT, Tokyo college,[1] Seikei Univ.[2])

1．目的

固体高分子形燃料電池には，高価で資源量が少ない白金が用いられていることから，大規模な普及のためには非白金触媒の開発が必要である．カソード触媒に関しては，Fe/N/C 型触媒や酸化物触媒などが盛んに研究されているが，アノード側の代替候補が現在無いことから，非白金系アノード触媒の開発が急務である．我々は，形状制御したパイロクロア型酸化物である $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ が水素酸化触媒として機能することを報告した[1]．しかしながら，鉛は毒性が高く，RoHS 指令等によっても規制されるため，鉛フリー化が現在求められている．そこで本研究では，鉛フリー水素酸化触媒の開発を目的とし，パイロクロア型酸化物の A サイトに Bi，Sn，Zn などの他の原子が置換された化合物を調製し，その水素酸化能を，回転ディスク電極測定を用いて評価した．

2．実験

$Bi_2Ru_2O_{7-\delta}$ の合成は以下の手順で行った[2]．クエン酸一水和物 2.1 g とエチレングリコール 2.2 mL をモル比 1:4 で混合し，90℃のホットスターラーで 20 分間加熱混合してゾルを得た．得られたゾル 5 mL に $RuCl_3 \cdot nH_2O$ 52.74 mg と $BiCl_3$63.97 mg を加えて O_2 バブリングを行いながら 75℃で 24 時間撹拌した．その後，エチレングリコールを揮発させるために 200℃で 3 h 撹拌を行い，十分に液量を減らした液体を 180℃で 24 h 真空乾燥してゲルを得た．得られたゲルを空気下，700℃で 24 時間焼成することで試料を得た．

形状制御なしの $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ の合成は以下の手順で行った[1]．塩化ルテニウム(III) 52.25 mg と硝酸鉛(II)63.32 mg を Milli-Q 水 50 mL で溶解させ，1 M 水酸化カリウム水溶液で pH 9 に調製した後，O_2 バブリングしながら 24 h 還流した．得られた懸濁液を遠心分離-デカンテーションにより Milli-Q 水，メタノールを用いて洗浄した．試料を 2 h 乾燥させ，ボックス炉で 700℃，1 h 焼成することにより試料を得た．

電気化学的水素酸化能の測定手順を以下に示す．触媒 1 mg と Vulcan XC-72 (Cabot) 1 mg を 0.5 mL の 1 wt% Nafion®-2-プロパノール溶液に加え，ジルコニアボールを加えて 1 h，800 rpm で震盪することにより触媒インクを調製した．次に，王水ならびに混酸にて洗浄処理をしたグラッシーカーボン(GC)ディスク電極(φ6 mm)に触媒インク 10 μL をキャストし，温風乾燥することにより修飾電極を得た．この修飾電極を作用極，RHE 電極を参照極，対極を GC 電極とし，1 atm 水素下 0.1 M 過塩素酸中で回転リング電極(RDE)測定ならびに擬定常状態ボルタメトリー(SSV, 30 s/step)を行った．

3. 結果および考察

Fig. 1 に $Bi_2Ru_2O_{7-\delta}$ および $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ 触媒の水素下における SSV の測定結果を示す．形状制御していない $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ の触媒活性はほとんど無かったのに対して $Bi_2Ru_2O_{7-\delta}$ は 0.01 V vs. RHE から水素酸化電流が観測された．

A サイトに Zn を導入したものについては当日報告する．

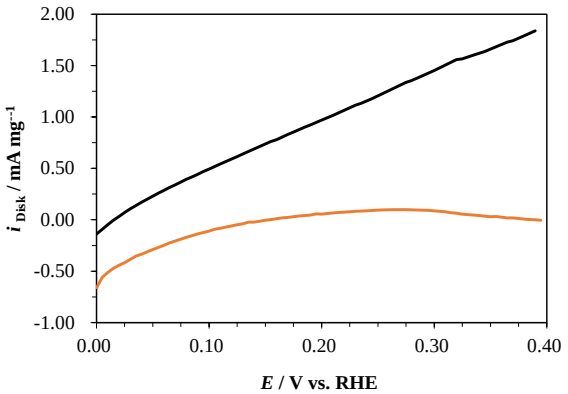


Fig. 1 SSV of $Bi_2Ru_2O_{7-\delta}$ (－) and $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ (－) under 1 atm H_2 in 0.1 M $HClO_4$. Rotating speed is 600 rpm.

1 佐藤 友介ほか，日本太陽ネルギー学会研究講演論文集(2020) 83.
2 高橋優，東京高専卒業研究論文 (2015) p. 21.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T21

スプレードラム乾燥法で調製した前駆体を用いた PEFC 用 Fe/N/C 型酸素還元触媒の開発

○樫村和明[1]，石井汰樹[1]，城石英伸[1]，宮澤薫一[2]，田中優実[2]（東京高専[1]，東京理科大学[2]）

Development of Fe/N/C type oxygen reduction catalysts for PEFC using precursor prepared by a spray drum drying method

Kazuaki Kashimura,[1] Taiki Ishii,[1] Hidenobu Shiroishi,[1] Kun`ichi Miyazawa,[2] and Yumi Tanaka [2]
(NIT, Tokyo College[1], Tokyo University of Science.[2])

１．目的

近年，低温で動作し起動停止が容易であることから固体高分子形燃料電池が利用されている．しかし電極に高価で資源量が少ない白金が使用されているため，デバイスの普及には非白金系酸素還元触媒の開発が必要である．我々は Fe/N/C 型非白金触媒が密閉容器で熱処理することによって高収率化と高活性化できることを報告した [1)]．更なる触媒性能の改善を図る過程で，前駆体の粒子径が触媒活性に大きく影響することを見いだした [2)]．そこで本研究では，前駆体の乾燥にスプレードラム乾燥法を用いることで，はじめから粒子径の細かい前駆体を調製し，触媒活性を向上することを目的とした．

２．実験

スプレードラム乾燥装置は市販のスプレー(PS182，Mr. HOBBY)，コーヒーロースター(Camping moon)，ヒートガン(RHG-1500，モノタロウ)，丸缶(2 L)を加工して Fig. 1 のように配置することにより作製した [3)]．

ケッチェンブラック(KB，ECP-600JD，LION)，1,10-フェナントロリン一水和物，酢酸亜鉛二水和物，酢酸鉄(II)をメタノール−水混合溶媒に懸濁し，24 時間還流・撹拌を行い触媒前駆体スラリーとした．得られた触媒前駆体スラリーを上述のスプレードラム乾燥装置で乾燥し，触媒前駆体を得た．

熱処理は二段階で行った．一段階目は，触媒前駆体を SUS316 製密閉容器 [1)]に入れ，Ar 置換の後，電気炉を用いて 800℃で焼成を行い，中間反応物を調製した．二段階目は，石英ボートに中間反応物を乗せ，Ar 気流下 1050℃の熱処理をすることで触媒を得た．

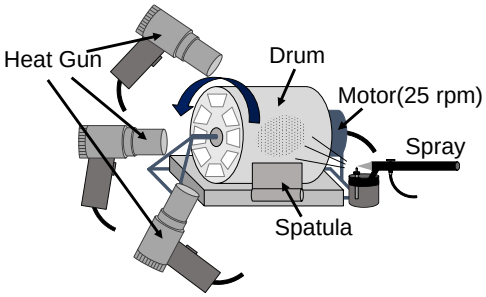


Fig. 1 Schematic illustration of a spray drum drying method.

調製した触媒の酸素還元活性は 0.1 M 過塩素酸中において回転リングディスク電極(RRDE)法を用いて評価を行った．触媒インクは，濃度が 2.00 mg/mL となるように 0.1 wt% Nafion®-2-PrOH 溶液を加え，ジルコニアボールを加えて振盪(1 h)・超音波(90 s)を照射することにより調製した．触媒インクを Pt リング-グラッシーカーボン(GC)ディスク電極(φ 6 mm)の GC 電極上に 10 µL キャストし，温風乾燥することで触媒修飾電極を作製した．作用極に修飾電極，対極に GC 電極，参照極に RHE を用いて評価を行った．

３．結果および考察

Fig. 2 に RRDE 法によって得られた酸素還元活性の分極曲線を示す．スプレードラム法によって直接得られた触媒の粒子径は 50 µm と従来の触媒前駆体の乾燥方法であったエバポレーター+高温乾燥器と比較した場合，約 1/10 に低下した．またスプレードラム法により得られた触媒の方が，酸素還元電流の立ち上がり電位が約 50 mV 高くなった．このことからスプレードラム法による乾燥では，単位重量あたりの酸素還元活性に寄与する活性点が増加するため，酸素還元活性が上昇すると考えられる．

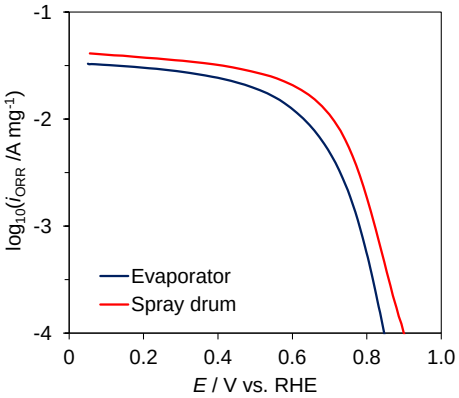


Fig. 2 Polarization curves of Fe/N/C catalysts prepared by the spray drying method (–) and the evaporator method (–) for oxygen reduction reaction during negative going scan 0.1 M $HClO_4$ at 298 K under 1 atm O_2. Scan rate was 5 mVs^{-1}. Rotating speed was 600 rpm.

(1) 小野　遼真ほか，第 12 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー講演要旨集.
(2) 石井　汰樹ほか，日本太陽エネルギー学会講演論文集(2020) 82.
(3) 石井　汰樹，東京高専卒業研究論文(2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T22

噴霧凍結乾燥法によって調製した酸化グラフェンによる酸素還元反応

○林 出帆[1]，城石 英伸[1]，白石 美佳[2]，蒲生西谷 美香[2] (東京高専[1]，東洋大学[2])

Oxygen reduction with graphene oxide prepared by the spray freeze-drying method

○Izuho Hayashi[1], Hidenobu Shiroishi[1], Mika Shiraishi[2], Mikka Nishitani Gamo[2] (NIT, Tokyo College[1], Toyo Univ.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池に用いられている Pt 触媒は，高価で希少なため，代替触媒の開発が求められている．近年無機塩を鋳型として用いた 3 次元構造を有する酸化グラフェンが非白金系酸素還元触媒として非常に優れた活性を有することが報告された[1]．しかしながら触媒前駆体に高価なグラフェンが利用されているため，白金触媒に比べ製造コストが高くなると考えられる．本研究では，より安価で比較的大きなグラファイト粉末を原料とした酸化グラフェンを用いて，非白金系酸素還元触媒を作製し，酸素還元活性を評価することを目的とした．

２．実験

２.１ 窒素ドープ還元型酸化グラフェン(NrGO)触媒の調製

グラファイト粉末(平均粒径 15 μm，富士フイルム和光)を Hummers 法により酸化させた．その後，20%塩酸による洗浄，遠心分離-デカンテーションを繰り返すことで酸化グラファイトを洗浄した．この酸化グラファイトに超音波処理を行い，酸化グラフェン分散液を調製した．前駆体の乾燥では，酸化グラフェン分散液に NaCl を加え，乾燥器(Dry box)，エバポレーター(80℃)および噴霧凍結乾燥(以下 SFD 法)により乾燥を行った．エバポレーターによる乾燥後のみ乳鉢，乳棒による粉砕を行った．乾燥後，管状炉を用いて焜焼(NH_3, 750℃, 20 min)した．ろ過による洗浄を繰り返し，塩化ナトリウムを除去した．その後，自然乾燥にて乾燥させ，N-rGO 触媒を得た．透過型電子顕微鏡測定は，JEM-2100(JASCO)を用いて行った．

２.２ 電気化学測定

NrGO の酸素還元活性を回転リングディスク電極法で評価した．得られた触媒 2 mg を，0.1 wt% Nafion® 2-PrOH 溶液に懸濁させ，振盪(750 rpm，1 h)および超音波照射(1.5 min)することにより触媒懸濁液を得た．触媒懸濁液を Pt リング-グラッシーカーボン(GC)ディスク電極の GC 電極(φ6 mm)上に 10 μL キャストし，温風乾燥することで触媒修飾電極を得た．触媒修飾電極を作用極に，三電極法により，0.1 M 過塩素酸水溶液を電解液として電気化学測定を行った．対極，参照極には，それぞれ GC および RHE を用いた．酸素還元電流は 1 atm 酸素下で得られた電流値から 1 atm 窒素下で得られた電流値を差し引くことにより算出した．

３．結果および考察

Table 1 に触媒の酸素還元開始電位および前駆体と触媒の平均粒子径を示す．乾燥方法を SFD 法に変更した結果，塩化ナトリウムを添加していない場合，酸素還元開始電位が 0.86 V vs. RHE とエバポレーターを用いた場合に比べ 20 mV 向上した．一方，より活性が高くなると考えられた塩化ナトリウムを加えた場合では，30 mV 低下した．活性が低くなった原因として，塩化ナトリウムを添加したことによる凝固点降下により凍結乾燥時に NaCl を添加していない場合と同様に構造が制御できていないことが考えられる．

Table 1 ORR onset potential of catalyst and average particle size of catalyst precursors and catalysts.

	E_{onset} / V	Avg. diameters of the precursors / μm	Avg. diameters of the catalysts / μm
Dry box	0.7913	—	24.84
Evaporator	0.8412	34.54	19.19
Evaporator(W/O NaCl)	0.8102	—	23.68
SFD	0.8268	21.86	5.37
SFD(W/O NaCl)	0.8640	14.50	4.43

1) 武安光太郎，第 12 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー講演要旨集(2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T23

含アミノ化合物由来非金属触媒の電解二酸化炭素還元性能の評価と電解セルの改良検討

○新奥孝太[1]，西澤菜々美[1]，城石英伸[1]，原田祐弥[2]，吉田司[2]（東京高専[1]，山形大[2]）

○Shinoku Kota[1], Nanami Nishizawa,[1] Hidenobu Shiroishi[1] Yuya Harada[2] and Tsukasa Yoshida[2] (NIT, Tokyo college[1], Yamagata Univ[2])

1. 目的

CO_2 電解還元は 2020 年 12 月に発表された「グリーン成長戦略」14 分野の実行計画に盛り込まれた「カーボンリサイクル」の一つの核となる技術であり，更なる研究開発が必要である．近年，ポリドーパミン(PDA)が，高効率な非金属 CO_2 還元触媒として機能することが報告され，注目を集めている [1]．我々は，シトシン(Cyt)と MWCNT を混合・熱処理することによって，非金属 CO_2 還元触媒として機能することを報告した [2]．本研究では，含アミノ化合物であるチロシンと MWCNT を混合・熱処理することによって非金属触媒を調製し，電解 CO_2 還元能を評価することを目的とした．また，CO_2 還元能は，電解セルによっても大きく変化することが報告されているため [3]，三相界面を有するハーフセルを用いた場合の電解還元能についての検討もあわせて行った．

2．実験

触媒の合成は，チロシン(Tyr, 純正化学)と MWCNT(和光，20~30 nm)を各々100 mg ずつメノウ乳鉢で粉砕混合し，雰囲気が制御されたあらかじめ昇温させた電気炉(FT-105FM, フルテック)を用いて 60 分間蓋をしたるつぼ内で熱処理することによって合成した．触媒名は「Cyt または Tyr-熱処理温度-熱処理時の酸素濃度」と表記する．

電気化学的 CO_2 還元能の評価は次のように行った．合成した触媒 15 mg，2-プロパノール(和光，精密分析用) 1 mL，5 wt% Nafion®2-プロパノール溶液 250 µL を混合し，ジルコニアボールを入れて 750 rpm で 60 分間振盪した後，90 秒の超音波処理を施すことでインクを調製した．調製したインクはスプレー法を用いてカーボンペーパー(TGP-H-060, 東レ)に塗布した．インクを塗布したカーボンペーパーを作用極，Ag/Ag$^+$電極を参照極，白金線を対極として，Fig. 1 に示すようなセルを使用して 0.1 M $TBAPF_6$-1 vol% 水-アセトニトリル溶液中で電気化学測定を行った．CO_2 還元電流は CO_2 下から Ar 下の電流を差し引くことによって算出した．

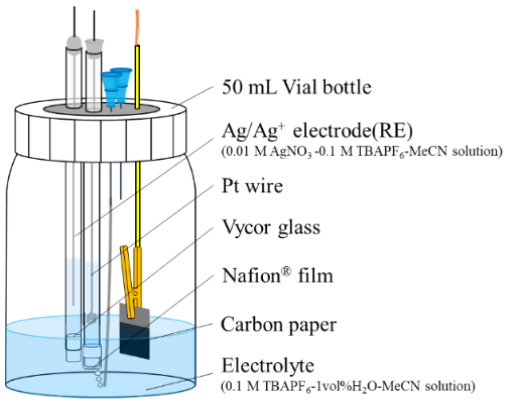


Fig. 1 Scheme of an electrochemical cell.

3．結果

チロシンと MWCNT を空気下 600℃で熱処理したときの収率は，20%であった．Fig. 2 にシトシンおよびチロシン由来触媒の正味の CO_2 還元電流の電位依存性を示す．チロシン由来の触媒は，-0.2 V vs. RHE から CO_2 還元電流が立ち上がり，シトシン由来触媒と比較して約 0.3 V 還元電流の立ち上がり電位が正にシフトした．

三相界面を有するハーフセルを用いた場合の結果については当日報告する．

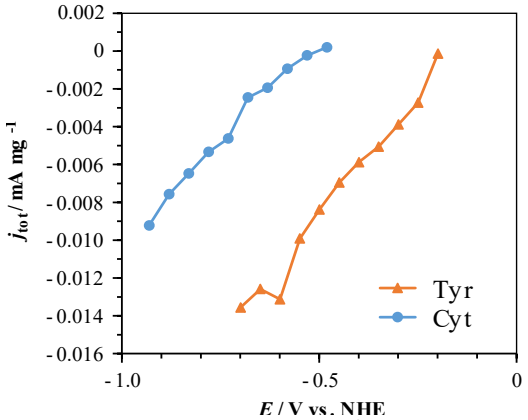


Fig. 2 CO_2 reduction currents of Cyt-600℃-21% (5.4 mg cm^{-2}) and Tyr-600℃-21% (9.2 mg cm^{-2}) in 0.1M $TBAPF_6$-1 %H_2O-MeCN.

謝辞　この研究は，科研費 B(18H02068)の援助を受けて実施した．関係者各位に感謝の意を表す．

1)　H. Coskun, et al., *Sci. Adv.* **3**, e1700686 (2017).
2)　西澤菜々美，日本太陽エネルギー学会講演論文集 (2020) 講演番号 84.
3)　S. Liang, et al., *J. CO_2 Util.*, **35**, 90 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3T24

貴金属担持 $TiO_{2-x}N_x$ ナノ粒子触媒を用いた低温常圧下における電気化学的窒素還元(3)

○今野龍刀[1]，城石英伸[1]，白石美佳[2]，蒲生西谷美香[2]，原田祐弥[3]，吉田司[3]
(東京工業高等専門学校[1]，東洋大学[2]，山形大学[3])

Electrochemical nitrogen reduction at low temperatures and atmospheric pressure using precious metal-loaded $TiO_{2-x}N_x$ catalysts (3)

Ryuto Konno[1], Hidenobu Shiroishi[1], Mika Shiraishi[2], Mikka Nishitani Gamo[2], Yuya Harada[3], and Tukasa Yoshida[3]
(NIT, Tokyo College[1], Toyo Univ.[2], Yamagata Univ.[3])

１．目的

水素社会における水素キャリアとしてアンモニアが注目されている．一定の出力が得られない自然エネルギーを貯蔵するための水素キャリアとしてアンモニアを使用するためには，低温常圧下による電解が適していると考えられるが実用に足る触媒がないのが現状である．そこで，本研究では低温・常圧下で高活性な窒素還元電解触媒を開発することを目的としている．本発表では，今までに報告した Ru ナノ粒子担持 TiO_2 触媒の更なる活性向上のため，担体を窒素ドープ酸化チタン($TiO_{2-x}N_x$)に替えて触媒を合成し電気化学的窒素還元能の評価について報告するとともに，触媒インクの調製方法を更に最適化することによって電解電流値を向上させる試みについても報告する．

２．実験

２．１．触媒インク組成の最適化

触媒インク組成の最適化のための触媒として，Ru/TiO_2 触媒を合成した．TiO_2 ナノ粒子(P25，日本アエロジル)を水に懸濁し，撹拌しながら 2 mM $RuCl_3$ 水溶液を添加した後，6 M HCl により pH を 1.2 に調整した．6 mM タンニン酸水溶液を添加して撹拌した後，得られた沈殿物を遠心分離によって分離・洗浄し乾燥することによって触媒を得た．合成した触媒とケッチェンブラック(KB, ECP600JD, LION)，5 wt% Nafion®-2-PrOH 溶液を様々な比率で加えた．なお，KB と Nafion®は同質量で，全重量は 30 mg とした．Milli-Q 水または 2-プロパノール 1.5 mL 及びジルコニアボールを加え，遊星ボールミルを用いて混合し触媒インクとした．この触媒インクをカーボンペーパー上にスプレー塗布し，Nafion®膜に圧着させることによって膜電極接合体(MEA)を作製し，作用極として電解セルに組み込んだ．組成の最適化として，N_2 下から Ar 下で測定した擬定常状態ボルタモグラム(SSV，15 s $step^{-1}$)を差し引き，窒素還元電流を算出することで評価を行った．

２．２．$Ru/TiO_{2-x}N_x$ の調製及び電気化学的窒素還元能の評価

TiO_2 ナノ粒子を管状炉で 600°C，2 h，300 mL min^{-1} の NH_3 下で流して焼成した後，300–500°C，10 min，300 mL min^{-1} の空気下で再び熱処理することで $TiO_{2-x}N_x$ を得た．これを担体とし，Ru/TiO_2 と同様に触媒及び MEA を作製して電解セルに組み込んだ．電気化学的窒素還元能の評価については，N_2 下で電解合成を行い，発生したアンモニアガスを 4 mM メタンスルホン酸水溶液に通すことで捕捉した．捕捉したアンモニアは，陽イオンクロマトグラフィーを用いて定量した．

３．結果および考察

Fig. 1 に種々の組成比及び分散媒の触媒インクを用いて調製した MEA を用いた–0.3 V vs. RHE における触媒 1 mg あたりの窒素還元電流値を示す．なお，横軸には触媒/KB の値をとっている．触媒と KB の重量比が 1：1 のときに最も高い電流値を示した．この触媒系においては，この比率のときに電気抵抗が小さくなるとともに，KB による物質輸送の阻害が最小限になるためであると考えられる．また，分散媒を比較すると，水を用いたときの方が 10 倍以上の電流値が得られた．これは，水を用いると Nafion®膜中に親水ミセルとそれをつなぐパスが形成され，プロトン伝導が円滑に行われるようになるためであると考えられる．$Ru/TiO_{2-x}N_x$ 触媒の評価結果については，当日報告する．

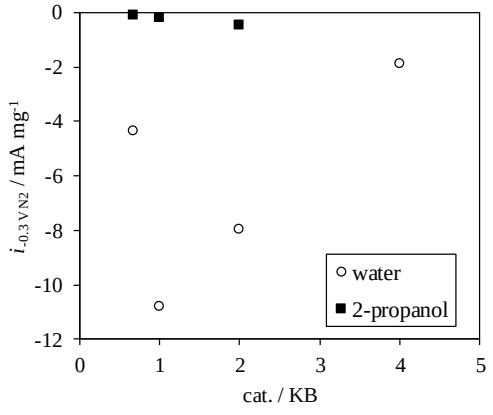


Fig. 1 Dependence of N_2 reduction mass-specific current density at –0.3 V vs. RHE on the weight ratio of catalyst to KB.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

【電力貯蔵技術の新しい展開】

セッション1（特別講演）

座長:佐藤 縁(国立研究開発法人産業技術総合研究所)

2021年3月22日(月) 13:15 〜 14:00 S18会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：エネルギー会議・電力貯蔵技術研究会

[1U01(特別講演)] 環境・エネルギー分野における研究開発の俯瞰〜ゼロエミッション化に向けた技術動向と電力貯蔵技術への期待〜

○尾山 宏次[1]（1. 国立研究開発法人科学技術振興機構）

13:15 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1U01

環境・エネルギー分野における研究開発の俯瞰
～ゼロエミッション化に向けた技術動向と電力貯蔵技術への期待～

○尾山宏次[1]（国立研究開発法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター[1]）

Overview of Research and Development in the Environment and Energy Fields
- Technology Trends toward Zero Emissions and Expectations for Power Storage Technology

Koji Oyama[1] (JST Center for Research & Development Strategy[1])

１．講演概要

科学技術振興機構研究開発戦略センター（JST-CRDS）は我が国および人類社会の持続的発展のため、科学技術振興とイノベーション創出の先導役となるシンクタンクを目指した組織である。この目的達成のため、国内外の社会や科学技術イノベーションの動向及びそれらに関する政策動向を把握、俯瞰、分析するとともに、そこから課題を抽出し、科学技術イノベーション政策や研究開発戦略の提言、その実現に向けた取組を行っている。

本発表では環境・エネルギー分野における研究開発の全体俯瞰を中心に報告するとともに、電力貯蔵技術への重要性や期待について述べる。昨年を振り返ると環境・エネルギー分野では特にゼロエミッション化の動きが注目され、我が国も 2050 年カーボンニュートラルを表明したところである。このゼロエミッション化への政策的取り組みは EU が先行しているが、米国も政権交代により同様な表明を行ったことで、世界が協調して取り組む動きが出てきている一方で、技術的あるいは制度的な優位性を巡る国家間の競争も激化し始めている。このような国内外の状況、さらには COVID-19 の影響などを概観した上で、環境・エネルギー分野における研究開発の俯瞰及びその中における電力貯蔵技術の位置づけや期待について述べる。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション2（特別講演）

座長:重松 敏夫(住友電気工業株式会社パワーシステム研究開発センター二次電池部)

2021年3月22日(月) 14:00 ～ 14:45 S18会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：エネルギー会議・電力貯蔵技術研究会

[1U02(特別講演)] 再エネ主力電源化に向けた蓄電池システムの活用技術について

○田中 晃司[1] （1. 東京電力エナジーパートナー(株)）

14:00 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1U02

再エネ主力電源化に向けた蓄電池システムの活用技術について

○田中晃司（東京電力エナジーパートナー株式会社）

Storage Battery Utilization Technology to use Renewable Energy as the Main Power Source

Koji Tanaka (TEPCO Energy Partner, Inc.)

１．再エネ主力電源化に向けた動き

昨年 10 月に政府が発表した「2050 年カーボンニュートラル宣言」に象徴されように再生可能エネルギー(再エネ)を日本の主力電源にしていこうという動きが顕著になっている。これまでの太陽光発電の普及実績を踏まえ、今後 10 年間で洋上風力発電の導入を積極的に押し進める施策などが多くの領域で検討されている。これまで蓄電池システムはエネルギー利用の時間シフトや非常電源として活用されてきたが、高速な充放電や高精度の制御性から再エネ大量導入をアシストする中核的ツールとして今後ますます期待される。

２．再エネ大量導入に伴う電力系統への影響と対応技術

太陽光・風力等の再エネは自然変動電源とも言われ、その大量導入は図 1 に示すとおり電力系統に対して余剰電力や周波数変動，慣性力不足，送配電線の容量不足などさまざまな問題を生じさせる。従来はこれらの対策として大規模な火力や水力発電所におけるガバナフリー(GF)・周波数制御(LFC)といった出力調整、さらに電力系統の増強や安定化運用などで対処してきたが、今後は蓄電池・EV の活用, デマンドレスポンス(DR)やアグリゲート技術の高度化が求められ、その中でも蓄電池システムの新たな活用に期待は高まっている。

このような対策としては、大規模風力発電所構内への大型の系統側蓄電池の導入や基幹系統の増強・安定度向上など系統側での対応も同時並行的に検討されていくこととなるが、需要側の空調や電炉などの既存の大型電気負荷や需要側に広く散在する蓄電池・EV などを活用して需給一体的に制御するスマートグリッド領域にて実現できれば、より広い業界を活性化することとなり経済効果や技術先進性が高くなると推定できる。図 2 にそのイメージ図を示す。したがって今後ますます増大する再エネ比率を合理的にアシストするために需要家リソースや再エネリソースを束ねるアグリゲーション技術の向上や EV を含めた蓄電池システム技術の活用・高度化が求められている。(※1)

	再エネ大量導入時の課題対策	従来の対策	今後の対策技術
再エネ大量導入	余剰電力対策	火力等	**蓄電池**・ＥＶ 再エネ出力予測・制御 デマンドレスポンス Ｐ２Ｘ 連系線強化
	周波数変動対策 (調整力確保)	火力等 ＧＦ、ＬＦＣ 制御	**蓄電池**・ＥＶ ＶＰＰ
	慣性力対策	既存発電機	スマートインバータ **蓄電池**・ＥＶ
	系統容量不足 (配電)	系統増強 連系抑制	**蓄電池**・ＥＶ
	系統容量不足 (送電)	系統増強 連系拒否	**蓄電池**・ＥＶ コネクト＆マネージ ＨＶＤＣ

図 1 再エネ大量導入に対する主な対策技術

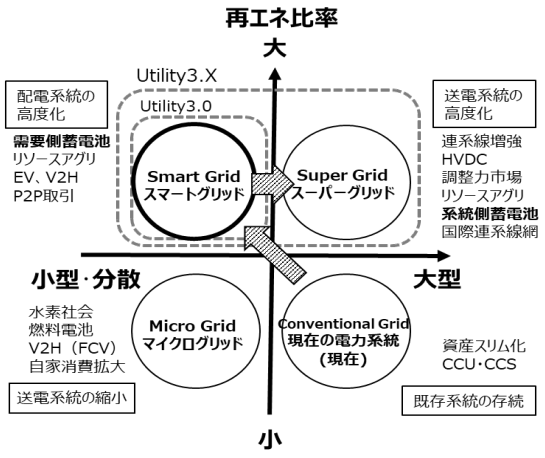


図 2 対策技術の領域イメージ

３．今後期待される蓄電池システムの活用技術

東京電力エナジーパートナー(株)では、需要側に設置した蓄電池をアグリゲートして需給制御するデマンドレスポンス(DR)実証事業にこれまで参画し、蓄電池システムの高速かつ高精度な制御性が電力系統の需給制御に適用できることを確認してきた。今回これらの実証試験結果を示すとともに、FIT から FIP への制度移行など再エネ主力電源化に向けた動きとこれらに対応した蓄電池システムの新たな活用と技術の方向性について紹介する。

以　上

※1 電気学会全国大会ｼﾝﾎﾟｼﾞｳﾑ「再エネ活用に貢献する系統・需要間ｴﾈﾙｷﾞｰｻｰﾋﾞｽの国内外動向」（2021.3.11）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション3（特別講演）

座長:玉越 富夫(日本ガイシ株式会社)

2021年3月22日(月) 15:15 〜 16:00 S18会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：エネルギー会議・電力貯蔵技術研究会

[1U03(特別講演)] 電力貯蔵技術関連分野のブロックチェーン技術の活用

○高坂 大介[1] （1. デジタルグリッド株式会社）

15:15 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1U03

電力貯蔵技術関連分野のブロックチェーン技術の活用

○高坂大介[1]（デジタルグリッド株式会社[1]）

Utilization of Blockchain Technology in the Field of Power Storage Technology

Daisuke Kosaka[1] (DIGITALGRID Corporation[1])

１．講演内容

ブロックチェーン技術は、金融分野から生まれた過去にさかのぼってデータを変更できない仕組みです。インターネット上に散在する産業データやパーソナルデータを「価値」として記録し、金融分野にとどまらず、安全に第三者への提供や取引を行うための高度なセキュリティ確保とデータ不正取得防止への活用が期待されています。

インターネットやデジタル技術を組み合わせたデータ駆動型社会を支える情報システムにおいては、収集データや取引が改ざんできないことの保証や、データを連携・共有などの用途に向いていると考えられます。

本講演では、ブロックチェーン技術の概要、電力貯蔵技術関連分野をはじめとした活用事例をご紹介するとともに、直面する解決すべき課題や今後の見通しについてご説明します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション4（一般講演）

座長:辻村 清也(筑波大学)

2021年3月22日(月) 16:00 ～ 16:15 S18会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：エネルギー会議・電力貯蔵技術研究会

[1U04(一般講演)] パルスレーザー堆積法を用いて作製した金属酸化物薄膜電極の VO^{2+} /VO_2^+反応活性評価(2)

○木村 建斗[1]、宮崎 晃平[1,2]、宮原 雄人[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、稲澤 信二[1]、安部 武志[1,2]（1. 京大院工、2. 京大地環堂、3. 京大産官学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1U04

パルスレーザー堆積法を用いて作製した金属酸化物薄膜電極の VO^{2+}/VO_2^+反応活性評価(2)

○木村建斗[1]、宮崎晃平[1,2]、宮原雄人[1]、近藤靖幸[2]、
横山悠子[3]、稲澤信二[1]、安部武志[1,2] (京大院工[1]、京大地球環境学堂[2]、京大産官学[3])

Electrocatalytic activities of metal oxide thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition method toward VO^{2+}/VO_2^+ redox reaction (2)

Kento Kimura[1], Kohei Miyazaki[1,2], Yuto Miyahara[1], Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[3], Shinji Inazawa[1], and Takeshi Abe[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University, 2. Hall of Global Environmental Research, Kyoto University, 3. Office of Society Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University)

１．目的

近年、再生可能エネルギーの有効活用が望まれており、発電した電力を貯蔵する大型蓄電池が注目されている。なかでもバナジウムレドックスフロー電池（VRFB）は大型化が容易であり、長サイクル寿命、低コスト等の利点から 1970 年代以降盛んに研究開発が行われている。一方で、VRFB のさらなる普及に向けた課題として、過電圧が高くバナジウムの充放電反応速度が遅いことに起因する低い出力特性が挙げられている [1]。そのため、金属酸化物などの触媒を炭素電極上に修飾することにより反応促進を試みる研究が多くなされてきた [2]。しかし、先行研究では多孔度や電極表面積が規定できず、金属酸化物自身が有する触媒活性を詳細に解析することが難しい [3,4]。本研究では、パルスレーザー堆積法を用いて緻密な金属酸化物からなる薄膜電極を作製し、物質輸送を制御することが可能な対流ボルタンメトリー測定を行うことで、金属酸化物の触媒効果をより精密に評価することを目的とした。修飾による反応促進の報告がある金属酸化物の中でも、特に安全性やコスト面の点で優位性を持つ酸化タングステンを用いて実験を行った。

２．実験

パルスレーザー堆積法により WO_3 薄膜を Pt 基板上に被覆することで、電極を作製した。酸素分圧を(a) 30 Pa, (b) 6.7 Pa に調整し、2 種類の薄膜電極を作製した（以下、WO_3(a)電極、WO_3(b)電極と表記）。薄膜のキャラクタリゼーションには X 線回折（XRD）測定及び X 線光電子分光（XPS）測定を用いた。電気化学測定には三極式セルを用い、作用極に WO_3 薄膜を用いた回転ディスク電極、対極に白金線、参照極に銀塩化銀電極を使用した。以下、電位は参照極基準で示す。電解液には酸化硫酸バナジウム（$VOSO_4$）を電解することによって作製した全量 0.10 mol dm^{-3} VO_2^+/VO^{2+}を含む 3 mol dm^{-3} H_2SO_4 水溶液を用い、電気化学測定としてリニアスイープボルタンメトリー（LSV）測定を行った。走査範囲は還元活性評価では 0.9 ～ 0.2 V、酸化活性評価では 0.9 ~ 1.6 V とし、比較として Pt 電極、グラッシーカーボン（GC）電極についても同様の測定を行った。さらに、薄膜電極の電極応答性を測定するため、10 mmol dm^{-3} の $K_3[Fe(CN)_6]$および $K_4[Fe(CN)_6]$を含む 0.20 mol dm^{-3} K_2SO_4 水溶液を用いて LSV 測定を行った。

３．結果および考察

XRD 測定の結果、作製した WO_3 薄膜はいずれも直方晶系の WO_3 に帰属され、XPS 測定の結果から W の価数は WO_3(a)電極では 5.8 価、WO_3(b)電極では 5.5 価と算出された。各電極について、電極回転数を 1500 rpm に設定したときのバナジウムイオン含有電解液中における LSV 測定結果を Fig. 1 に示す。GC 電極及び Pt 電極に比べ WO_3(a)電極では小さな過電圧を示していることから、WO_3 が VO_2^+還元反応を促進させることが明らかとなった。これは WO_3 の酸素部位がバナジウムイオンとの錯体を形成し、内圏機構による反応が進行するためであると考えられる [4]。また、WO_3 電極の酸素欠損量と結晶性が VO_2^+ 還元反応活性に影響していることが示唆された。これに対して、VO^{2+} 酸化反応においては過去の報告とは異なり、WO_3 電極においてほとんど反応活性が観察されなかった。酸化側の反応抑制要因として $K_4[Fe(CN)_6]$水溶液を用いた LSV 測定の結果、整流作用の影響が示唆された。

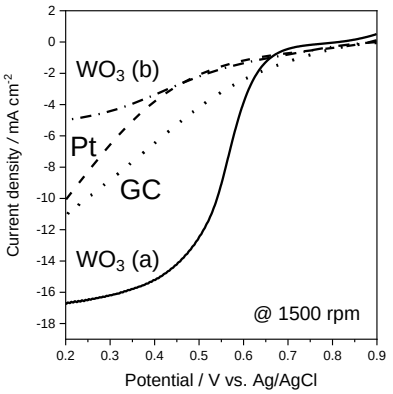


Fig. 1. Linear sweep voltammograms of WO_3 film, Pt, and GC electrodes in 3 mol dm^{-3} H_2SO_4 solution containing 0.10 mol dm^{-3} VO_2^+/VO^{2+}.

(1) Y. Liu *et al*., *Nano Energy*, **43** 55 (2018).
(2) M. Park, J. Ryu, J. Cho, *Chem. Asian J*. **10** 2096 (2015).
(3) J. Friedl ,U. Stimming, *Electrochim. Acta*, **227** 235 (2017).
(4) C. Yao *et al*., *J. Power Sources*, **218** 455 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション5（学生講演）

座長:辻村 清也(筑波大学)

2021年3月22日(月) 16:15 〜 16:30 S18会場 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：エネルギー会議・電力貯蔵技術研究会

[1U05(学生講演)] The selection of organic electro-active redox couples for aqueous organic redox flow battery (AORFB)

○李 日升[1]、佐藤 縁[1,2]、大平 昭博[2] （1. 筑波大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

16:15 〜 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1U05

The selection of organic electro-active redox couples for aqueous organic redox flow battery (AORFB)

The selection of organic electro-active redox couples for aqueous organic redox flow battery (AORFB)
Risheng Li,[1] Yukari Sato,[1,2] and Akihiro Ohira[2] (University of Tsukuba,[1] National Inst. of Adv. Ind. Sci. and Tech. (AIST)[2])

1. Motivation

Redox flow battery (RFB) is one type of energy storage systems with high-power input and output, safety features, long circle life, and scalability. To address the problems caused by traditional heavy metal inorganic active materials, aqueous organic redox flow batteries which use aqueous organic active materials to be electrolytes are developing rapidly. In order to find suitable organic redox couples with excellent properties, the electrochemical reactivity of seven commercial electroactive materials, such as 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid disodium salt monohydrate (Tiron), hydroquinone sulfonic acid potassium salt (HQS), violuric acid monohydrate, anthraquinone-2,7-disulfonic acid disodium salt (2,7-AQDS), anthraquinone-2,6-disulfonic acid disodium salt (2,6-AQDS), sodium anthraquinone-β-sulfonate and 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid. An activation method was conducted to improve the stability of Tiron and the structure of the product was characterized. After the suitable organic redox couple was selected, cyclic capacity retention measurement was developed with different concentration of active materials under different current density to find out the operating conditions.

2. Experimental

A small test cell was applied for cyclic voltammetry (CV) measurement. The battery potential was controlled by the HZ-Pro electrochemical measurement system (Hokuto Denko Corporation). The structure of the small test cell is showed in Fig.1.

Charging and discharging cyclic capacity retention measurement was conducted for 20 cycles in the mini cell. The mini cell was composed by current collectors, carbon felts (AAF304ZS, Toyobo Co., Ltd.), silicon gaskets, a semi-permeable membrane (Nafion® NR212).

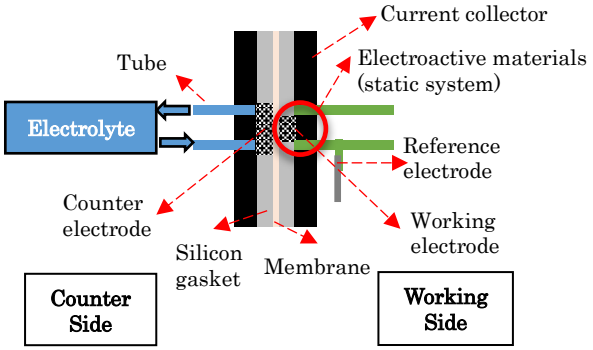


Fig.1. The structure of the small test cell.

3. Results and discussion

In this experiment, electrochemical performances measured by cyclic voltammetry are summarized. Considering electrochemical performances ($E_{1/2}$, solubility, stability, and reversibility) of those candidate active materials, the electroactive material in activated m-TironA solution and 2,7-AQDS solution under acid condition is the suitable catholyte and anolyte, respectively.

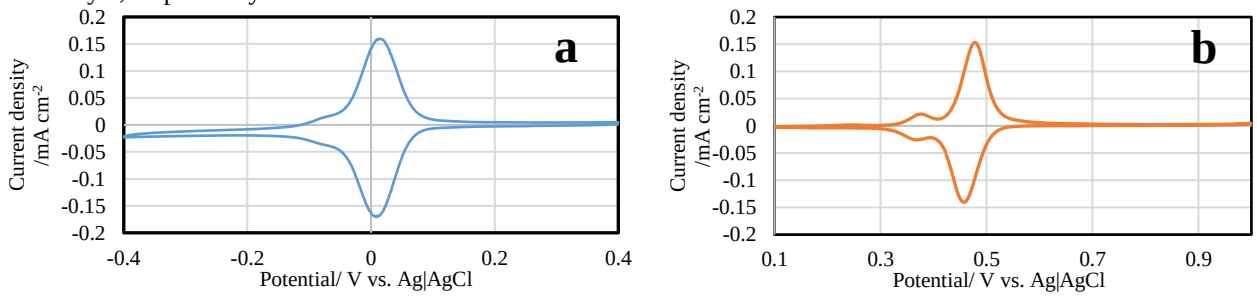


Fig.2. The cyclic voltammograms of a) 2,7-AQDS; and b) m-TironA

As for the results of ^{1}H NMR spectroscopy and ^{13}H NMR spectroscopy, even if the Tiron solution was activated by the activation method, Tiron compounds cannot totally transform to TironA.

As for the results of cyclic capacity retention measurement, the average capacity fade rate of m-TironA/2,7-AQDS AORFB is 0.22%/cycle and columbic efficiency (CE) and energy efficiency (EE) are nearly 100% and 85%, respectively.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【電気化学基礎：1溶液化学、2反応・基礎一般、3測定法、4溶融塩】

セッション1（一般講演）

座長:押切 剛伸(山形県立産業技術短期大学校)

2021年3月22日(月) 13:15 〜 13:45 一般学術 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：大会学術企画委員会

[1V01(一般講演)] Li欠陥を有する $Li_{1.75}S$における Liの移動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）

13:15 〜 13:30

[1V02(一般講演)] 非水電解液中の酸化リチウムコバルト(III)の表面電位測定法

○水畑 穣[1,2]、鈴木 良将[1]、牧 秀志[1]、松井 雅樹[1]、岡江 功弥[3]、守澤 和彦[3]、永峰 政幸[3] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学、3. 株式会社村田製作所）

13:30 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

1V01
Li 欠陥を有する $Li_{1.75}S$ における Li の移動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 $Li_{1.75}S$
Takafumi Hashimoto,[1] and Masahiro Yamamoto[2] (Grad. School of Natural Sci. Konan Univ.,[1] Dept. of Chem. Konan Univ.[2])

1．目的

近年，Li_2S-LiI 固溶体と硫化物系の固体電解質を組み合わせた正極が開発され，2000 サイクルの放充電を行っても電池の容量劣化が観測されないことから次世代蓄電池の正極として注目されている。
また同研究で，固溶体は Li_2S を母体としており，イオン伝導度は Li_2S 結晶と比べて 2 桁以上高いことが分かっている[1]。このイオン伝導度の高さは，アニオンが作る副格子内を Li イオンが移動することに起因すると考えられているが，Li イオンの移動には様々な機構が考えられ，Li_2S-LiI 固溶体並びに $Li_{1.75}S$ 固体の Li イオンの移動の機構は明確には分かっていない。以上から本研究では，Li_2S-LiI 固溶体での Li 移動過程の考察を行うことを目的とし，比較対象として第一原理計算による $Li_{1.75}S$ 固体の Li 移動における活性化障壁を調べ，Li の移動機構について考察を行った。

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 移動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 の移動機構について考察を行った。さらに，系の帯電状態の依存性も検討した。

3．結果および考察

計算結果から活性化障壁が最も低くなる Li の移動経路は Fig.1 のようになった。Li が b 軸に対して 0.25 から 0.75 に移動するときの活性化エネルギーE_{a1}は 0.250 eV，Li が 0.75 から 0.25 に移動するときの E_{a2}は 0.356 eV となった。また，Li の位置が 0.70 のときに凝集エネルギーが最も低くなり，安定な構造の存在が示唆された。そして，その構造は逆蛍石型構造の原子位置から最大で 2%程ずれていることが分かった。

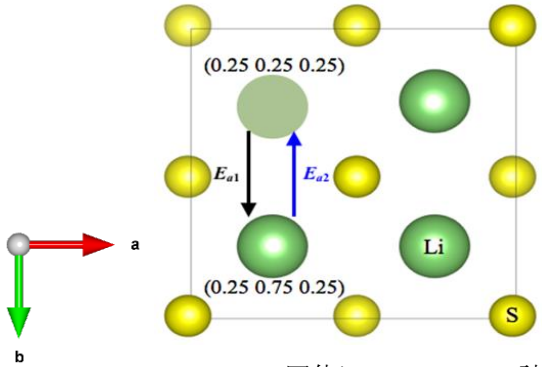


Fig.1 $Li_{1.75}S$ 固体について NEB 計算によって求められた活性化エネルギーE_aが最小となる Li の移動経路

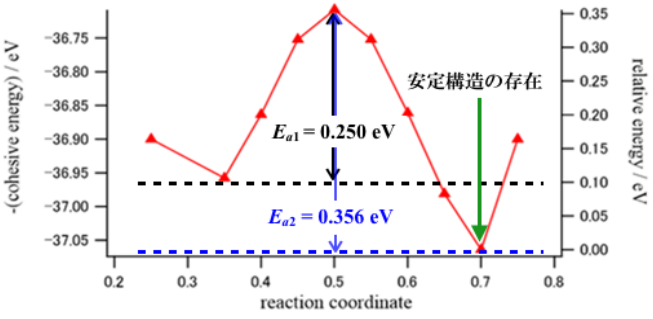


Fig.2 Li (0.25 0.75 0.25)から欠陥位置 (0.25 0.25 0.25) に Li が移動するときの活性化障壁の反応座標依存性

今後，$Li_{1.75}S$ の状態密度(DOS)計算によって，電子の状態やより詳細な構造を調べた後に，$Li_{1.75}S$ の凝集エネルギーの価電子依存性や活性化障壁の価電子依存性について考察を行う予定である。

参考文献　(1) T. Hakari, A. Hayashi, and M. Tatsumisago *Adv. Sustainable Syst.* **1,** (2017) 1700017
(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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1V02

非水電解液中の酸化リチウムコバルト(III)の表面電位測定法

○水畑 穣[1,2]，鈴木 良将[1]，牧 秀志[1]，松井 雅樹[1]，岡江 功弥[3]，守澤 和彦[3]，永峰 政幸[3]
(1. 神戸大学，2. ヤゲウォ大学，3. 株式会社村田製作所)
Surface Potential Measurement Method of Lithium Cobalt (III) Oxide in Nonaqueous Electrolyte Solution
Minoru Mizuhata,[1,2] Yoshimasa Suzuki,[1] Hideshi Maki,[1] Masaki Matsui,[1] Izaya Okae,[3] Kazuhiko Morizawa,[3] Masayuki Nagamine[3] (1. Kobe Univ., 2. Jagiellonian Univ., 3. Murata Manufacturing Co., Ltd.)

1．目的

電解質との界面における金属酸化物の表面電位については，水溶液中では H^+, OH^-が主な電位決定イオンとして酸化物表面に特異吸着し，化学緩和法による速度論的解析が報告されている [1]．一方，非水系電解液中では，溶媒和した溶存イオンが吸着することが示唆されているが，特異吸着種は存在せず，溶存種の吸着応答が遅いため，時定数を含む表面電位の経時変化に注目し，算出した報告はほとんどない．従来の研究対象は低誘電率・低伝導率溶媒系がほとんどであり，ζ電位の測定精度に問題があったため [2]，非水系での表面電位測定は水系のデータからの類推に留まりほとんど顧みられていない．本研究では，高誘電率を有する炭酸プロピレン(PC)/$LiClO_4$溶液中での $LiCoO_2$ のζ電位測定法を検証，確立し，非水電解液中での表面電位測定条件を検討した．

2．実験

ζ電位測定は自作セルを用い，100 μm 以下の間隔で対向させた $LiCoO_2$ 膜間隙の両端に白金線を配置し，所定の濃度の $LiClO_4$ PC 溶液を流動させ，乾燥窒素により 0-700 hPa の圧力範囲で加圧した．膜の両端で生じる電位 V の経時変化をエレクトロメータ TR8652 (ADVANTEST, 内部インピーダンス $>10^{13}$ Ω)によりモニターした．指数関数的に変化する電位変化の時定数を見いだし，その値から収束値を算定後，Helmholtz-Smoluchowski 式によりζ電位を算出した．

3．結果および考察

流動電位法により測定された流動液を 1 mol L^{-1} $LiClO_4$ PC 溶液とした $LiCoO_2$ 膜の上の流動電位の経時変化を Fig. 1 に示した．$LiCoO_2$ 膜の細孔内への電解液の含浸や白金線の安定などに時間を要するため，電解液を流動させてから数十分は外部電位の影響を受け安定しないが，系が安定した後，圧力変動時に電位が過渡応答を示すことが確認された．この過渡応答は 1 次の速度式，$-dV(t)/dt=-[V(t)-V_\infty]/\tau$ すなわち $V(t)=V_\infty+(V_0-V_\infty)\exp(-(t-t_0)/\tau)$ に従うことから 0→700 hPa へと加圧した際の $V(t)-V_\infty/V_0-V_\infty$の経時変化を Fig. 2 に示した．ここで，$V(t)$は流動電位，$V_0$ はその初期値，V_∞は 700 hPa の加圧下での電位差の収束値である．片対数プロットで直線関係が認められたことから時定数を算出すると，水系では時定数が 62.4 s, PC 系は 6.15 min であった．PC 系では水系のように特異吸着するイオン種が存在しないため，指数関数から算出された漸近値の精度は高く，各圧力で時定数まで測定した値から算出した流動電位の値を Helmholtz-Smoluchowsk 式に従うよう Fig. 3 に図示したところ，極めて高い相関を得たことから，値の安定を待つことなくζ電位を得る方が精度が高いことが示唆された．この測定法により得られた非水電解液中の $LiCoO_2$ のζ電位の電解液濃度依存性は 1V03 の講演で報告する [3]．

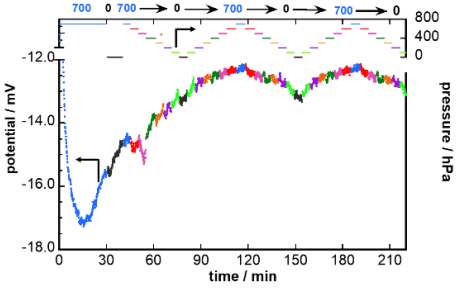


Fig. 1. Temporal change of the pressure and the streaming potential on $LiCoO_2$ sheet in 1 mol L^{-1} $LiClO_4$ PC.

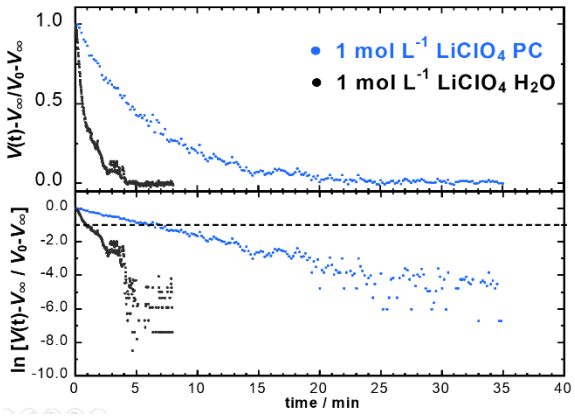


Fig. 2. Temporal streaming potential change of 1 mol L^{-1} $LiClO_4$ solutions on $LiCoO_2$ sheet.

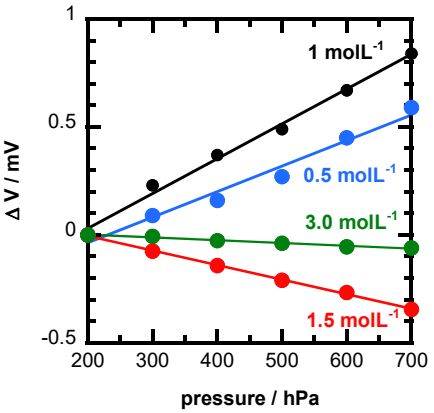


Fig. 3. Pressure dependence of streaming potential of $LiCoO_2$ sheet in 0.5-3.0 mol L^{-1} $LiClO_4$ PC.

参考文献 (1) K. Hachiya et al., *J. Phys. Chem.*, **83**, 1866 (1979). (2) 田里，色材, **43,** 510 (1970). (3) 鈴木ら，電気化学会第 88 回大会, 1V03 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

セッション2（学生講演）

座長:押切 剛伸(山形県立産業技術短期大学校)

2021年3月22日(月) 13:45 ～ 14:15 一般学術 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：大会学術企画委員会

[1V03(学生講演)] 非水電解液中の酸化リチウムコバルト(III)の表面電位の電解液濃度依存性

○鈴木 良将[1]、牧 秀志[1]、松井 雅樹[1]、水畑 穣[1,2]、岡江 功弥[3]、守澤 和彦[3]、永峰 政幸[3] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学、3. 株式会社村田製作所）

13:45 ～ 14:00

[1V04(学生講演)] 電極表面の不均一さを考慮した電極反応の速度論的解析

○中西 聖嗣[1]、北隅 優希[1]、加納 健司[2]、白井 理[1] （1. 京都大学大学院農学研究科、2. 京都大学産官学連携本部）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1V03

非水電解液中の酸化リチウムコバルト(III)の表面電位の電解液濃度依存性

○鈴木 良将[1]，牧 秀志[1]，松井 雅樹[1]，水畑 穣[1,2]，岡江 功弥[3]，守澤 和彦[3]，永峰 政幸[3]
(1. 神戸大学，2. ヤゲウォ大学，3. 株式会社村田製作所)

Dependence of the Surface Potential of Lithium Cobalt (III) Oxide on Electrolyte Concentration of Nonaqueous Electrolyte

Yoshimasa Suzuki,[1] Hideshi Maki,[1] Masaki Matsui,[1] Minoru Mizuhata,[1,2] Izaya Okae,[3] Kazuhiko Morizawa,[3] Masayuki Nagamine[3] (1. Kobe Univ., 2. Jagiellonian Univ., 3. Murata Manufacturing Co., Ltd.)

１．目的

一般に固液共存状態の固体近傍におけるイオン伝導性は固体表面物性に影響を受ける．我々は，KCl 水溶液と種々の金属酸化物を表面被膜させた Al_2O_3 粒子との混合系において，イオン伝導の活性化エネルギーが各金属酸化物の pzc 付近の pH の溶液中において最小値となることを報告した[1]．同様に，非水溶液と固体の共存系における固体近傍のイオン伝導性を考える上で，非水系でζ電位を測定することは重要であると考えられるが，非水系でのζ電位測定の報告例は限られている．その一例として，顔料の分散性の評価のため，低誘電率溶媒中での顔料のζ電位測定などが報告されているが[2]，低誘電率溶媒を用いるため，電解質濃度を低くせざるを得ない．それに対し，例えば電池材料の電解液では誘電率が高い溶媒を用いるため，高濃度溶液中でのζ電位測定を行うことが可能である．そこで本研究では流動電位法によって，$LiClO_4$ を溶解させた炭酸プロピレン (PC) 溶液中での $LiCoO_2$ のζ電位測定を行い，ζ電位の濃度依存性について検討を行った．

２．実験

ζ電位は 1V02 の方法により測定した．$LiCoO_2$ との混合系での Li-PC 間相互作用の変化について検討を行うため，$LiClO_4$ PC 溶液と $LiCoO_2$ 粉末との混合試料について FTIR 測定を行った．溶液試料は，KRS-5 窓板を用い透過法で測定し，固体と液体の混合試料は拡散反射法で測定した．FTIR 測定から得られた PC のカルボニル基の伸縮振動のピークを波数の高い方から，自由 PC 分子(I_1;1810 cm^{-1})，分子間相互作用を伴う PC 分子(I_2;1780 cm^{-1})，Li^+または $LiCoO_2$ 表面との相互作用を伴う PC 分子(I_3;1760 cm^{-1})の 3 種類のピークに波形分離した．

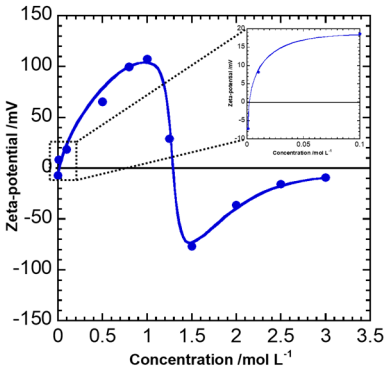


Fig. 1. Concentration dependence of zeta potential of $LiCoO_2$ in $LiClO_4$ PC solution.

３．結果および考察

流動電位法により測定されたζ電位の電解液濃度依存性を Fig. 1 に示す．希薄領域では $LiCoO_2$ の表面状態を反映して負に帯電するが，濃度の増加により 1 mol L^{-1} での 108 mV の極大から 1.5 mol L^{-1} での-76 mV の極小への著しい反転が認められた．それ以上の濃度では，絶対値 0 へと近づいていくことが明らかとなった．次に FTIR 測定から得られた $LiCoO_2$/1 mol L^{-1} と 3mol L^{-1} $LiClO_4$ PC 溶液との共存系における各液相体積分率でのカルボニル基の伸縮振動のスペクトル図を Fig. 2 に示した．1 mol L^{-1} $LiClO_4$ PC 溶液に $LiCoO_2$ を加えると I_3 の相対強度が減少していくことが確認された．I_3 は Li^+または $LiCoO_2$ 表面との相互作用を伴う PC 分子であり，$LiCoO_2$ 量の増加に伴い，$LiCoO_2$ 表面との相互作用を伴う PC 分子数が減少することは考えにくいので，Li^+の PC からの脱溶媒が進んだと考えられる．一方 3 mol L^{-1} $LiClO_4$ PC 溶液では，$LiCoO_2$ を混合しても I_3 の相対強度があまり減少しなかったことから，Li^+の PC からの脱溶媒が起こらなかったと考えられる．以上の結果から，ζ電位の特異的な濃度依存性は，次のように説明できる．1 mol L^{-1} 以下の濃度領域では Li^+が PC から脱溶媒し，$LiCoO_2$ 表面へ吸着し，1-1.5 mol L^{-1} の濃度領域では，ラマン分光法の結果よりイオン対の形成が確認され，Li^+の吸着が抑制されたため，$LiCoO_2$ の表面状態を反映し，1.5 mol L^{-1} 以上の濃度領域では，Li^+への PC 分子の強い溶媒和や二重層が薄くなったことによりζ電位の絶対値が小さくなったと考えられる．

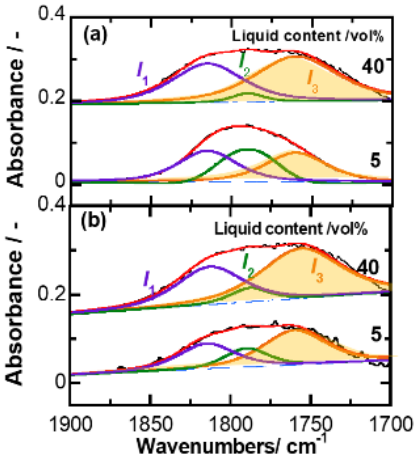


Fig. 2. FTIR spectrum of stretching vibration of carbonyl group of Propylene Carbonate at each liquid content (a) 1 mol L^{-1} $LiClO_4$ PC / $LiCoO_2$ (b) 3 mol L^{-1} $LiClO_4$ PC / $LiCoO_2$.

参考文献 (1) 南山達人ら，電気化学会第 86 回大会, 1J11 (2019).
(2) A. Kitahara et al., *J. Colloid Interface Sci*. **25**, 490 (1967).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1V04

電極表面の不均一さを考慮した電極反応の速度論的解析

○中西 聖嗣[1], 北隅 優希[1], 加納 健司[2], 白井 理[1]
(京都大学大学院農学研究科[1], 京都大学産官学連携本部[2])

1．目的

電極反応の場は電極と電解質溶液界面であることから，比表面積の大きい電極は電極反応を行う上で有利である．しかしながら，多孔質電極上の電極反応速度定数が，電極表面積の増大とともに，過剰に増大するような現象がしばしば観測される．そのため，多孔質電極を用いた電極反応特性の向上は，反応面積の増加以外の観点からも検討すべき課題であると考えられる．本研究では，多孔質電極表面が有する微細構造の不均一さに着目し，複数種の界面電子移動サイトを仮定したモデルを新たに構築し，実験的に記録した典型的な酸化還元種について電流–電圧曲線を解析した．

2．実験

半径 1. 5 mm の金電極の電極表面を，アルミナ粒子を用いて鏡面状に研磨した．超純水中で超音波洗浄を行い電極表面の微粒子を取り除き，金の平板電極を準備した．金の平板電極を 0. 5 M KCl (M = mol dm^{-3}) を含む 1. 0 M リン酸緩衝液中 (pH 7. 0) で陽極酸化を行い，電極表面に多孔質構造を形成した[1]．また，陽極酸化の時間を変えることで多孔質化の程度を制御し，充電電流に基づいて反応面積を評価した．作製した多孔質金電極を作用極として，10 μM の鉄 (III) EDTA 錯体 (Fe (III)-EDTA)を含む 1. 0 mM $LiClO_4$ 水溶液中にて，回転電極法を用いたリニアスイープボルタンメトリー (LSV) を行った．全ての測定は酸素還元の影響を除去するためにアルゴン雰囲気下で実施した．

3．結果および考察

平板電極に対してそれぞれ 1 倍，17 倍および 31 倍の充電電流を持つ多孔質電極を作製した．以後，多孔質電極における充電電流と平板電極の充電電流の比を，その電極の平板電極に対する反応面積比 (A / A_0) として解析を行った．

作製した電極を用いて，単純な酸化還元挙動が期待される Fe(III)-EDTA の還元を測定したボルタモグラムを図 1 に示す．–0. 1 V vs. Ag|AgCl よりも負電位における負の電流は，Fe(III) から Fe(II) への還元に由来する．還元電流の電位依存性は，A / A_0 が大きいほど急峻となり，陽極酸化によって電極の多孔質化が進むほど，電極反応速度が向上することが示唆された．バトラーボルマー式に基づき得られたボルタモグラムの解析を試みたが，ひとつの反応速度定数 (k) をパラメータとしても，ボルタモグラムの形状変化は説明できなかった．そこで，反応速度定数 k_1, k_2 を持つ 2 種類の反応部位がそれぞれ b_1 および $1 - b_1$ の割合で電極表面に存在しており，電極全体に流れる電流は，それぞれの部位で流れる電流の線形結合で表されると仮定し，解析を行った．このモデルでは，電極全体に流れる電流 i_{tot} は，各反応速度を持つ部位に流れる電極反応電流 i_1, i_2 および限界電流 i_{lim} を用いて以下のように表される (式 1).

$$i_{tot} = \frac{b_1}{(\frac{1}{i_1} + \frac{1}{b_1 i_{lim}})} + \frac{1 - b_1}{(\frac{1}{i_2} + \frac{1}{(1 - b_1) i_{lim}})} \quad (1)$$

式(1)を基に，実験で得られたLSVのフィッティングを行った．その結果得られた電流–電圧曲線を図 1 中に曲線として示した． フィッティングの結果から，平板電極では反応速度の遅い部位が支配的になり反応が生じており，多孔質化が進むほど，反応速度の速い部位の寄与が支配的となって，ボルタモグラムの形状が変化することが示唆された．当日は電極表面の不均一さを表現する種々のモデルとの比較も紹介する．

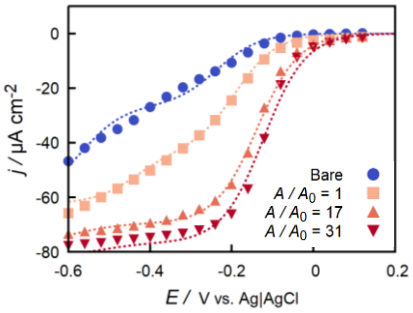


図 1　LSV とフィッティング結果

[1] M. Miyata et al. , *Electrochem. Commun.* , **2020**, 88, 444–446.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

セッション3（一般講演）

座長:三浦 誠(北海道職業能力開発大学校)

2021年3月22日(月) 14:15 〜 14:45 一般学術 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：大会学術企画委員会

[1V05(一般講演)] 密度汎関数法と古典溶液理論を用いた VS_4電極と有機溶媒分子の分解反応電位の解析

○萩原 聡[1]、春山 潤[2]、大谷 実[1]、梅村 勇輝[3]、竹内 友成[3]、栄部 比夏里[3] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所機能材料コンピュテーショナルデザイン研究センター、2. 東京大学物性研究所、3. 国立研究開発法人産業技術総合研究所電池技術研究部門）

14:15 〜 14:30

[1V06(一般講演)] ジメチルスルホン溶媒中での電位基準およびイオン拡散係数の検討

○澤 裕馬[1]、赤星 晴夫[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学）

14:30 〜 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1V05

密度汎関数法と古典溶液理論を用いた VS_4 電極と有機溶媒分子の分解反応電位の解析

○萩原　聡[1]，春山　潤[2]，大谷　実[1]，梅村勇輝[3]，竹内友成[3]，栄部比夏里[3]（産総研 CD-Fmat[1]，東大物性研[2]，産総研電池技術研究部門[3]）

Analysis on decomposition potentials for VS_4 electrode with organic solvent molecules by using density functional and classical solvation theories

Satoshi Hagiwara,[1] Jun Haruyama,[2] Minoru Otani[1], Yuki Umemura[3], Tomonari Takeuchi[3], and Hikari Sakaebe[3] (AIST CD-FMat[1], Tokyo Univ. ISSP[2], AIST Research Institute of Electrochemical Energy[3])

1．目的

リチウム硫黄電池（LSB）は，軽量かつ高容量の次世代二次電池として注目されている電池の一つである．しかし，有機溶媒系電解液への多硫化物イオンの流出が LSB の性能を劣化させる事が先行研究から知られている [1,2]．この問題に対して，遷移金属硫化物を LSB の電極材料に用いることで，硫黄の電解液への流出が抑制される事が期待される [3]．これまでに VS_4 を正極に，有機溶媒分子を用いた電解液と負極に金属 Li を用いた VS_4/Li 電池の研究・開発が行われてきた [4-6]．しかし VS_4/Li 電池では，正極の硫黄と有機電解液の何らかの副反応により容量維持率の低下が起こることがこれまでの実験結果から示唆されている．そこで本研究では，密度汎関数法（DFT）と古典溶液理論を用いた VS_4 電極と有機溶媒分子の分解反応電位解析から，電池サイクル特性の電解液依存性を理論的に調べた．

2．計算方法

本研究ではまず，VS_4 電極の充放電過程で生成する Li_2S と有機溶媒分子の分解生成物を、先行研究で提案されている有機溶媒分子の分解反応模型を参考に仮定した．次に図 1 に示すような熱力学サイクルを考え，分解生成物の溶解自由エネルギー（ΔG）を計算した [7]．ここで，図 1 には例として $Li_2S(s)+EC(sol) \rightarrow C_3H_4O_3SLi_2(sol)$ (s, sol, g はそれぞれ固体，溶媒和，気体の状態) の反応に対する熱力学サイクルを示した．図中の $\Delta G_1 \sim \Delta G_3$ の計算には主に DFT 法を、ΔG_2 の一部と ΔG_4 の計算には古典溶液理論 (1D-RISM) [8] を用いた．これら $\Delta G_1 \sim \Delta G_4$ から計算した ΔG と VS_4 電極と Li の電極反応の式を組み合わせ，各有機溶媒分子と VS_4 電極の分解反応電位を決定した．

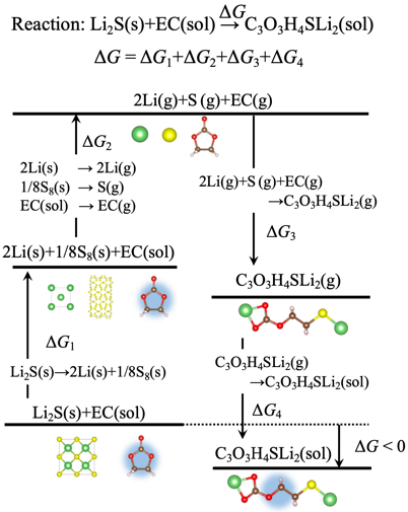


FIG. 1 熱力学サイクルの例

3．結果および考察

熱力学サイクルで用いる $Li_2S(s) \rightarrow Li(s)+1/8S_8(s)$ の反応電位，Li や S の昇華エネルギーなどの物理量を実験と比較し，計算結果が実験値をよく再現することを確認した．次に，熱力学サイクルから ΔG の計算を行った．その結果，負の ΔG を示す分解生成物が存在することがわかった．これは，$Li_2S(s)$と液体の有機溶媒分子の状態より $Li_2S(s)$と液体の有機溶媒分子が反応した分解生成物として電解液中に存在する方が，エネルギー的に得となることを意味している．そして VS_4 と Li の電極反応式を分解生成物が生成する形に書き直し，ΔG の計算結果を考慮した分解反応電位を計算した．発表では，計算に用いた反応式や分解生成物，計算した電解液の分解反応電位の結果，実験によって得られた充放電特性・容量維持率の電解液依存性と計算した反応電位の比較などを詳細に議論する．

(1) Y. V. Mikhaylik and J. R. Akridge, J. Electrochem. Soc., **151**, A1969 (2004). (2) M. Wild et al., Energy Environ. Sci., **8**, 3477 (2015). (3) X. Xu et al., Nano Today **9**, 604 (2014). (4) K. Koganei et al., Solid State Ionics **323**, 32 (2018). (5) K. Shimoda et al., RSC Adv., **9**, 23979 (2019). (6) R. Lian et al., ACS Appl. Mater. Interfaces **11**, 22307 (2019). (7) X. Zhang, J. K. Pugh and P. N. Ross, J. Electrochem. Soc., **148**, E183 (2001). (8) F. Hirata, B. M. Pettitt, and P. J. Rossky, J. Chem. Phys., **77**, 509 (1982).

謝辞 本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)」（JPNP16001）において得られた成果であり、関係各位の皆様に深く感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1V06

ジメチルスルホン溶媒中での電位基準およびイオン拡散係数の検討

○澤裕馬，赤星晴夫，白仁田沙代子，梅田実（長岡技術科学大学）

Study of reference electrode and ion diffusion coefficient in dimethyl sulfone solvent
Yuma Sawa, Haruo Akahoshi, Sayoko Shironita, and Minoru Umeda (Nagaoka University of Technology)

1．目的

Dimethyl sulfone($DMSO_2$)を溶媒として使用する際の特性として、金属塩化物を溶融するとイオン液体に近い性質を示すことが知られている[1]。演者らはこの特性に着目して $DMSO_2$ に典型金属イオンを溶解させ、それが関与する電極反応について研究している。しかし、$DMSO_2$ の有機溶媒としての特性は研究が進んでおらず、不明点が多い。そこで、本研究では $DMSO_2$ を有機溶媒として用いる場合の電気化学測定において、電位基準とイオン拡散係数を明らかにすることを目的とする。

2．実験

作用極に Pt ディスク電極(DE、φ1.6 mm)、対極に Pt コイル、参照極に自作した二重液絡部を持つ $Ag|AgNO_3$ 参照極(内部液：10 mmol/dm^3 $AgNO_3$/0.1 mol/dm^3 TBA-BF_4 Propylene carbonate(PC)溶液、緩衝液：0.1 mol/dm^3 TBA-BF_4 PC 溶液)を使用した。Cyclic voltammogram(CV)測定では PC、$DMSO_2$ 溶液を使用した。PC 溶液は室温、60、80、100、120℃、$DMSO_2$ 溶液は 120、140、150℃に温度を設定した。DE を使った CV 測定では、電位掃引速度を 10～200 mV/s の間で変化させた。拡散係数は、DE で測定した CV のアノードピーク電流値に参考文献(2)の式を適用して算出した[2]。

3．結果および考察

Ferrocene を含んだ 393 K の $DMSO_2$ 溶液で DE を使って測定した CV を Fig. 1 に示す。二重液絡部を持つ $Ag|AgNO_3$ 参照極液絡部の液間電位差は、$AgNO_3$ を溶解させた $DMSO_2$ 溶液中に浸漬した Ag 線との電位差を測定して補正した。Fig. 1 より、IUPAC が勧告する非水溶媒系の指標物質である Ferrocene が $DMSO_2$ 中で可逆な酸化還元反応をすることがわかった。したがって、$DMSO_2$ 溶液中において Ferrocene は電位基準になり得る。393 K におけるその電位は-0.245 V vs. $Ag|Ag^+$である。また、別の指標物質として p-Benzoquinone を Ferrocene 同様に $DMSO_2$ 中で電位基準となり得るかを検討している。

次に PC、$DMSO_2$ 溶液中の CV から算出した Ferrocene 拡散係数の温度依存性を Fig. 2 に示す。PC、$DMSO_2$ 溶液において、液温上昇に伴った拡散係数の増加傾向が見られた。393 K において $DMSO_2$ 溶液中の拡散係数は、PC 溶液中の拡散係数よりも小さかった。

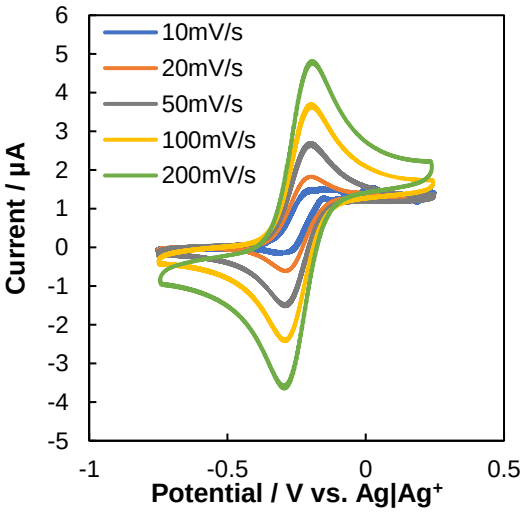


Fig. 1 Cyclic voltammograms of Ferrocene at DE in $DMSO_2$ measured at 120℃

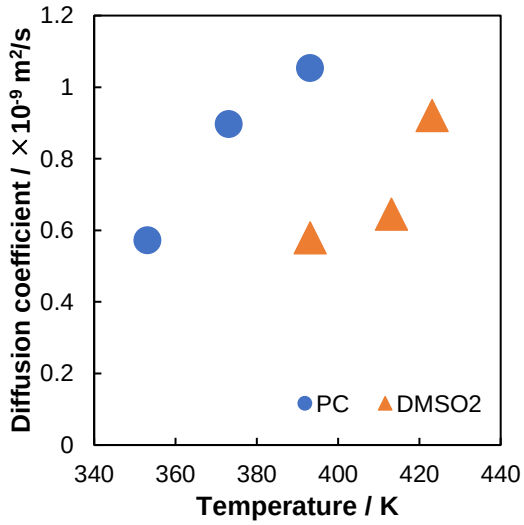


Fig. 2 Correlation diagram of Ferrocene diffusion coefficient and solution temperature in PC and $DMSO_2$ solvents.

(1) 岡本篤志，森田昌行，吉本信子，表面技術 **65**, 47-50 (2014).
(2) 青木幸一, *Electrochemistry*, **80**, 109-113 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

セッション4（一般講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)

2021年3月22日(月) 15:15 ～ 16:00 一般学術 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：大会学術企画委員会

[1V07(一般講演)] 多重 MHD電極による銅の酸化還元反応における二価イオン空孔反応熱の検討

○三浦 誠[1]、押切 剛伸[2]、杉山 敦史[3,4,5]、高木 智士[6]、森本 良一[7]、茂木 巖[8]、三浦 美紀[9]、山内 悠輔[10,5]、青柿 良一[11,5] （1. 北海道職業能力開発大学校、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 吉野電化工業、4. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、5. 物質・材料研究機構、6. 福島大学大学院共生システム理工学研究科、7. 埼玉県産業技術総合センター、8. 東北大学金属材料研究所、9. ポリテクセンター君津、10. クィーンズランド大学、11. 職業能力開発総合大学校）

15:15 ～ 15:30

[1V08(一般講演)] 多重 MHD電極によるフェリシアン・フェロシアン酸化還元反応中の一価イオン空孔の反応熱測定

○杉山 敦史[1,2,3]、三浦 誠[4]、押切 剛伸[5]、森本 良一[6]、三浦 美紀[7]、逢坂 哲彌[2]、茂木 巖[8]、山内 悠輔[3,9]、青柿 良一[3,10] （1. 吉野電化工業株式会社、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、3. 物質･材料研究機構、4. 北海道職業能力開発大学校、5. 山形県立産業技術短期大学校 、6. 埼玉県産業技術総合センター 、7. ポリテクセンター君津 、8. 東北大学金属材料研究所 、9. クィーンズランド大学、10. 職業能力開発総合大学校 ）

15:30 ～ 15:45

[1V09(一般講演)] イオン空孔由来のマイクロバブルを用いた垂直 MHD流れの解析

高木 智士[1]、浅田 隆志[1]、○押切 剛伸[2]、三浦 誠[3]、茂木 巖[4]、青柿 良一[5,6] （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. 東北大学金属材料研究所、5. 物質･材料研究機構、6. 職業能力開発総合大学校）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1V07

多重 MHD 電極による銅の酸化還元反応における二価イオン空孔反応熱の検討

○三浦 誠[1]，押切剛伸[2]，杉山敦史[3,4,9]，高木智士[5]，森本良一[6]，茂木 巖[7]，三浦美紀[8]，山内悠輔[9,10]，青柿良一[9,11]（北海道能開大[1]，山形産技短大[2]，吉野電化工業[3]，早大ナノ・ライフ創新研究機構[4]，福島大学大学院共生システム理工学研究科[5]，埼玉県産業技術総合センター[6]，東北大金研[7]，ポリテクセンター君津[8]，物質・材料研究機構[9]，Univ. of Queensland[10]，職業大[11]）

Examination of the reaction heat of ionic vacancies with ±2 unit charges in copper redox reaction by multiple MHD electrode

M. Miura[1], Y. Oshikiri[2], A. Sugiyama[3,4,9], S. Takagi[5], R. Morimoto[6], I. Mogi[7], M. Miura[8], Y. Yamauchi[9,10], R. Aogaki[9,11] (Hokkaido Polytechnic College[1], Yamagata College of Industry and Technology[2], Yoshino Denka Kogyo, Inc.[3], Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation[4], Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Sciense and Technology[5], Saitama Industrial Technology Center[6], Tohoku Univ[7], Polytechnic Center Kimitsu[8], National Institute for Materials Science[9], Univ. of Queensland[10], Polytechnic Univ.[11])

１．目的　すでに銅の酸化還元反応で生成する一対の正負二価イオン空孔を高磁場中で衝突させて内蔵する溶媒和エネルギーを反応熱として測定することに成功しているが，今回は測定方法の検定を目的として，新開発の二重 MHD 電極を用いてイオン空孔生成量を二倍にした時の反応熱応答を測定した．

２．理論　実験には通常の電極の間にもう一枚電極を挿入した二重 MHD 電極 (c-type double MHDE)を用いた．新たに挿入する電極の両面が新たにカソードとアノードを構成するので，電極面積は二倍になる．銅の酸化還元反応により生成する正負二価の分極電荷をもつ空孔 V_{2-} と V_{2+}は図 1 に示す構造を持ち，次に示す反応式により生成する[1,2].

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu + V_{2-} \quad \text{(カソード反応)} \quad (1)$$

$$Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+} + V_{2+} \quad \text{(アノード反応)} \quad (2)$$

二種類の空孔はローレンツ力による MHD 流れにより運ばれ，容器の壁で衝突する(図 2)．その結果，正負空孔は次式に従って対消滅して反応熱を生成する．

$$V_{2-} + V_{2+} \rightarrow Null + m\gamma_{col}Q_{ann} \quad (3)$$

ここで γ_{col} は衝突効率，Q_{ann} はモル発熱量であり，m は生成倍数で 2 となるので，見かけの溶媒和エネルギーは倍の 2×410 = 820 kJmol^{-1} となる．発熱は電極側面につけられた温度センサーにより測定される．電流掃引条件の下で，容器から外界に逃げる熱の補正を行って外界と溶液の温度差 ΔT^*を求める．熱測定に必要な等温条件を評価したうえで測定可能な新しい Joule 熱容量法を用いた．

３．実験　電極は縦 10 mm、横 20 mm、厚さ 1 mm の銅板三枚を用い，15 T で電流掃引速度 0.2 mA s^{-1} で銅の酸化還元反応を行った．溶液は 500 molm^{-3} H_2SO_4 を支持塩とする 300 molm^{-3} $CuSO_4$ 溶液を用いた．磁場印加には東北大金研強磁場超伝導材料研究センターの 15T マグネット(15T-CSM)を用いた．

４．結果と考察　図 3 では 15 T 磁場の下で掃引電流 I の二乗を測定温度差 ΔT^* で割って求まる変数 x に対して Joule 熱を測定温度差 ΔT^*で割って求まる Joule 熱容量 R_J をプロットした(Joule 熱容量軌跡)．図中の負勾配を持つ直線部分から反応熱が求まる．図 4 に測定結果を示す．曲線あてはめ法による単一電極の平均値に対して，確かに 2 倍の平均値が得られる．これは従来の曲線あてはめ法による測定結果の正当性も示している．さらに衝突効率 γ_{col} が 1 に近いことを示すために，電極通路前にネットを張り空孔混合率を増加させた場合の結果も示す．測定値に著しい増加が見られないことから確かに衝突効率は 1 に近い値であることが確認された．

謝辞 : 本研究の一部は、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用研究課題（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).
(2) M. Miura et al, *Sci. Rep.*, **7**, 45511 (2017).

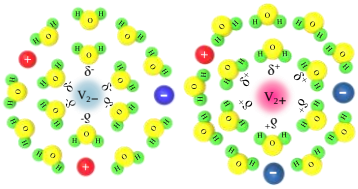


Fig. 1. Ionic vacancy. (a), negative; (b), positive.

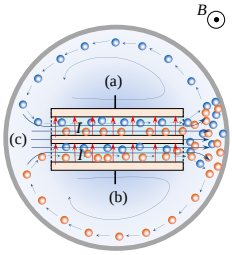


Fig. 2. c-type double MHDE.

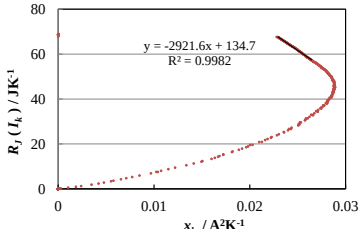


Fig. 3. Joule's heat capacity locus at 15 T.

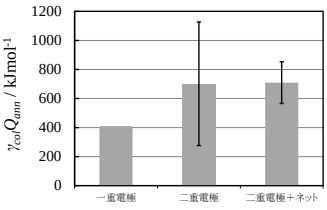


Fig. 4. Comparison of heat amounts.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1V08

多重 MHD 電極によるフェリシアン・フェロシアン酸化還元反応中の一価イオン空孔の反応熱の測定

○杉山敦史[1, 2, 3]，三浦 誠[4]，押切剛伸[5]，森本良一[6]，三浦美紀[7]，
逢坂哲彌[2]，茂木 巖[8]，山内悠輔[3,9]，青柿良一[3, 10]
（吉野電化工業[1]，早大ナノ・ライフ創新研究機構[2]，物材・材料研究機構[3]，北海道能開大[4]，山形産技短大[5]，
埼玉県産業技術総合センター[6]，ポリテクセンター君津[7]，東北大金研[8]，Univ. of Queensland[9]，職業大[10]）

Measurement of the reaction heat of ionic vacancies with ±1 unit charges in ferricyanide/ferrocyanide redox reaction by multiple MHD electrode

Atsushi Sugiyama,[1, 2, 3] Makoto Miura,[4] Yoshinobu Oshikiri,[5] Ryoichi Morimoto,[6] Miki Miura,[7]
Tetsuya Osaka,[2] Iwao Mogi,[8] Yusuke Yamauchi,[3], and Ryoichi Aogaki[3, 9]
(Yoshino Denka Kogyo, Inc.,[1] Waseda Univ. Research Organization for Nano & Life Innovation,[2] National Institute for Materials Science,[3] Hokkaido Polytechnic College,[4] Yamagata College of Industry and Technology,[5] Saitama Industrial Technology Center,[6] Polytechnic Center Kimitsu,[7] IMR, Tohoku Univ.,[8] Univ. of Queensland,[9] Polytechnic Univ.[10])

１．目的　電極反応の一つであるフェリシアン・フェロシアン酸化還元反応で生じる一価イオン空孔の反応熱は二価空孔時に比べて数分の一になるため、より正確な温度測定が必要となる。本報告では新しく開発した多重 MHD 電極を用いてイオン空孔生成量の制御を行い、「ジュール熱容量法」を用いて測定熱の検量線を作ることに成功したので報告する。

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。

$$[Fe(CN)]_6^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)]_6^{4-} + V_- \quad (\text{カソードでの反応}) \qquad (1)$$

$$[Fe(CN)]_6^{4-} - e^- \rightarrow [Fe(CN)]_6^{3-} + V_+ \quad (\text{アノードでの反応}) \qquad (2)$$

正負のイオン空孔が衝突により対消滅すると次式により空孔に蓄積された溶媒和エネルギーを熱として放出する。

$$V_- + V_- \rightarrow \text{Null} + n\gamma_{col}Q_{ann} \qquad (3)$$

ここでγ_{col}は衝突効率、Q_{ann}はモル反応熱を示す。Q_{ann}は空孔サイズによって変わり、一価の空孔核半径は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}）、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] の反応熱を発生する。(3)式のnは反応倍数を示し、一重 MHD 電極、一重 MHD 電極間に電極 1 枚あるいは 2 枚を挿入した二重・三重の MHD 電極それぞれは 1、2、3 の値を持ち、反応熱$\gamma_{col}Q_{ann}$は多重電極のセル数に比例した値を示すことになる。

３．実験方法　一重 MHD 電極（白金電極、電極サイズ 1×2cm^2）と一重 MHD 電極間に同寸法の白金電極板をそれぞれ 1 枚と 2 枚挿入した二重、三重の多重 MHD 電極(c-type multiple MHDEs)を用いた。溶液には 100 mol·m^{-3} KCl を支持塩とする等モルのフェリ・フェロ溶液を用いた。磁場印加装置としては東北大金研の 15 テスラ超伝導磁石を使用し、15 T 磁場下で電流Iを時間掃引して水素、酸素発生反応が生じない電位範囲での溶液と外界との温度差ΔT_1^*を計測した。

４．結果　図 1 に二重 MHD 電極の場合のジュール熱容量$R_J(I)$ vs. xプロットを示す。反応熱$\gamma_{col}Q_{ann}$はプロット中の負勾配を持つ直線領域から求めた。図 2 に測定結果の検量線を示す。反応倍数nに比例した 1 倍、2 倍、3 倍の反応熱が得られた。

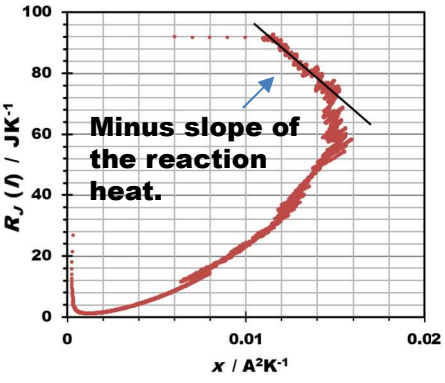


Fig. 1. Plot of $R_J(I)$ vs. x obtained with the double MHDE.

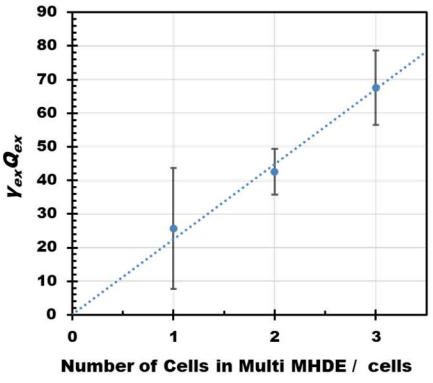


Fig. 2. Calibration curve of the reaction heat vs. the number cells.

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) A. Sugiyama et al, *Sci. Rep.*, **6**, 19795 (2016). https://doi.org/10.1038/srep19795
(2) A. Sugiyama et al, *Sci. Rep.*, **10**, 20072 (2020). https://doi: 10.1038/s41598-020-76611-3.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1V09

イオン空孔由来のマイクロバブルを用いた垂直 MHD 流れの解析

高木智士 [1]，浅田隆志 [1]，○押切剛伸 [2]，三浦誠 [3] 茂木巌 [4]，青柿良一 [5, 6,]
（福島大学大学院 [1]，山形産技短大 [2]，北海道能開大 [3] 東北大金研 [4]，物質・材料研究機構 [5]，職業大 [6]）

Analysis of a vertical magnetohydrodynamic (MHD) flow by the microbubbles from ionic vacancies
S. Takagi [1], T. Asada [1], Y. Oshikiri [2], I. Mogi [3], R. Aogaki [4,5] (Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Sciense and Technology[1], Yamagata College of Industry and Technology [2], Tohoku Univ.[3], National Institute for Materials Science [4], Polytechnic Univ. [5])

１．目的　垂直磁場中で電極反応を行うと、フリンジ付きの電極上に垂直 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が発生する。この現象は電極反応の副生成物として生成するイオン空孔の証明実験として用いられる．ここではこのマイクロバブルをトレーサーとして用いることで垂直 MHD 流れの解析を行ったので報告する．

２．理論　イオン空孔は 0.1 nm 程度の分極した真空部分の周りを反対電荷のイオンの雲が取り囲んだ構造をとり、電極反応の電子移動における運動量と電荷の保存則から生み出される．垂直磁場中に置かれた円盤電極（VMHDE）上では溶液側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 [1]. 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を生み出す．マイクロバブルは水素や酸素バブルと異なり電極面に固着しないので垂直 MHD 流れを可視化することができる（図 1 [2]）．ここでは垂直 MHD 流れの回転速度を測定することで微視的渦流の解析を行う．

３．方法　磁場印加には東北大金研の 10 T 超伝導マグネットを使用した．2 mm 幅のフリンジ付き直径 2 mm の銅電極製の VMHDE を用い，垂直磁場下で 30 molm^{-3} と 40 molm^{-3} 硫酸銅 + 500 molm^{-3} 硫酸溶液中において定電位で銅電析を行った．光学顕微鏡像の画像解析からマイクロバブルの回転角速度 Ω を決定した．

４．結果と議論　理論解析にしたがって、図 2 に角速度（Ω）vs. 電流と磁束密度の積（IB）のプロット，図 3 に角速度(Ω) vs. 磁束密度と濃度の積の二乗$(BC_m)^2$ のプロットを示す．これらのプロットから混合係数εとセル定数γ^*の積 $\varepsilon\gamma^* = 2.20\times10^{-3}$ が求まる．これを拡散電流による既定値 $\varepsilon\gamma^* = 2.02\times10^{-3}$ と比べると、独立に測定した二つの値が良い一致を示すことから、測定の正確さが保証された．求まったセル定数γ^*の値から電極上に分布する電流線のうち全体の 4.71％が垂直 MHD 流れの回転運動を作り出し、混合係数ε の値からは微視的渦流の歳差運動による攪拌混合により、電極上で生じる全物質移動のうちの 4.67％だけが電解電流に変換されることが示された．

謝辞　東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用一般研究課題（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) I. Mogi, et al., *Sci. Rep.*, **3,** 2574, (2013).
(2) Y. Oshikiri, et al., *Electrochemistry*, **83**, 549 (2015).

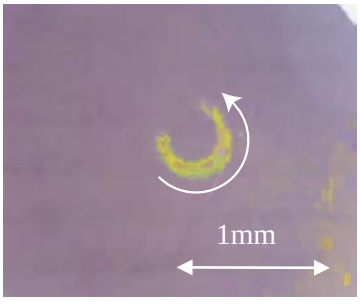


Fig. 1. Rotation of microbubble clusters generated in copper anodic dissolution [2].

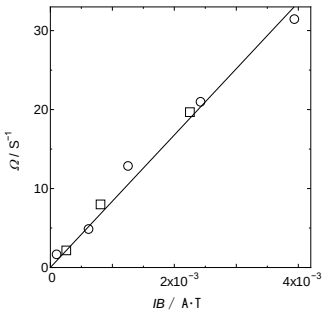


Fig. 2. Ω vs. IB plot of the microbubble clusters observed on copper VMHDE in copper deposition.

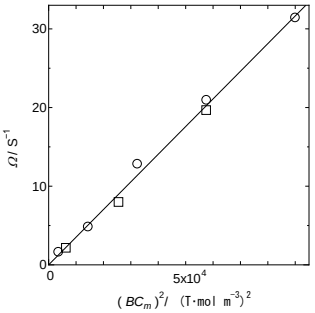


Fig. 3. Ω vs. $(BC_m)^2$ plot of the microbubble clusters observed on copper VMHDE in copper deposition.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【電気化学基礎：1溶液化学、2反応・基礎一般、3測定法、4溶融塩】

セッション5（一般講演）

座長:松本 歩(兵庫県立大学)

2021年3月24日(水) 13:15 〜 13:45 一般学術 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：大会学術企画委員会

[3V01(一般講演)] 多価金属カチオンを含む有機系電解液中におけるリチウム金属負極の電気化学特性(2)

○YU DANNI[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京大院工、2. 京大地環堂、3. 京大産官学）

13:15 〜 13:30

[3V02(一般講演)] ゾルーゲル法により作製した $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$薄膜電極の界面反応解析

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

13:30 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

3V01

多価金属カチオンを含む有機系電解液中におけるリチウム金属負極の電気化学特性(2)

○Danni Yu[1]，近藤靖幸[2]，横山悠子[3]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1,2]，安部武志[1,2]
(京大院工[1]，京大地球環境学堂[2]，京大産官学[3])

Electrochemical Properties of Lithium Metal Negative Electrode in Organic Electrolyte Solutions Containing Divalent Cations (2)

Danni Yu[1], Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[3], Yuto Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1,2], and Takeshi Abe[1,2]
[1]Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510, Japan
[2]Hall of Global Environmental Research, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510, Japan
[3]Office of Society Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510, Japan

１．目的

リチウム金属負極は，リチウム二次電池の高エネルギー密度化を可能にする負極材料として期待されている．しかし，金属リチウムを負極とする電池系の実用化に際して金属リチウムの不均一な析出やデンドライト析出は電池のサイクル特性や安全性の向上のために解決しなければならない課題である．そのため，充放電反応過程でのリチウム金属の析出溶解挙動の支配因子を解明する必要がある．また電解液組成を様々に変えて析出溶解挙動を検討した報告は数多くなされているが，リチウムイオンよりルイス酸性の強い多価カチオンを含んだ電解液に関する報告例は少なく[1]，その添加効果についてはまだ完全には分かっていない．本研究では，多価カチオンを種々の濃度で添加した有機電解液を用いることでリチウムイオンの溶媒和構造や電解液物性を制御し[2]，リチウム金属の析出溶解反応における電気化学挙動やリチウムデンドライトの生成に及ぼす影響について検討した．

２．実験

作用極に銅箔，対極と参照極にリチウム金属箔，電解液として炭酸プロピレン（PC）中に lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA)を 1.0 mol dm^{-3} になるように溶解させ，さらに magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($Mg(TFSA)_2$) あるいは calcium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($Ca(TFSA)_2$)を 0.05, 0.2, 0.5 mol dm^{-3} となるように混合した溶液を用い，三極式セルおよび二極式コインセルを構築した．電位走査速度を 1.0 mV s^{-1}，電位範囲を–1.0~3.0 V としてサイクリックボルタンメトリーを行った．また，リチウム金属を析出させた後に交流インピーダンス測定を行い，その後リチウム金属を溶解させるという操作を繰り返すことで，充放電サイクルに伴う電極の抵抗変化を測定した．定電流充放電測定は電流密度を 0.25 mA cm^{-2}，析出電気量を 0.3 C cm^{-2}，溶解時のカットオフ電圧を 1 V とした条件で実施した．析出させた金属リチウムの表面形態は，走査電子顕微鏡(SEM)により観察した．

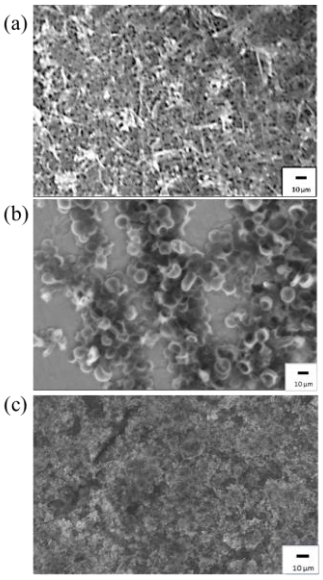


Fig.1. SEM images of the Cu foil electrodes after the 30th electrochemical deposition in 1 M LiTFSA/PC (a) without additive; with (b) 0.05 M $Mg(TFSA)_2$; (c) 0.05 M $Ca(TFSA)_2$ addition.

３．結果および考察

初めに，Mg 塩を添加していない電解液系と比較して，Mg 塩を添加した系では定電流充放電測定過程中におけるサイクル寿命が長くなり、平均クーロン効率も向上することがわかった．さらに電極表面の状態を確認するため，30 サイクル目においてリチウム金属を析出させた後の銅箔電極の表面を観察した SEM 図を Fig. 1 に示す．まず，添加していない電解液系はデンドライト状のリチウム析出が見られた．一方，Mg 塩を添加した系では均一に球状のリチウム金属が析出していた．また，Ca 塩を添加した系では樹枝状のリチウム金属の生成は見られなかったものの，Mg 塩添加時と比べてややラフネスの多いリチウム金属が析出していた．次に，リチウム金属析出後の銅箔電極のナイキストプロットの結果から，Mg 塩を添加した電解液系ではリチウム金属表面に安定性が高い被膜が生成するものの，界面電荷移動抵抗は大きくなることが示唆された．当日は Ca 塩添加系の結果も含めて詳細に議論する予定である．

[1] Y-K. Sun, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 10(20), 2000567, (2020);　[2] T. Abe, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 163(8), A1693, (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3V02

ゾルーゲル法により作製した $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 薄膜電極の界面反応解析

○王　文聡[1]，近藤 靖幸[2]，横山 悠子[3]，宮原 雄人[1]，宮崎 晃平[1,2]，安部 武志[1,2]（京大・院工[1]，京大・地球環境学堂[2]，京大・産官学[3]）

Reaction mechanism analysis at the interface between electrolyte solutions and $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ thin film electrode prepared by sol-gel method

Wencong Wang[1], Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[3], Yuto Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1,2] and Takeshi Abe[1,2]
(Graduate School of Engineering, Kyoto University[1], Hall of Global Environmental Research, Kyoto University[2], Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University[3])

1．目的

リチウムイオン二次電池が他のエネルギー貯蔵デバイスと比較して，高いエネルギー密度や長いサイクル寿命などの特徴を有しており，パソコンなどの小型電子機器用のみならず，大型電力システムへも導入され始めている．それに伴い，正極材料の高容量化などが求められており，高い Ni 量を有する $LiNi_xCo_yMn_zO_2$（$x \geq 0.5$, $x+y+z=1$）が $LiNiO_2$ と類似な層状構造を有し，有望な正極材料として注目されている．しかし，Ni 含有量を増加させた場合，電極の表面近傍からカチオンミキシングの増大が観察されており，岩塩相への構造転移も確認された [1]．これらの現象は正極／電解液間の界面反応や、化学的に不安定な表面が生じることなどによる影響を受けていると考えられるが，詳細は完全には明らかになっていない．本研究ではバインダーや導電助剤を含まないモデル電極として，ゾル-ゲル法により作製した $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$（NCM622）薄膜電極を用いて，電極／電解液界面近傍での構造変化に注目し，界面反応機構の解析を試みた．さらに，NCM 電極の劣化抑制効果が報告されている Li_2MnO_3 との複合化 [2]に関して，薄膜電極への Li_2MnO_3 前駆体溶液のスピンコートにより電極劣化の抑制挙動についても検討した．

2．実験

電気化学測定には三電極式セルを用いた．ゾル-ゲル法により Pt 基板の上に作製した NCM622 薄膜電極あるいは同方法で Li_2MnO_3 の前駆体溶液を NCM622 薄膜上に塗布した複合薄膜電極を作用電極とし，リチウム金属を対極および参照極とした．1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/炭酸エチレン（EC）+炭酸ジエチル（DEC）（1:1 vol.）中で，電位範囲を 2.8 - 4.3 V（vs. Li/Li^+）として定電流充放電測定およびサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行った．薄膜の結晶構造を X 線回析（XRD）測定により分析し，誘導結合プラズマ発光分析（ICP-OES）により薄膜内の各元素比を調べた．さらに，X 線光電子分光法およびラマン分光測定により，充放電前後の薄膜の構造および組成変化を観察した．

3．結果および考察

ICP-OES 測定（Table 1）の結果により，作製した NCM622 薄膜内には粉末材料とほぼ同様の化学量論比で各元素が存在することを確認したが，XRD 測定の結果から，Pt 基板に起因する $R\bar{3}m$ 層状構造の歪みが存在していることを確認した．また，複合薄膜は XRD から大きな結晶構造変化が確認されなかったが，Fig. 1 に示した電極表面のラマンスペクトルより，表面構造の変化が観察された．Li_2MnO_3 前駆体の塗布量は非常に限定的であったが，600 cm^{-1} 付近の NCM の金属−酸素の振動モードのシフトが見られた．さらに，492, 502, 563, 636 cm^{-1} 付近に単純な Li_2MnO_3 とも異なる構造に由来する新しいピークが観察された．NCM622 および複合薄膜電極の CV 曲線を Fig. 2 に示す．NCM622 電極では，1 サイクル目においてリチウムイオンの挿入脱離に由来する可逆的な酸化還元ピークが見られたものの，2 サイクル目以後は酸化還元ピークが大きく減衰した．それに対し，Li_2MnO_3 を被覆した電極ではレドックスピーク間の分極が大きく低減され，界面修飾が有効であることが示唆された．当日は，薄膜電極の表面構造解析およびリチウム・マンガンリッチな化合物と複合化することによる影響について分光学的手法等を用いて解析した結果を報告する予定である．

Table 1. Elemental ratios of NCM622 thin film from ICP analysis

	Li	Ni	Co	Mn	(mol %)
ICP results	0.97	0.60	0.19	0.21	

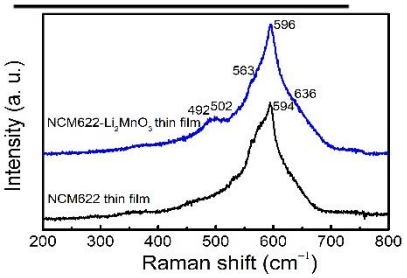


Fig. 1. Raman spectra of NCM622 thin film and double coated NCM622 thin film.

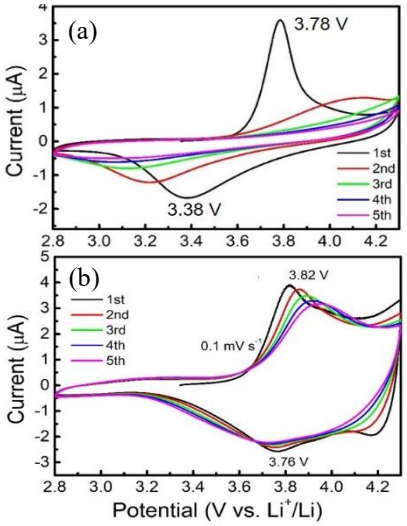


Fig. 2. Cyclic voltammograms of thin film electrodes under 0.1 mV s^{-1}. (a) NCM622; (b) double coated NCM622.

1) H. Sari, X. Li, *Adv. Energy Mater.*, 9, 1901597, (2019).
2) T-R. Penki, et. al., *ChemElectroChem*, 5, 1137-1146, (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

セッション6（学生講演）

座長:黒田 義之(横浜国立大学)

2021年3月24日(水) 13:45 ～ 14:45 一般学術 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：大会学術企画委員会

[3V03(学生講演)] 希薄溶液相への高分子電解質の添加による逆電気透析発電の出力改善

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

13:45 ～ 14:00

[3V04(学生講演)] *Lithium-ion battery health status estimation based on online feature extraction with Gaussian process regression*

○汪 継偉[1]、鄧 忠偉[2]、于 涛[1]、吉田 暁弘[1]、徐 立軍[3]、車 云弘[2]、官 国清[1]、阿布 里提[1]
（1. 弘前大学大学院、2. 重慶大学、3. 新疆工学院）

14:00 ～ 14:15

[3V05(学生講演)] Pt/Cを有する膜電極接合体における CO_2から CO生成する反応の速度論的解析

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

14:15 ～ 14:30

[3V06(学生講演)] シリコン上への置換析出反応を利用した都市鉱山からの金回収ー電極電位測定によるプロセスモニタリングー

○岩井 優奈[1]、髙島 憂美[1]、松本 歩[1]、八重 真治[1] （1. 兵庫県立大学）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

3V03

希薄溶液相への高分子電解質の添加による逆電気透析発電の出力改善

○山田悠介，北隅優希，白井　理（京都大学）

Improvement in the Power of a Reverse Electrodialysis System
by the Addition of Polyelectrolytes to the Dilute Solutions

Yusuke Yamada, Yuki Kitazumi, and Osamu Shirai (Kyoto Univ.)

１．目的

近年，再生可能エネルギー源として海水と河川水の塩分濃度差が注目されており，塩分濃度差を電気エネルギーに変換する方法として逆電気透析 (RED) や浸透圧発電 (PRO) などの研究が進められている．RED は，カチオン交換膜およびアニオン交換膜を利用することで，高濃度電解質溶液から低濃度電解質溶液へのイオンの移動を電流として取り出す技術である．RED によって大きな出力を得るには，各相中および界面を横切る迅速なイオン移動の実現が求められる．しかし，低濃度電解質溶液の高い電気抵抗はイオンの移動を妨げ，出力を低下させる要因となる．改善案の一つとして低濃度電解質溶液への支持電解質の添加が考えられるが，RED の性質上，添加する電解質は膜を透過せず溶液中に保持される必要がある．そこで，透析膜の利用やゲル化などにより溶液中に保持可能である高分子電解質に着目した．低濃度電解質溶液に高分子電解質である poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) を添加し，電気伝導性を向上させることで RED の出力改善を試みた．

２．実験

出力の評価に用いた RED セルの構成を式 (1) に示す．

$$\mathrm{Ag|AgCl|W1|CEM|W2|AEM|W3|AgCl|Ag} \quad (1)$$

ここで，W1，W3 は高濃度電解質水溶液，W2 は低濃度電解質水溶液を表す．また，CEM および AEM はそれぞれカチオン交換膜およびアニオン交換膜を表す．W1，W3 としては 1.0 M NaCl 水溶液 (M = mol dm^{-3}) を用いた．一方，W2 には 10–200 mM の NaCl 水溶液，または 10 mM NaCl 水溶液に様々な濃度の PSS を溶解した混合水溶液を使用した．RED セルの両電極間に起電力の 1/2 倍の電圧を印加し，300 s 後の出力を代表値として得た．これらの出力を比較し，低濃度電解質溶液中の NaCl 濃度および PSS 濃度が RED セルの出力に与える影響について検討した．

３．結果および考察

図 1 は W2 の Na^+濃度に対する RED セルの出力の関係を示す．W2 が NaCl のみを含む場合，その濃度が 100 mM 以下の領域においては Na^+濃度の増加に伴い RED セルの出力が向上した．しかし，NaCl 濃度が 100 mM を超えると RED セルの出力は減少に転じた．W2 における NaCl 濃度の増加は W2 の電気伝導性を向上させるが，同時にセル全体の起電力を低下させる．NaCl 濃度が低く W2 の溶液抵抗が著しく大きい領域においては，NaCl 濃度の増加に伴う W2 の電気伝導性の向上によって出力が増加したと考えられる．しかし，NaCl 濃度が増加するにつれ出力に対する起電力の低下の影響が相対的に増すため，100 mM 以上の濃度ではセルの出力が減少したと考えられる．

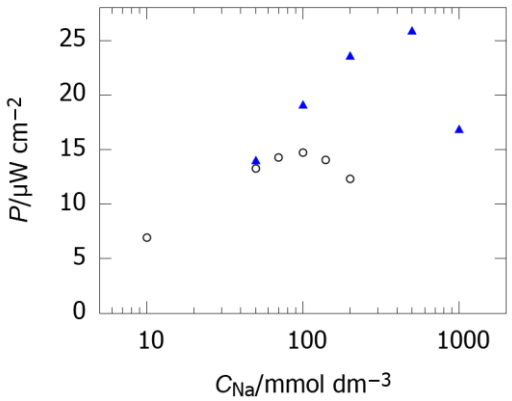


図 1．W2 中の Na^+濃度 (C_{Na}) の違いによる出力密度 P の変化．（○）NaCl のみ．（▲）NaCl と PSS の混合水溶液．

一方，PSS を含む水溶液を使用したセルでは，Na^+の濃度が 500 mM に至るまでセルの出力は増加した．また，測定された出力の最大値は，NaCl のみを含む水溶液を使用した場合と比較して 2 倍近くまで向上した．これは，W2 に NaCl ではなく PSS を添加することで，W2 中の Cl^-濃度を低いまま保ち起電力の低下を軽減しつつ，電気伝導性を向上できたためであると考えられる．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

講演番号　3V04

オンラインガウス過程回帰によるリチウムイオン電池の健全性評価

○汪継偉[1]，鄧忠偉[2]，于涛[1]，吉田暁弘[1]，徐立軍[3]，車云弘[2]，官国清[1]，阿布里提[1*]
（弘前大学[1]，重慶大学[2]，新疆工程学院[3]）

Lithium-ion battery health status estimation based on online feature extraction with Gaussian process regression

Jiwei Wang[1]，Zhongwei Deng[2], Tao Yu[1]，Akihiro Yoshida[1]，Lijun Xu[3]，Yunhong Che[2]，
Guoqing Guan[1]，Abuliti Abudula[1*](Hirosaki Univ.,[1] Chongqing Univ.,[2] Xinjiang Inst of Eng.,[3])

1. Introduction

Nowadays, lithium-ion batteries have been widely used in various electronics, vehicles and micro-rids. However, with the increase in the service cycle, the battery performance always gradually declines. Battery state of health (SOH), which can help to achieve timely maintenance for the prevention of safety incidents of battery systems, is a key indicator for the application of batteries. Because of the difficulty of direct online estimation of SOH for the capacity regeneration, in this work, a battery health estimation method based on feature extraction and Gaussian process regression (GPR) is proposed. The characteristics of battery aging data are extracted from the constant current charging process by using different methods and then, the Pearson correlation coefficient method is used to analyze the correlation between the extracted features and the battery capacity. Meanwhile, the extracted features are used as the inputs of the GPR model for the regression model training. In addition, one public battery aging data set from NASA is applied to verify the effectiveness of this method.

2．Methodology

(1) Experimental data analysis: Based on the NASA lithium-ion battery aging data set (5#, 6#, 7#)[1], it is found that the change of the charging voltage curve in different cycles can reflect the battery aging process (Fig.1).Specifically, the charging curve gradually shifts to the left and its slope gradually increases. As such, three groups of features are extracted: HI1, the slope of the constant current charging curve at the end; where the internal resistance of the battery gradually increases with the aging of the battery and thus, HI1 is proportional to the internal resistance when the sampling is performed at the same time; HI2, the voltage difference during equal time; in which the internal resistance of the battery increases and the capacity decreases after the aging, leading to an increase in the voltage increase at the same time interval. HI3, the power difference at equal voltage intervals; which is negatively correlated with the degree of battery aging. (2) Pearson correlation coefficient analysis: the Pearson correlation coefficient analysis method can be used to screen out data sets with high correlation characteristics for the selection of health factors in determining the performance of estimation. Herein, all calculated feature coefficients are very close to 1, indicating that the extracted features have a high correlation with the capacity. Therefore, these HIs can be used as the input data of the battery SOH estimation model(Fig.2). (3) Prediction process: The GPR model has probabilistic prediction capabilities, and its properties are completely determined by the mean function and the covariance function. Herein, the maximum likelihood estimation of the marginal probability is used to obtain the optimal hyperparameters, and the prior distribution is constructed through the training data and the test data. Meanwhile, the posterior distribution is obtained based on the Bayesian theory. As such, the battery SOH estimation result is finally obtained.

3. Results and discussion

The SOH estimation results are verified and evaluated based on the NASA data set in this work. Herein, the first 150 cycles of 5# data are used to train the regression model, and the remaining data are used to evaluate the trained model. As shown in Fig. 3, the SOH estimation of 5# is satisfactory with the overall MAE of 0.69% and RMSE of 0.98%. Meanwhile, the GPR regression model trained by all data of 5# is used to estimate the SOH for 6# and 7#. Experiments results show that the errors of the first 40 cycles of 6# gradually decreases, but the overall MAE and RMSE of 6# SOH estimated are 3.35% and 4.15%, respectively. As for the estimation of 7#, the errors of the first 100 cycles are small, but gradually increases after the 100th cycle. The error MAEs of the two batteries are both less than 4%, and the RMSEs are less than 5%. Therefor, the method proposed in this work should be satisfactory in accuracy and reliability.

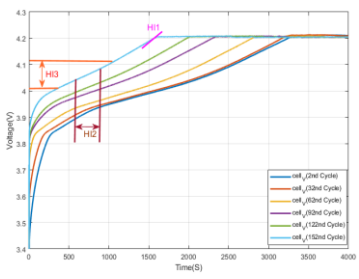


Fig.1. Different cycle charging voltage curves (5#).

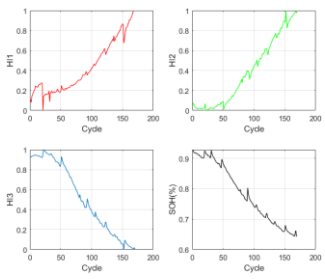


Fig.2. Relationship between characteristics and circulation (5#)

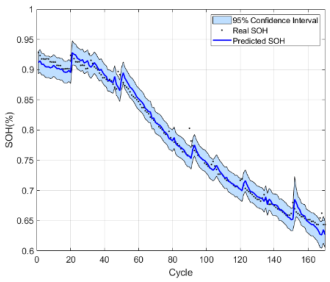


Fig.3. SOH estimation results (5#).

[1] https://ti.arc.nasa.gov/tech/dash/groups/pcoe/prognostic-data-repository/

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3V05

Pt/C を有する膜電極接合体における CO_2 から CO 生成する反応の速度論的解析

○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 a membrane electrode assembly
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 を主とする地球温暖化が問題視されている．そこで，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 を有する膜電極接合体(MEA)を用いて CO_2 を CH_4 に変換する方法を開発し，CO_2→CH_4 生成効率が供給 CO_2 濃度に依存するなどの生成効率向上のための技術を見出した[1]．一方で，課題として反応機構の解明は未だ不十分であり，特に反応中間体である吸着 CO (CO_{ads})の生成機構を実験的に検討した例は少ない．この反応機構を理解することは今後の触媒開発のために非常に重要である．そこで，本発表では CO_2 から CO_{ads} への反応機構の知見を得ることを目的とし，当反応の速度論的解析を行った．

2．実験

対極，作用極としてナフィオン溶液を使用している 46.2 wt% Pt/C を塗布したカーボンペーパーを用いた．プロトン交換膜として Nafion 膜を対極および作用極を挟み込んで MEA とし，単セルに組み込んだ．単セル温度を 50℃に設定し，対極に加湿 H_2，作用極に加湿した Ar/CO_2 混合ガス(CO_2 濃度: 5, 100 vol.%)を 50 mL min^{-1} で供給し，電気化学測定を行った．卑側掃引時 0.275 V vs. RHE で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．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．全ての電位は用いた可逆水素電極(RHE)に対して示した．

3．結果および考察

Fig. 1 に CO_2 濃度 5 vol.%下において 0.275 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る．当ピーク面積は保持時間の増加に伴って増大する傾向を示し，7200 s 程度でほぼ飽和した．先行研究にて，in-situ IR 分析により，CO_{ads} には直線的に吸着した Linear CO (CO_L)と，CO と Pt が 2 つの結合で吸着した Bridge CO (CO_B)が存在[2]し，CO_{ads} 再酸化ボルタモグラムにて観測されるピークのうち卑側が CO_L，貴側が CO_B と報告されている[1]．そのため，この観測された CO_{ads} 再酸化ピークに対して Origin 8.5 (OriginLab)ソフトウェアを用いてピーク分離を行った．また，CO_L が CH_4 生成の反応種である[1]ことから，CO_L 再酸化反応のファラデー電荷量(Q_{COL})を算出した後，微分法により反応速度定数を求め，Marcos らが考案した CO_2 還元反応吸着体の速度論モデル[3]をもとにフィッティングを行うことで CO_L 生成に必要な Pt 原子数 n を算出した．その結果を Fig. 2 に示す．CO_2 濃度 5 vol.%下ではフィッティング結果は n = 3 でほぼ重なった．一方で，CO_2 濃度 100 vol.%下で同様の解析を行ったところ，フィッティング結果は n = 1 であった．以上から，CO_L 生成に必要な Pt 原子は CO_2 濃度 5 vol.%と 100 vol.%でそれぞれ 3 個と 1 個であることが分かった。この差は，供給する CO_2 量の差によって Pt 表面に存在する H_{ads} の量が変わり，CO_L 生成の前駆体である $CO_{2,ads}$[4]の配向性が変わるためと考察している．

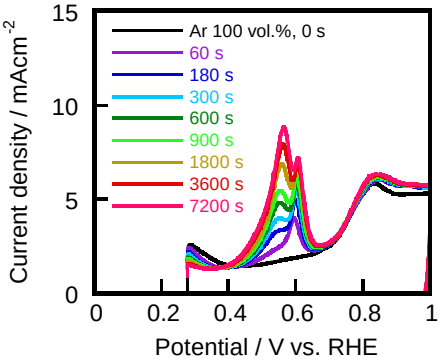


Fig. 1 Linear sweep voltammograms after potential holding for various seconds at 0.275 V vs. RHE under 5 vol.% CO_2 (sweep rate: 10 mV/s).

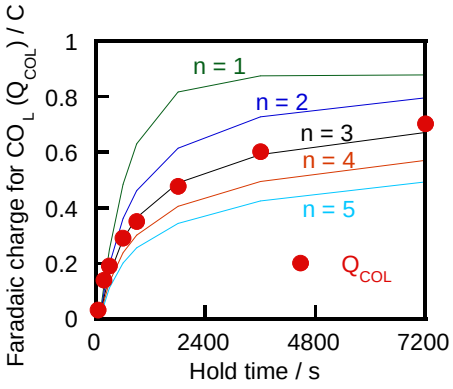


Fig. 2 Fitting results of CO_L based on the kinetic model[3] (CO_2 = 5 vol.%).

(1) M. Umeda et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 1119 (2020).
(2) B. Beden et al., *J. Electroanal. Chem.*, **139,** 203 (1982).
(3) M.L. Marcos et al., *J. Electroanal. Chem.*, **281**, 257 (1990).
(4) M. Umeda et al., *New J. Chem.*, **43**, 13717 (2019)

謝辞：本研究は JSPS 科研費 基盤(A) 20H00282 の助成を受けたものである．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3V06

シリコン上への置換析出反応を利用した都市鉱山からの金回収 ー電極電位測定によるプロセスモニタリングー

○岩井優奈，髙島憂美，松本 歩，八重真治（兵庫県立大）

Gold recovery from urban mines using displacement deposition on silicon
ーProcess monitoring with electrode potential measurementー
Yuna Iwai, Yumi Takashima, Ayumu Matsumoto, and Shinji Yae (Univ. of Hyogo)

1．目的

金や銀などの貴金属は，優れた装飾性や導電性といった特徴をもち，宝飾品やエレクトロニクスなど，幅広い分野で使用されている．一方で，資源枯渇や資源偏在といったリスクがあるため，使用済み電子機器などの廃棄物である都市鉱山からの回収が必要とされている．我々はこれまでに，シリコン(Si)上への無電解置換析出反応を利用することで， 金属塩を含む塩基性溶液からの貴金属回収に成功している[1,2,3]．本研究では，Si粉末を用いた貴金属回収技術を実際の回収プロセスに適用することを目的として，金塩を含む浸出液からの金回収について，反応中の金の電極電位測定を行った．

2．実験

浸出液として，塩基性のチオ硫酸アンモニウム系溶液を用いた[4]．1 M (M : mol dm^{-3})チオ硫酸アンモニウム，1 mM硫酸銅(II)，2 Mアンモニア，0.4 M硫酸アンモニウムを含む浸出液に1 mM亜硫酸金(I)ナトリウムを加えた水溶液を模擬浸出液とした．この溶液にSi粉末を0.2 M相当添加し，液温298 Kで撹拌(200 rpm)した．金の回収率は，ICP-AESにより測定した溶液中の濃度変化から算出した．また，被回収液中に金線を浸漬し，銀-塩化銀(Ag/AgCl)電極に対する金の電極電位を測定した．

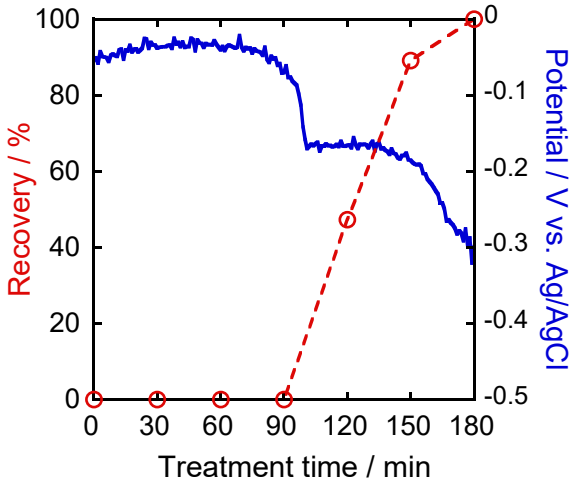


Fig. 1 Recovery of Au from thiosulfate leaching solution and potential of Au in thiosulfate leaching solution with Si powder.

3．結果および考察

Fig. 1に処理時間に対する金の回収率の変化および金の電極電位の変化を示す．180分の処理を行うことで，99.99%の金が回収された．また，金回収の始点と終点付近で金の電極電位が卑にシフトした．これらの結果から，Si粉末を用いる浸出液からの高収率な金回収と，浸出液中の金の電極電位測定による回収プロセスのモニタリングが期待できる．

浸出液中では，Si上への金の無電解置換析出反応と析出した金の溶解反応の両方が起こっており，析出速度が溶解速度を上回った際に金が回収され始めると考えられる．チオ硫酸アンモニウム系浸出液では，酸化助剤である銅(II)イオンが還元される($Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$)ことで，金が溶解する($Au \rightarrow Au^+ + e^-$)．本実験では，浸出液中の銅(II)イオン濃度が充分に減少することで金の電極電位が卑にシフトするとともに，金の溶解速度が低下して金の回収が始まり，回収の進行によって金イオン濃度が低下することでさらに金の電位が卑にシフトしたと考えられる．

(1) 福田健二，福室直樹，八重真治，表面技術, **66**, 91-93 (2015).
(2) 福田健二，有田翔太郎，津田多公也，松本 歩，八重真治，表面技術, **69**, 203-205 (2018).
(3) 八重真治，特許第5945429, 6553596, 6573603.
(4) 劉克俊，柴山敦，鈴木徹, Wan-tai Yen，藤田豊久，資源と素材, **117**, 221-225 (2001) .

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

セッション7（一般講演）

座長:宮崎 晃平(京都大学)

2021年3月24日(水) 15:15 ～ 15:45 一般学術 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：大会学術企画委員会

[3V07(一般講演)] カーボン担持ジルコニア触媒の合成とその酸性電解質中での酸素還元能の評価

○芹澤 康平[1]、永井 崇昭[2]、池上 芳[2]、門田 隆二[2]、大城 善郎[3]、光島 重徳[2,4]、石原 顕光[2]、黒田 義之[2,4] （1. 横浜国立大学理工学部、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院、3. 熊本県産業技術センター、4. 横浜国立大学工学研究院）

15:15 ～ 15:30

[3V08(一般講演)] 酸化チタンナノシートを用いた粉末電極触媒の調製と酸性電解質中での酸素還元能

○中島 督晴[1]、石原 顕光[2]、光島 重徳[1,2]、黒田 義之[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）

15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

3V07

カーボン担持ジルコニア触媒の合成とその酸性電解質中での酸素還元能の評価

○芹澤 康平[1], 永井 崇昭[2], 池上 芳[2], 門田 隆二[2], 大城 善郎[3], 光島 重徳[2,4], 石原 顕光[2], 黒田 義之[2,4]
(1. 横浜国立大学理工学部、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院、3. 熊本県産業技術センター、4. 横浜国立大学工学研究院)

Synthesis of carbon-supported zirconia catalysts and evaluation of oxygen reduction capacity in acidic electrolytes
Kohei Serizawa,[1] Takaaki Nagai,[2] Kahoru Ikegami[2], Ryuji Monden[2], Yoshiro Ohgi[3], Shigenori Mitsushima[2,4], Akimitsu Ishihara[2] and Yoshiyuki Kuroda[2,4] ([1]Fac. of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ., [2]Inst. of Adv. Sci., Yokohama Natl. Univ., [3]Kumamoto Ind. Res. Inst., [4]Grad. School of Eng., Yokohama Natl. Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)では酸素還元(ORR)触媒に Pt が多量に使用され、安定性、コストに問題がある。酸性条件下で安定な 4・5 族金属酸化物触媒を ORR 触媒として利用できれば Pt 代替触媒として有望である。しかし、金属酸化物触媒は白金より安価で資源量も豊富だが導電性が低い。ZrO_x 系触媒はこれまでカーボンナノチューブを使用した触媒の研究から ORR 活性は酸素空孔や触媒有効表面積に依存することが明らかとなっている[1]。本研究では液相合成法により炭素担体に ZrO_x を担持し、構造と ORR 能の関係を検討した。

２．実験

$Zr(OBu)_4$ を溶かしたトルエンに酸化グラフェン(GO)および N ドープカーボンナノチューブ(N-CNT)を分散させ(N-CNT を添加する際は *N*-メチルピロリドン添加)、ゾルゲル法により触媒前駆体を調製した。更に得られた固体を N_2、Ar、または 4%H_2/Ar 気流下（100 mL min^{-1}）で還元熱処理（1000 °C, 1 h）した[2]。粉末触媒を 1-ヘキサノール, 5 wt% Nafion®溶液の混合溶媒に分散させ、グラッシーカーボン(GC)電極に滴下して乾燥させ、GC 電極を作成した。滴下前後の GC 電極の重量差から触媒担持量を算出した。GC 電極を作用極、GC 板を対極、可逆水素電極（RHE）を参照極とし、電解質に 0.5 M H_2SO_4 を用いた電気化学セルで次の測定を行った。窒素雰囲気において前処理 CV(0.05-1.20 V, 150 mV s^{-1})を 600 サイクル行った後に全体の CV(0.05–1.20 V, 50 mV s^{-1})を 3 サイクルとって二重層容量を測定した。次に、ORR 電流 i_{ORR} を測定するために N_2 及び O_2 中で SSV(0.05–1.20 V, 5 mV s^{-1})を全体で 3 サイクルずつとってその電流値の差分(i_{N2}- i_{O2})から i_{ORR} を算出した。

３．結果および考察

SEM より、N-CNT と GO を用いた試料では、GO シートの積層が乱れ、N-CNT が GO シートと複合化されていた。還元後の試料において、ZrO_x ナノ粒子が GO シートの表面に均一に分散している様子が観察された。XRD より、還元前の試料については正方晶 ZrO_2 が主であったが、還元後の試料では立方晶や単斜晶に帰属可能なピークも観測された。Fig. 1 に各試料の ZrO_x 重量規格での i_{ORR} の測定結果を示す。ここで、ZrO_x 重量は TG-DTA において 1000℃での残存重量を全て ZrO_x 由来として算出した。N-CNT を添加した試料は添加していない試料に比べて ORR 開始電位が 0.19 V 向上した。これは N-CNT による担体中での導電性の向上や表面積の増加によると考えられる。また、N-CNT の有無によらず、還元処理により ORR 電流の増大が見られた。ZrO_2 を還元することで酸素空孔が生じ、触媒自体の活性が向上した可能性がある。

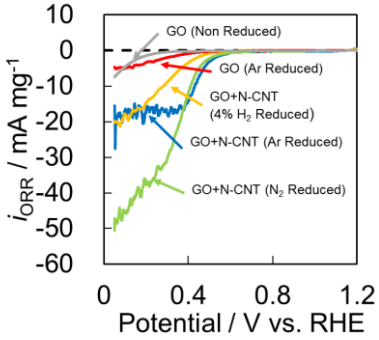


Fig. 1. Polarization curves of ZrO_x on various supports.

以上より、GO は ZrO_x ナノ粒子を高分散させるための担体として有用であるが、N-CNT を添加するといった方法により導電性や表面積を改善する必要があることが分かった。

本研究の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合研究開発機構(NEDO)(JPNP20003)の委託により実施された。ここに謝意を示す。

(1) A. Ishihara, T. Nagai, K. Ukita, M. Arao, M. Matsumoto, L. Yu, T. Nakamura, O. Sekizawa, Y. Takagi, K. Matsuzawa, T. W. Napporn, S. Mitsushima, T. Uruga, T. Yokoyama, Y. Iwasawa, H. Imai, and K. Ota, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 18150-18159 (2019).
(2) S. Takenaka, S. Miyake, S. Uwai, H. Matsune, and M. Kishida, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 12445-12454 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3V08

酸化チタンナノシートを用いた粉末電極触媒の調製と酸性電解質中での酸素還元能

○中島督晴[1]，石原顕光[2]，光島重徳[1,2]，黒田義之[1,2]
（横浜国大理工学府[1]，横浜国大先端科学高等研究院[2]）

Preparation and Oxygen Reduction Activity in an Acidic Electrolyte of Powdery Electrode Catalyst Using Titanate Nanosheets

Yoshiharu Nakashima,[1] Akimitsu Ishihara,[2] Shigenori Mitsushima[1,2] and Yoshiyuki Kuroda[1,2] (Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.,[1] Inst. Adv. Sci, Yokohama Natl. Univ.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）の本格的普及のために、カソードでの白金の使用量削減が急務である。PEFCの強酸性条件で用いるためには、安定な4、5族酸化物が有望であるが、これらの酸化物は導電率が低く、導電担体との複合化が課題である[1]。チタン酸ナノシート（TNS）は厚さ0.7 nmの非常に薄い酸化物ナノシートであり、カーボン担体に担持した際、担体から活性表面へのトンネル電子移動が期待される。我々はこれまでにNbドーピング（NbTNS）によりTNSの酸素還元反応（ORR）活性が向上することを報告した[2]。しかし、NbTNS分散液をカーボンナノチューブ（CNT）分散液と混合、ろ過する単純な方法であり、担持状態の制御は困難である。本研究では静電吸着法によりNbTNSをCNT上に均一担持し、ORR活性を評価した。

２．実験

TNSの既報[3]を参考にNb源としてニオブエトキシドを用いてNbTNS合成し、分散液を得た。次に、CNT（FloTube9110）を濃硫酸と濃硝酸の混合液中で酸化し、表面に陰イオン性官能基を形成させた。このCNTを純水に分散させ、ポリカチオン（PDDA）溶液を滴下し、表面電荷を正に反転させた（CNT-PDDA）。その後、NbTNS分散液と混合し、NbTNSを吸着させた（CNT-NbTNS）。また、これを4% H_2/Ar中で400–800 °Cにて10分間加熱し、還元処理を行った（CNT-NbTNS-Red）。得られた粉末触媒はGC rod上に担持し作用極とした。電気化学測定は、三電極式ガラスセルを用いて30 °C、0.1 M硫酸中で行った。参照極はRHE、対極にはGC板を用いた。窒素及び酸素雰囲気下でCVを0.2–1.2 V vs. RHE、5 mV/sで4サイクル行い、窒素及び酸素中の電流値の差からORRの電流値 i_{ORR} を算出した。

３．結果および考察

TEMより、NbTNSの面内サイズは約20 nmと既報[3]と一致した。CNT-NbTNSではCNT上にNbTNSが明瞭に観察されなかったが、熱処理後は8 nm程度の高分散したナノ粒子を観察した。これは1枚のNbTNSがルチル TiO_x に転移したとすると仮定すると説明することができる。従って、静電吸着によりNbTNSを単一層でCNT上に高分散できたと考えられる。

Fig.1にORR分極曲線を示す。CNT-NbTNSのTNS質量基準の i_{ORR} は、以前報告したNbTNSの i_{ORR}[2]より向上した。いずれもCNTを担体とし、NbTNS担持量はほぼ同じであったため、静電吸着によるNbTNSの高分散が活性向上の要因と考えられる。また、800 °Cで還元したCNT-NbTNS-Redでは i_{ORR} が向上した。Fig.2に熱処理温度と i_{ORR} の関係を示す。600 °C以下加熱ではレピドクロサイト構造、800 °Cではアナターゼ、ルチルが主相であり、活性と相転移に対応が見られた。相転移により表面積は低下するが、活性点となり得る Ti^{3+} を形成したためと考えられる。

以上、静電吸着法によりNbTNSをCNT上に高分散させ、還元熱処理によりORR活性が向上した。本手法は均一な酸化物ORR触媒の調製法に利用できると期待される。

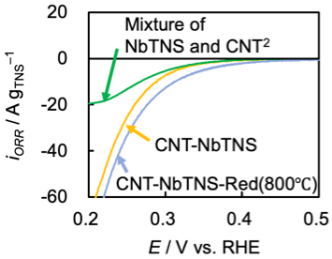


Fig.1 Polarization curves of the samples for ORR.

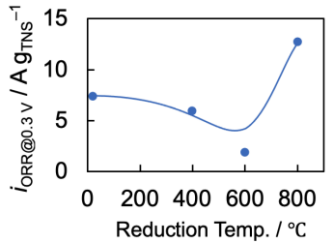


Fig.2 $i_{ORR@0.3V}$ of CNT-NbTNS-Red as a function of the reduction temperature.

謝辞　本研究の一部は科研費の支援及び国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合研究開発機構（NEDO）の委託による。ここに謝意を示す。

1. T. Hayashi, A. Ishihara, T. Nagai, M. Arao, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, *Electrochim. Acta*, **209**, 1–6 (2016).
2. Y. Nakashima, A. Ishihara, S. Mitsushima, Y. Kuroda, *ECS 236th meeting*, Z01-2346 (2019).
3. E. L. Tae, K. E. Lee, J. S. Jeong, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6534–6543 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【材料・デバイス：1表示材料・素子、2蛍光体材料、3その他の材料】

セッション1（一般講演）

座長:松田 翔風(長岡技術科学大学)

2021年3月24日(水) 15:45 〜 16:00 一般学術 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：大会学術企画委員会

[3V09(一般講演)] Photochemical conversion of ethanolamine/Zn^{2+} complex gel under vacuum ultraviolet irradiation associated with color tunable photoluminescence

○孫 麗娜[1]、宇田 恭太[2]、吉田 司[2]、硯里 善幸[1] （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. 山形大学大学院）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

3V09

亜鉛エタノールアミン錯体の VUV 光ゲルコンバージョンによる多色発光性薄膜の作製

○孫　麗娜(R)[1]，宇田　恭太[2]，吉田　司[2]，硯里　善幸[1]（山大 INOEL[1]，山大工[2]）
Photochemical Conversion of Ethanolamine/Zn^{2+} Complex Gel under Vacuum Ultraviolet Irradiation Associated with Color Tunable Photoluminescence
Lina Sun,[1] Kyota Uda,[2] Tsukasa Yoshida,[2] and Yoshiyuki Suzuri[1] (INOEL,[1] Faculty of Eng.,[2] Yamagata Univ.)

1．Introduction

We have recently developed photochemical dry gel conversion of metalorganic precursors into highly compact and transparent ZnO thin films by employing vacuum ultraviolet (VUV) irradiation (λ= 172 nm, E_{ph} = 7.2 eV) [1]. Coatings made from such method were composed of extremely small ZnO NCs with about 4 nm size (Fig. 1), for which quantum size effect could certainly be expected. Indeed, we have discovered rather strong and stable PL from the VUV processed ZnO NCs. Color tuning from violet to bluish-green range was made possible simply by controlling VUV irradiation time. Since they are already in forms of thin films, the process may directly be applied to fabrication of thin film optoelectronic devices.

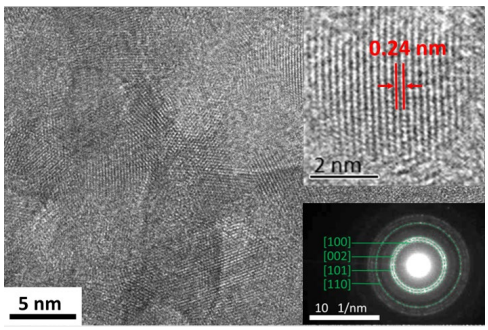


Fig. 1 HRTEM images and SAED pattern of the sample prepared by VUV irradiation for 1 min. The lattice fringe corresponding to the spacing of (101) planes and the diffraction rings are of Wurtzite ZnO.

2．Experimental Section

The coating solution was prepared by dissolving zinc acetate anhydrous (ZA) and monoethanolamine (MEA) in a dry 2-methoxy ethanol (MOE). After the spin coating, the wet films were irradiated with a VUV light for a controlled period between 1 and 20 min. The obtained thin films were characterized by means of High resolution transmission electron microscope (HRTEM), UV-vis absorption (Abs), photoluminescence (PL) and PL excitation (PLE).

3．Results and Discussion

Thus obtained ZnO films show unique absorption peak at 292 nm (4.25 eV) and strong tunable photoluminescence in the range of 389-486 nm at their peak when expose to UV light, from violet, blue to bluish-green upon increasing time of VUV irradiation (Fig. 2). Clearly blue-shifted absorption peaks of the VUV treated samples are indicative of quantum-confinement effect, as contrasted to the broad character of the annealed film, which originates from band structure of bulky ZnO. The extension of VUV time only results in increase of absorbance, with no change of the peak wavelength, indicating population increase but no crystal growth by Ostwald ripening during the VUV irradiation. Therefore, the color change of the emitted light should be associated with the change of defect state distribution, rather than the size effect. PLE spectra showed a peak either at 325 or 370 nm, clearly unmatched with the absorption, indicating no contribution of photoexcitation of the ZnO NC core to the observed PL.

In this work, we examined luminescent properties of such ZnO coatings with the main interest to identify the origin of PL by systematic characterization of the films, and also combined with those of the precursor Zn-monoethanolamine (MEA) complex. The result has confirmed no size effect of ZnO for the color tuning, but most likely the charge transfer (CT) absorption / emission from Zn-MEA surface complex.

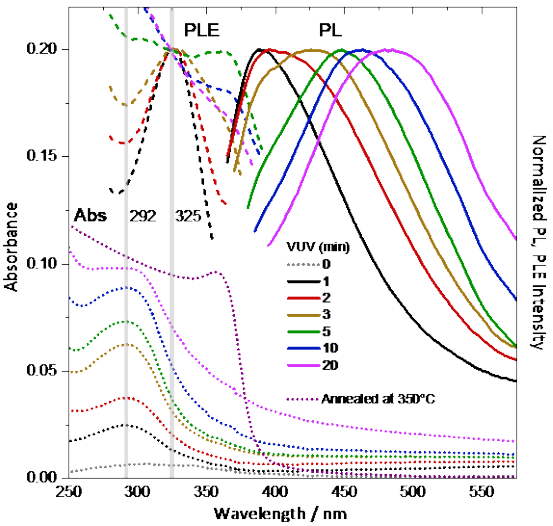


Fig. 2 Abs (dotted line), PL (solid line) and PLE (dashed line) spectra of the film samples. VUV irradiation time was varied, or annealed at 350ºC under air. The excitation wavelength (λ_{ex}) for the PL of the films was 325 nm, whereas the monitoring wavelength for the PLE (λ_{em}) was chosen for the peak wavelength of the PL spectra.

(1) L. Sun, Y. Kurosawa, T. Yoshida, and Y. Suzuri, *J. Electrochem. Soc.* **166**(9), 3176 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

セッション2（学生講演）

座長:松田 翔風(長岡技術科学大学)

2021年3月24日(水) 16:00 〜 16:15 一般学術 (オンライン)

Zoomはこちら

主催：大会学術企画委員会

[3V10(学生講演)] Synthesis of high-entropy oxide LiMO$_2$ epitaxial thin films (M = 1/6Cr, 1/6Mn, 1/6Fe, 1/6Co, 1/6Ni, and 1/6Cu)

○王 凱東[1]、西尾 和記[1]、堀場 弘司[2]、北村 未歩[2]、枝村 紅依[1]、今関 大輔[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1,3]、組頭　広志[4,2]、一杉 太郎[1]（1. 東京工業大学、2. 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設、3. 科学技術振興機構　さきがけ、4. 東北大学）

16:00 〜　16:15

©公益社団法人 電気化学会

3V10

Synthesis of high-entropy oxide LiMO_2 epitaxial thin films (M = 1/6Cr, 1/6Mn, 1/6Fe, 1/6Co, 1/6Ni, and 1/6Cu)

○Kaidong Wang (D2, wang.k.ae@m.titech.ac.jp),[1] Kazunori Nishio, [1] Koji Horiba, [2] Miho Kitamura, [2] Kurei Edamura, [1] Daisuke Imazeki, [1] Ryo Nakayama,[1] Ryota Shimizu,[1,3] Hiroshi Kumigashira,[2,4] and Taro Hitosugi[1]
(Tokyo Tech,[1] PF-KEK,[2] JST-PRESTO,[3] Tohoku Uni.[4])

1. Introduction

In recent years, the synthesis of high-entropy oxide (HEO) materials has been received much attention. The interaction among a variety of metal cations in HEOs gives rise to unexpected superior performances, especially in the field of energy storage devices [1]. Currently, a variety of HEOs have been developed for HEOs in bulk systems. However, the synthesis of HEO epitaxial thin films is still in the early stages of research [2,3]. In addition, while a variety of crystal structures of HEOs in the cubic system such as rock salt [1], fluorite [4], and perovskite [5], have been reported, HEOs with layered structure have been paid little attention yet. Accordingly, in this study, we focused on the synthesis of HEO epitaxial thin films with a layered rock-salt structure, LiMO_2, which contains a variety of transition metals M: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu, in equiatomic ratios. In addition, we investigated battery performances by fabricating thin-film type all-solid-state Li batteries using the HEO epitaxial thin films as cathode.

2. Experiments

HEO epitaxial thin films were synthesized on an Al_2O_3 (0001) single crystal substrate using a pulsed laser deposition (PLD) technique. A KrF excimer laser (wavelength: 248 nm, pulse duration: ~20 ns, repetition frequency: 5 Hz, spot size: 0.019 cm^2 and fluence: 1.05 J/cm^2) was used to ablate a polycrystalline target of $Li_{1.2}Cr_{1/6}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Co_{1/6}Ni_{1/6}Cu_{1/6}O_x$. The substrate temperature (T_s) during the thin film growth was varied in the range of 500–800°C. An oxygen pressure was set as 1 × 10^{-3} Torr for the thin film growths. X-ray diffraction (XRD) measurement was performed to investigate the crystal structure and orientation for the synthesized HEO thin films.

3. Results

Figure 1 shows the out-of-plane XRD patterns of the HEO thin films grown at a variety of T_s. Diffraction peaks are indexed as the layered rock-salt structure. The XRD patterns of all the HEO thin films exhibited 003 and 006 reflections, indicating (001) orientation for HEO thin films. On the other hand, these 003 and 006 reflections showed different peak intensities among the samples. Figure 2 shows the intensity ratios of 003 and 006, I_{003}/I_{006}, which is a measure of the crystallinity of a layered rock-salt structure [6,7]. The HEO thin film grown at 600 °C exhibited the highest value of I_{003}/I_{006}, indicating the best quality of the (001)-oriented thin films. In conclusion, we succeeded in the synthesis of the $LiCr_{1/6}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Co_{1/6}Ni_{1/6}Cu_{1/6}O_2$ (001) epitaxial thin film. We will report on the detailed characterization of the thin films and the battery operation.

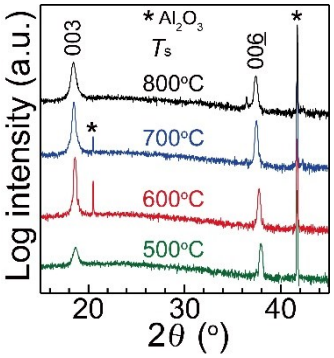


Figure 1. Out-of-plane XRD patterns of thin films grown at a variety of substrate temperatures (T_s).

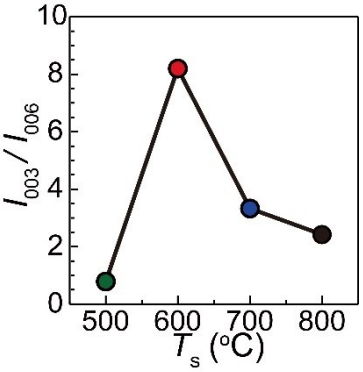


Figure 2. X-ray diffraction intensity ratios of I_{003}/I_{006} for the thin films.

(1) A. Sarkar *et al.*, *Nat. Commun.* **9**, 3400 (2018)
(2) Y. Sharma *et al.*, *Phys. Rev. Mat.* **2**, 060404 (2018)
(3) K. P. Ranjan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 071601(2020)
(4) J. Gild *et al.*, *J. Eur. Ceram.* **5**, 30211 (2018)
(5) S. Jiang *et al.*, *Scripta Mater.* **142**, 116 (2018)
(6) K. Nishio, and T. Hitosugi *et al.*, *J. Power Sources.* **416**, 56 (2019)
(7) K. Nishio, and T. Hitosugi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 053901 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan